

## **Abschlußbericht 2007**

zum SMWK-geförderten Verbundprojekt

### **Aluminiumwerkstoffe mit nachhaltiger ultrahydrophober Oberflächengestaltung**

zwischen der

**Technischen Universität Dresden, Institut für Werkstoffwissenschaft (IfWW)**

und dem

**Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (IPF)**

Projektnummer: 4212/04-04/1 (IfWW), 4212/04-04/2 (IPF)

Zeitraum: 01.06.2004 bis 31.12.2006

Berichtszeitraum: 01.06.2004 bis 31.12.2006

Projektleitung: Prof. Dr. Hartmut Worch (IfWW),  
Dr. Frank Simon (IPF)

Projektbearbeitung: Dr. Christa Blank, Dr. Michael Thieme (IfWW),  
Dr. Susanne Höhne, Dr. Ralf Frenzel (IPF)

Dresden, 31.01.2007

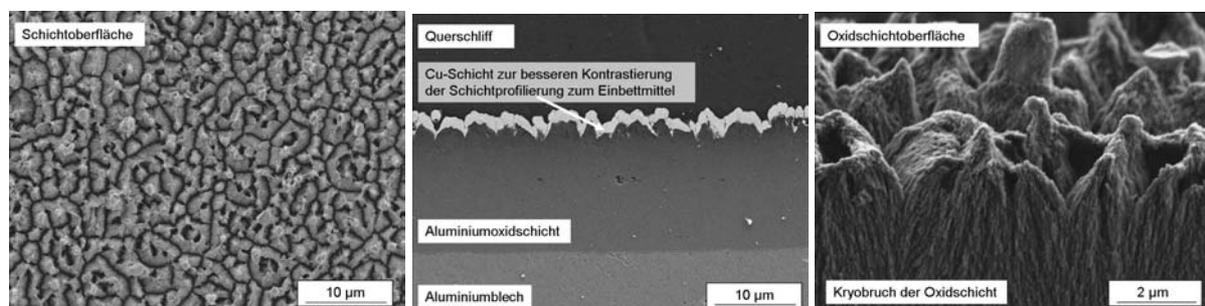
# Aluminiumwerkstoffe mit nachhaltiger ultrahydrophober Oberflächengestaltung

Ziel des Projektes war die Erzeugung langzeitstabiler ultrahydrophober Oberflächen auf Aluminiumwerkstoffsubstraten. *Teilvorhaben 1* beschäftigte sich zu diesem Zweck mit der auf die Erfordernisse der Ultrahydrophobie abgestimmten Profilierung der Oberflächen und der elektrochemisch gestützten Immobilisierung von Chitosan. Chitosan als hochmolekulares Polymer (Poly[ $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-anhydro-2-Amino-2-deoxy-D-glucopyranose) soll zum einen eine mechanische Stabilisierung der oxidischen Schicht im Sinne eines anorganisch-organischen *Composites* bewirken und zum anderen über die Amino-Seitengruppen als reaktives *Interface* für weitere chemische Modifizierungen im *Teilvorhaben 2* dienen. Dazu wurden polymer-analoge Reaktionen entwickelt, die eine chemische Hydrophobierung und weitere mechanische Stabilisierung der chitosanmodifizierten Aluminiumoxidoberflächen bewirkten.

## 1 Probenbehandlung

### 1.1 Profilierung der Metalloberfläche

Die für die Hydrophobie notwendige Oberflächenprofilierung der untersuchten Al Mg1-Bleche wurde vorwiegend durch anodische Oxidation erzeugt. Der größte Teil der Proben wurde in einem schwefelsauren Elektrolyten (AnoxS) unter intensivierten Bedingungen (erhöhte Temperatur und Stromdichte) anodisiert. Abbildung 1a zeigt die Schichtoberfläche, Abbildung 1b einen polierten Querschliff der etwa 10  $\mu\text{m}$  dicken Oxidschicht und Abbildung 1c einen Kryobruchquerschnitt mit der typischen doppelten gebirgsartigen Mikroprofilierung (Grate und Täler mit Abständen von 2  $\mu\text{m}$  und Tiefen von 2  $\mu\text{m}$  sowie einer Feinstrukturierung in einem Bereich von 30 nm).



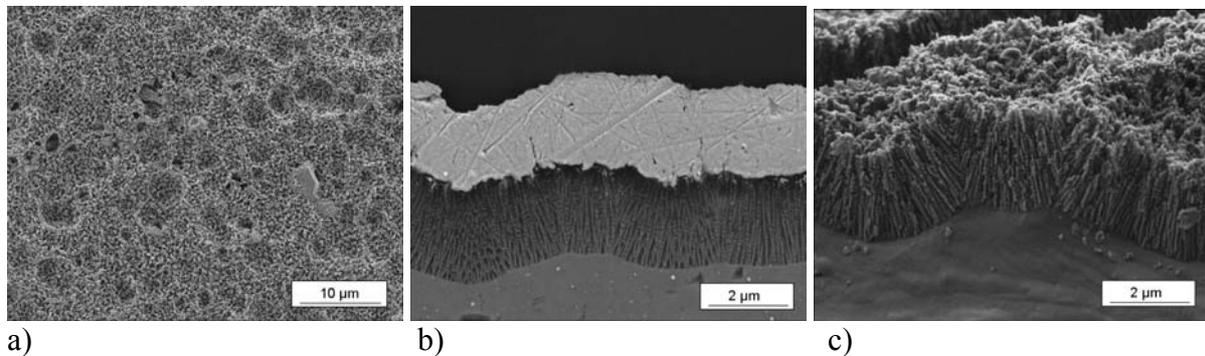
a)

b)

c)

**Abbildung 1:** Schichtoberfläche der in Schwefelsäure (AnoxS) anodisierten Proben (a), Oxidschicht im polierten Querschliff (b) und im Bruchquerschnitt nach Kryobruch (c).

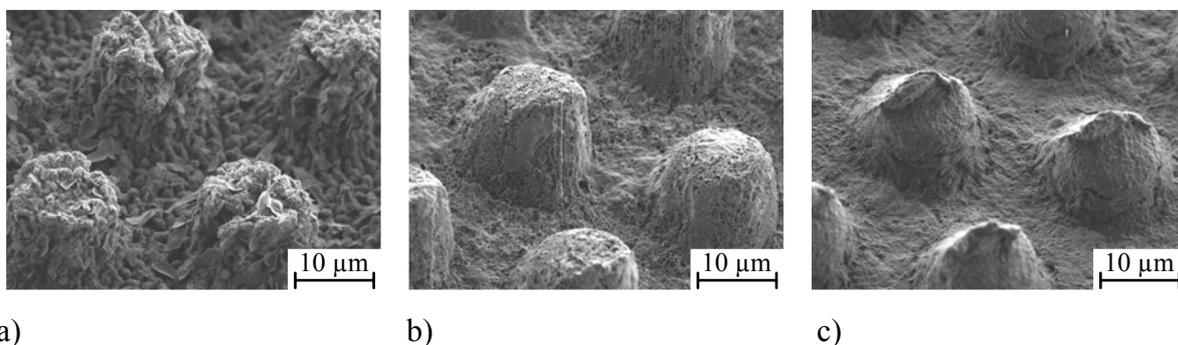
Einige Bleche wurden von der Nehlsen-BWB Flugzeug-Galvanik Dresden GmbH & Co. KG in Phosphorsäure (AnoxP) anodisiert (Abbildung 2). Dabei entstanden dünnere Oxidschichten mit deutlich geringerem Mikroprofil [1] (Täler und Grate im 500 nm-Bereich und zusätzlich 30 nm Feinstrukturierung).



**Abbildung 2:** Oberflächenmikroprofil der Oxidschicht (a), im polierten Querschliff (b) und im Bruchquerschnitt (c) von in Phosphorsäure (AnoxP) anodisierten Proben.

Diese elektrochemisch erzeugten AnoxS- und AnoxP-Schichten sind sehr gleichmäßig und in hohem Maße reproduzierbar. Wie in [2] beschrieben, konnten beide Oberflächen ultrahydrophob ausgerüstet werden. Die angewandten Verfahren sind auch auf größere Blechformteile übertragbar.

Außerdem wurden bei 350 °C mikrogeprägte und nachfolgend z.T. korundgestrahlte Al Mg1-Bleche, die vom Fraunhofer-Institut für Werkzeugmaschinen und Umformtechnik, Chemnitz nach unseren Vorgaben gefertigt worden waren, chemisch und/oder elektrochemisch modifiziert bzw. weiter durch anodische Oxidation funktionalisiert, z.T. mit Chitosan beschichtet und schließlich mit TDPA (Tetradecanphosphonsäure) oder POMA (Poly(octadecen-*alt*-maleinsäureanhydrid)) chemisch hydrophobiert.



**Abbildung 3:** REM-Bilder mikrogeprägter Al Mg1-Bleche vor der Hydrophobierung: a) Mikroprägung + Anox-S; b) Mikroprägung + Anox-P + Chitosan katodisch abgeschieden; c) Mikroprägung + Chitosan katodisch abgeschieden.

Die Ergebnisse zu den mikrogeprägten Proben (Abstand und Höhe der Erhebungen ca. 23  $\mu\text{m}$ , Durchmesser der Erhebungen ca. 11  $\mu\text{m}$ ), wurden in [1] vorgestellt. Ultrahydrophobes Verhalten wurde bei den mikrogeprägten Blechen nur durch eine zusätzliche elektrochemisch erzeugte Oxidschicht erzielt.

Entsprechend des Arbeitsplanes wurden Oberflächenmorphologien in verschiedenen Größenordnungen (AnoxS: 2  $\mu\text{m}$  / 30 nm sowie AnoxP: 0,5  $\mu\text{m}$  / 30 nm, außerdem auch Mikroprägung und AnoxS: 11  $\mu\text{m}$  / 2 bzw. Mikroprägung und AnoxP: 0,5  $\mu\text{m}$  bzw. 30 nm) erzeugt. Damit waren die Voraussetzungen für den Einbau von Chitosanmakromolekülen gegeben.

## **1.2 Immobilisierung von Chitosan auf Al Mg1-Blechen**

Für die Abscheidung von Chitosanmakromolekülen und Chitosannanopartikeln wurden stromlose Methoden und Verfahren unter Stromfluss geprüft.

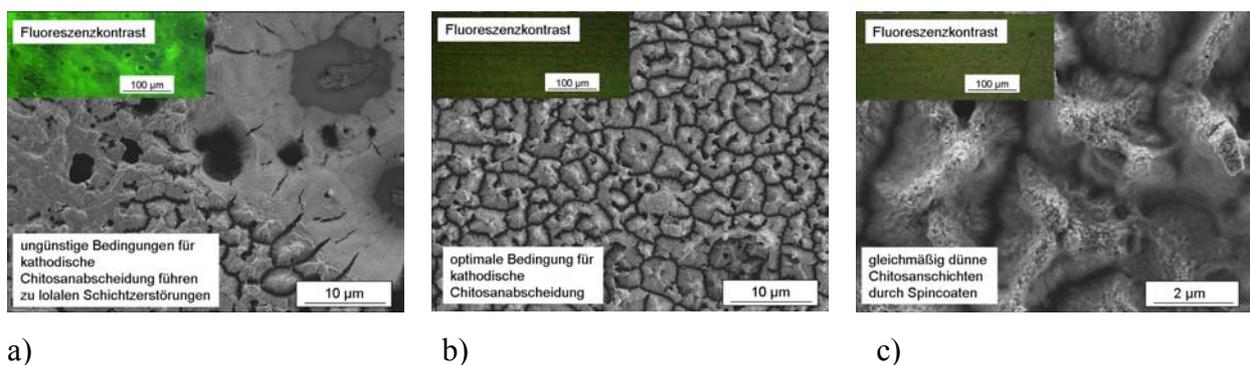
Für die stromlose Abscheidung sind die Ladungsverhältnisse von Substrat und gelöstem Chitosan entscheidend. Im pH-Bereich  $< 6$ , in dem Chitosan löslich ist und als Polykation ( $\text{R} - \text{NH}_3^+$ ) vorliegt, sind oxidische Aluminiumsubstrate auf Grund ihres isoelektrischen Punktes von  $\text{pH} = 8-9$  positiv geladen. Das positiv geladene Chitosan lässt sich demnach auf der Basis elektrostatischer Wechselwirkungen auf der gleichfalls positiv geladenen Aluminiumoxidoberfläche nicht binden.

Auch im Zuge der anodischen Polarisation, bei der es zur Überführung von Anionen zur Probenoberfläche kommt, ließen sich die positiv geladenen Chitosanmoleküle nicht in die Aluminiumoxidschicht integrieren.

Erst nachdem die Oxidschicht erzeugt war, konnte in einem anschließenden katodischen Prozess Chitosan über die an der Grenzfläche auftretende  $\text{H}^+$ -Reduktion und die damit verbundene Alkalisierung abgeschieden werden. Auch bei dieser katodischen Abscheidung war es schwierig, gleichmäßige Chitosanschichten zu erzielen [3]. Es kam immer wieder zu lokalen Schichtzerstörungen. Die REM-Aufnahme Abbildung 4a zeigt sehr deutlich die bis zum Grundmaterial reichenden Krater in der Oxidschicht. Durch die daraus resultierende ungleiche Stromverteilung wird Chitosan bevorzugt an den Kratern abgeschieden. Dies ist auf der fluoreszenzmikroskopischen Aufnahme, die auf der Eigenfluoreszenz des Chitosans basiert, gut zu erkennen (Abbildung 4a).

Die Schichtzerstörungen im Zuge der katodischen Chitosanabscheidung waren auch bei anodisch oxidierten Rein- und Reinstaluminiumblechen (Al 99,5; Al 99,9) zu beobachten. Demzufolge wurden diese Defekte nicht, wie anfänglich vermutet, durch Ausscheidungen oder Verunreinigungen aus der Legierung verursacht.

Durch umfangreiche Variation der Einflussfaktoren bei der katodischen Chitosanabscheidung (Stromdichte, Zeit, pH-Wert der Lösung und Temperatur) wurden Bedingungen für eine homogene Chitosanbeschichtung ohne Schichtdurchbrüche (Stromdichte  $j = -5 \text{ mA/cm}^2$ ; pH = 4,0;  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 40 \text{ s}$ ) gefunden. Es musste bei sehr geringen Stromdichten gearbeitet werden, und der pH-Wert durfte den Wert pH = 4 nicht überschreiten. Anderenfalls kommt es wegen der schnelleren Chitosanabscheidung zu einer sofortigen Alkalisierung und somit zur Blockierung der Reaktionspfade für den Wasserstoff. Die Wasserstoffbildung läuft infolgedessen stärker lokalisiert ab. Dort, wo der Strom ungehindert fließen kann, ist die Stromdichte so hoch, dass die Oxidschicht an diesen Stellen zerstört wird. Bei einem pH-Wert von 4 wird zwar weniger Chitosan umgesetzt, aber die Wasserstoffentwicklung ist gleichmäßiger, und es entstehen keine Schichtkrater. Die Abscheidung sollte bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  ablaufen; eine Temperaturerhöhung würde die Löslichkeitsverhältnisse verändern. Eine längere Reaktionszeit als 40 s ist wenig sinnvoll, da wegen der wachsenden Chitosanschicht der Widerstand steigt und bei spannungsbegrenzter Polarisation der Strom abfällt und kaum noch Chitosan abgeschieden werden kann. Eine solche gleichmäßig chitosanbeschichtete AnoxS-Schicht zeigt Abbildung 4b. Bei den AnoxP-Schichten wurden bei der katodischen Chitosanabscheidung unter denselben Bedingungen keine lokalen Schichtzerstörungen beobachtet [1].



**Abbildung 4:** Mikroprofilierter Oxidoberflächen mit Chitosanschichten, die mit Hilfe der katodischen Abscheidung (a, b) und mit *Spin-coating* aufgebracht wurden (c).

Das *Spin-coating* ist eine weitere Methode, Chitosan gleichmäßig auf den rauen Oxidoberflächen aufzubringen. Im REM kann man die dünne Chitosanschicht nur andeutungsweise an einem leichten matten Schimmer auf der sonst rauen Oxidschicht erkennen (Abbildung 4c).

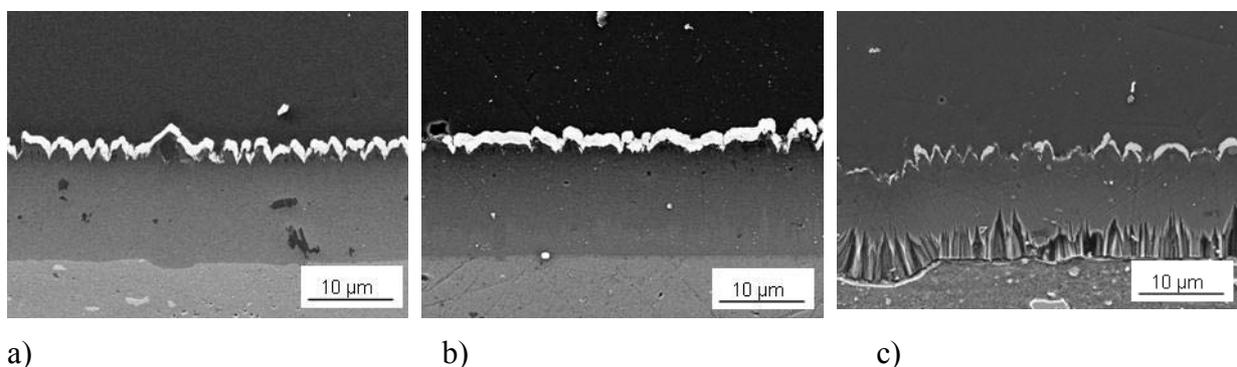
Im Fluoreszenzkontrast ist im Vergleich zur inhomogenen Beschichtung die homogene Bedeckung mit Chitosan sowohl bei optimalen elektrochemischen Abscheidebedingungen als auch nach dem *Spin-coating* (Abbildung 4a-c) augenfällig.

Eine direkte Bestimmung der Eindringtiefe des Chitosans in die Oxidschicht war an polierten Querschliffen mit Hilfe der Fluoreszenzmikroskopie nicht möglich. Die gesamte Schicht und auch der Oberflächenbereich waren stets gleichmäßig hell. Beim Polieren wurde offenbar das in die Oxidschicht eingedrungene Chitosan so verschmiert, dass Verteilungsunterschiede nicht nachgewiesen wurden.

Ein Chitosannachweis über den Stickstoff der Aminogruppen des Chitosans konnte auch mit Hilfe von EDX-Untersuchungen an Bruchflächen mit einem Detektor für leichte Elemente nicht erbracht werden. Sowohl bei integralen als auch punktuellen Messungen in verschiedener Schichttiefe war kein echter Stickstoffpeak im Spektrum erkennbar. Die Gehalte an Stickstoff lagen im Informationsvolumen vermutlich weit unter der Nachweisgrenze für diese Methode.

Versuche, Chitosan durch Kupferkomplexe zu markieren und dann mit EDX-Untersuchungen nachzuweisen, schlugen aus demselben Grund fehl.

Auf den polierten Querschliffen der Proben, die mittels *Spin-coating* mit Chitosan beschichtet wurden, war im Vergleich zu unbeschichteten Proben keine Veränderung der gleichmäßigen Oxidschicht zu beobachten (Abbildung 5a). Im Gegensatz dazu erschien bei katodisch aufgetragenen Chitosanschichten der obere Schichtbereich dunkler und zickzackförmig vom unteren Schichtbereich abgegrenzt (Abbildung 5b). Ob diese Trennlinie die Eindringtiefe des Chitosans markiert oder aber das Eindringen der wässrigen Lösung bei der katodischen Chitosanabscheidung kennzeichnet, konnte nicht geklärt werden.



**Abbildung 5:** Querschliffe von chitosanbeschichteten Proben vor und nach dem Ätzen, a) polierter Querschliff von Chitosan-beschichteten Proben mittels *Spin-coating*, b) polierter und c) geätzter Querschliff mit katodisch abgeschiedener Chitosanschicht.

Der obere Schichtbereich war im alkalisch geätzten Querschliff (Abbildung 5c) unabhängig von der Art der Chitosanbeschichtung nicht angeätzt. Der substratnahe Bereich der Oxidschicht war dagegen angeätzt und zwar bei den katodisch aufgetragenen Chitosanschichten in der Regel stärker als bei den mittels *Spin-coating* beschichteten. Dieser Ätzangriff könnte damit ein Indiz für das Auskleiden der oxidischen Poren durch Chitosan sein, da Chitosan in basischer Lösung nicht angegriffen wird und möglicherweise nicht bis zum Grund der Oxidschicht eindringt.

Mit TEM-Untersuchungen konnte das in die Schicht eingedrungene Chitosan nicht nachgewiesen werden.

Mit Hilfe der elektrochemischen Quarz-Mikrowaage (EQCM) und dem Einsatz von metallbeschichteten Quarz-Oszillatoren ließen sich *In-situ*-Informationen über die Wechselwirkungsvorgänge an oxidischen Oberflächen mit gelösten Modifizierungssubstanzen gewinnen. Als charakteristische Größen dienten hierfür Änderungen der Resonanzfrequenz  $\Delta f$  des Oszillators ( $f_0 = 10$  MHz) und des dynamischen Widerstands  $\Delta R_0$ . Während erstere Größe von der Beladung des Oszillators ( $\Delta m$ , Sauerbrey-Gleichung, gültig für starre, elastische Beladungen), aber auch Parametern des umgebenden Mediums (Viskosität, Dichte) bestimmt wird, spiegelt der dynamische Widerstand viskoelastische Einflüsse wider. Um Informationen über die Masse einer Belegung aus der gemessenen Frequenzänderung  $\Delta f$  zu erhalten, muss die zugehörige Widerstandsänderung  $\Delta R_0$  daher mit einbezogen werden (Basis: [4]).

$$\frac{\Delta m}{A} = -\frac{(\mu_q \rho_q)^{0,5}}{2f_0^2} \Delta f_{ges} - \frac{k^2}{2^{1,5} \pi A f_0} \Delta R_0$$

$\Delta f_{ges}$  - gesamte gemessene Frequenzänderung eines Quarzresonators

$\Delta R_0$  - gemessene Widerstandsänderung

$f_0$  - Resonanzfrequenz (10 MHz)

$\Delta m$  - Massenänderung eines Quarzresonators

A - akustisch aktive Fläche (0,196 cm<sup>2</sup>)

$\mu_q$  - Schermodul von Quarz (2,947 · 10<sup>11</sup> dyn cm<sup>-2</sup>)

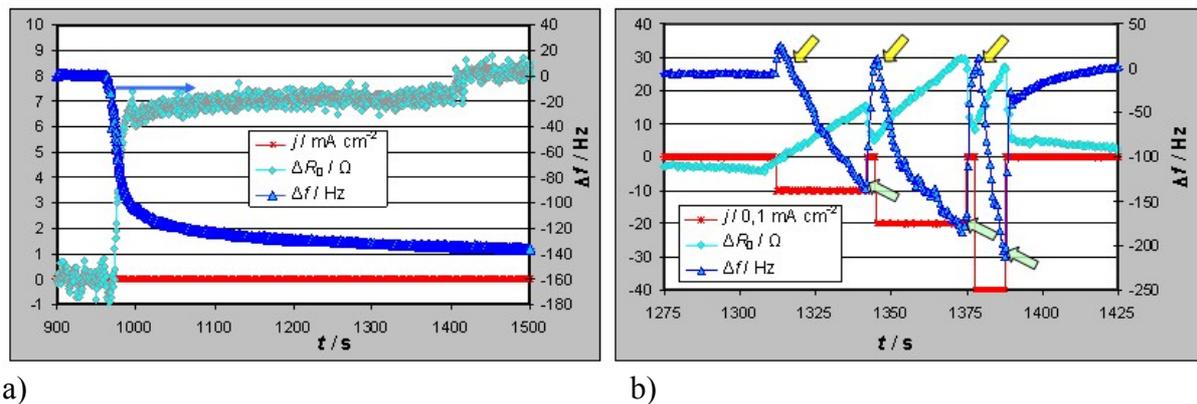
$\rho_q$  - Quarzdichte (2,648 g cm<sup>-3</sup>)

$k^2$  - elektromagnetischer Kopplungsfaktor ( $k^2 = 7,74 \times 10^{-3}$ )

Bei Zusatz von chitosanhaltiger zu chitosanfreier Acetatpufferlösung deuteten die Änderungen in  $\Delta f$  und  $\Delta R_0$  (Abbildung 6a) auf eine adsorptive Abscheidung von Chitosan an oxidbedecktem Al bereits ohne äußere Polarisation hin. Aus  $\Delta f$  und  $\Delta R_0$  ergibt sich eine Flächenmasse des Chitosans von ca. 0,3 µg cm<sup>-2</sup>.

Der Start der katodischen galvanostatischen Polarisation (Abbildung 6b, rote Kurve) führte zu eindeutigen Änderungen in Resonanzfrequenz und dynamischem Widerstand, d.h. die

Abscheidung von Chitosan ließ sich so klar nachweisen (gelbe Pfeile). Dabei bewirkte die Steigerung des katodischen Stroms eine eindeutige Erhöhung der Abscheidungsintensität (Steigung der jeweiligen Kurvenabschnitte). Die Stromunterbrechung war bei diesen Experimenten allerdings mit Rückänderungen der charakteristischen Größen verbunden (hellgrüne Pfeile), sodass auf eine rasche Auflösung des unter den vorliegenden Bedingungen abgeschiedenen Chitosans geschlossen werden muss.



**Abbildung 6:** Verläufe von Resonanzfrequenz (blau), dynamischem Widerstand (türkis) und Stromdichte (rot) bei Messungen mit der EQCM; Al-Quarz (zuvor in Phosphatpuffer mit einem sehr dünnen Oxidfilm versehen); a) bei Zugabe von 1 % Chitosanlösung in Acetatpuffer (pH = 5) zu Acetatpuffer-Grundlösung (Endkonzentration 0,2 % Chitosan), stromlos; b) bei katodischer Polarisation mit Stromdichten von -1, -2 und -4  $\text{mA/cm}^2$ , unterbrochen von Ruhephasen (3 s).

Dieser Auflösungsprozess ist prinzipiell dann zu erwarten, wenn bei  $I = 0$  wegen der nicht mehr stattfindenden  $\text{H}^+$ -Abscheidung die grenzflächennahe pH-Erhöhung wieder aufgehoben wird. Allerdings wird bei der üblichen Abscheidung die Rückauflösung weniger gravierend sein, wenn die Chitosankonzentration 1 % beträgt und damit die oberflächliche Chitosanabscheidung schneller vonstatten geht. Eine zusätzliche Einflussnahme ist durch die überlagerte Abscheidung von Wasserstoff zu erwarten.

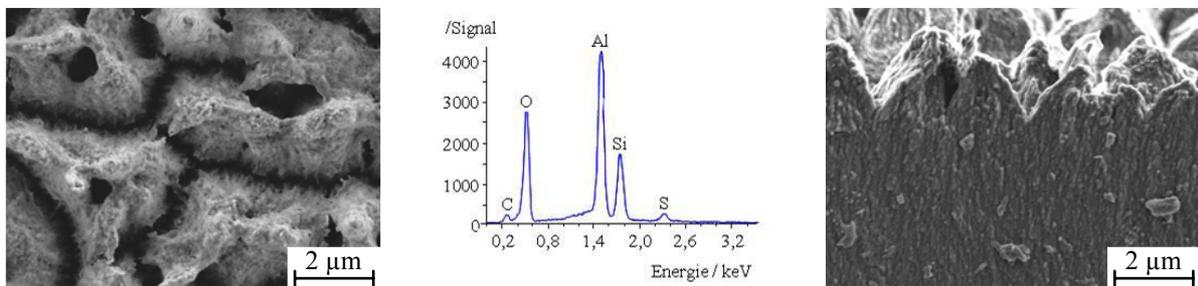
### 1.3 Silifizieren der mit Chitosan modifizierten Aluminiumoxidschichten

Im Sinne der Bionik (Seenadeln, *Syngnathinae*) wurde getestet, ob durch Einbau von silifizierten *Clustern* in den Schichtverbund eine Verbesserung der mechanischen Schichtstabilität bei Erhalt der ultrahydrophoben Eigenschaften möglich ist.

Zunächst wurde erprobt, inwieweit sich die Aluminiumoxidoberflächen mit und ohne Chitosanschicht silifizieren ließen [1]. Durch Eintauchen der Proben in ein Gemisch von hydrolysiertes Tetramethoxysilanlösung mit Hydroxymethylaminomethan und HCl-Puffer

bildete sich auf den Substraten Polykieselsäure. Eine kovalente Verknüpfung zwischen Aluminiumsubstrat und verkieselter Schicht ist durch die Bildung von Al-O-Si-Bindungen möglich.

Eine Tauchzeit von 4 h erwies sich als günstig, da so die Rauheit des oxidischen Untergrundes noch erhalten blieb. Längere Zeiten führten zu dicken, z.T. stark gerissenen silifizierten und weniger stark profilierten Oberflächen. In Abbildung 7 ist eine Anox-S-Schicht nach der Silifizierung abgebildet. Durch die Silifizierung legte sich eine dünne, hell erscheinende Schicht von Polykieselsäure auf das Mikroprofil. Die EDX-Spektren dieser Oberflächen zeigten folgerichtig einen Si-Peak, dessen Intensität mit der Tauchzeit korrelierte.



a)

b)

c)

**Abbildung 7:** REM-Aufnahmen einer Anox-S-Schicht nach Chitosan *Spin-coating* und 4 h *Silifizierung* (a) und das dazugehörige EDX-Spektrum (b) sowie eine Kryobruchfläche nach Chitosanbeschichtung, 4 h *Silifizierung* und POMA-Hydrophobierung (c).

Die Schichtbruchflächen der silifizierten Proben geben im Vergleich zu unbehandelten Proben den Verlauf der stängligen Oxidschicht viel markanter und kontrastreicher wieder. Das deutet auf eine Auskleidung der einzelnen Wachstumsporenwände mit Polykieselsäure hin. Die Eindringtiefe der Polykieselsäure in die Oxidschicht ist abhängig von der Reihenfolge der Präparationsschritte. Das belegten EDX-Messungen an Kryobruchflächen in unterschiedlicher Tiefe. Wenn die Silifizierung vor der Chitosanbeschichtung erfolgte, drang die Polykieselsäure tiefer in die Oxidschicht ein, wenn aber das Chitosan vor der Silifizierung aufgebracht wurde, waren nur oberflächlich intensivere Si-Peaks zu beobachten. Dies könnte ein indirekter Nachweis dafür sein, dass die Poren der Aluminiumoxidschicht dann tatsächlich mit Chitosan ausgekleidet sind.

## **2 Chemische Hydrophobierung von Chitosanpartikeln und Chitosanschichten auf Aluminiumblechen**

Ziel dieses Projektteiles war es, die Chitosanschicht auf chemischem Wege zu hydrophobieren und die Schichten durch eine (Teil)vernetzung zu stabilisieren. Angestrebt waren für beide Schritte technologisch einfache Verfahren. Um die Schichten nachhaltig zu gestalten, sollten die hydrophoben Gruppen möglichst kovalent an die Chitosanschicht angebunden werden. Die in Frage kommenden polymeranalogen Reaktionen sollten zunächst an Chitosanmikropartikeln als Modellsubstanzen getestet werden, um ihre Eignung für eine entsprechende Behandlung der mit Chitosan modifizierten Aluminiumoxidschichten zu untersuchen.

### **2.1 Polymeranaloge Reaktionen an Chitosanpartikeln in homogener und heterogener Phase**

An den von der Fa. *Heppe GmbH – Biotechnologische Systeme und Materialien* zur Verfügung gestellten Chitosanpartikeln (Chs) wurden Modellreaktionen mit Vernetzungsreagenzien und langkettigen und perfluorierten Carbonsäurederivaten (Abbildung 9) sowie mit alternierenden bifunktionellen Copolymeren durchgeführt.

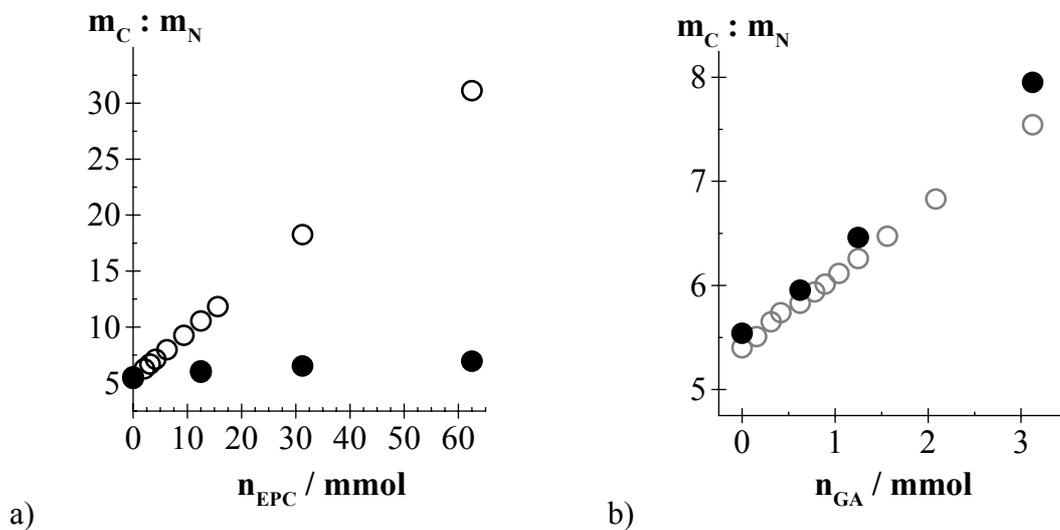
#### **2.1.1 Vernetzungsreaktionen**

Die Vernetzungsreaktionen sollten sowohl eine Stabilisierung der Chitosanschichten als auch eine anschließende Hydrophobierung der Schichten ermöglichen. Sehr wirkungsvoll kann dieses Ziel erreicht werden, wenn beide Reaktionen mit einem Reagenz und damit in einem Schritt realisiert werden.

Eine Möglichkeit für ein solches Reagenz ist ein bifunktionelles Copolymer. Die Ergebnisse dazu werden in Abschnitt 2.1.2 und 2.2.3 dargestellt.

Sind jedoch zwei Schritte notwendig, sollte zuerst die Vernetzungsreaktion erfolgen und danach die Hydrophobierung, da anderenfalls die Diffusion der polaren Vernetzungsmoleküle behindert wäre. Eine solche Vernetzung ist unter anderem mit den hier getesteten Reagenzien Epichlorhydrin (EPC) und Glutaraldehyd (GA) möglich. Während die Reaktion mit GA in neutraler wässriger Lösung durchgeführt werden kann, erfolgt die Umsetzung mit EPC in basischer Lösung. Damit ist diese Reaktion jedoch nicht für eine Anwendung auf Aluminiumoberflächen geeignet. Die elementaranalytischen Untersuchungen der vernetzten

Proben ergaben zudem relativ große Abweichungen vom erwarteten  $m_C:m_N$ -Verhältnis bei der jeweils eingesetzten Menge an Epichlorhydrin (Abbildung 8 a).



**Abbildung 8:** Elementaranalytisch ermittelte  $m_C/m_N$ -Verhältnisse nach Vernetzungsreaktionen an Chitosanpartikeln mit Epichlorhydrin (EPC) (a) und Glutaraldehyd (GA) (b);  $n_{CHS} = 6,25$  mmol;  $\circ$  theoretisch,  $\bullet$  experimentell bestimmt.

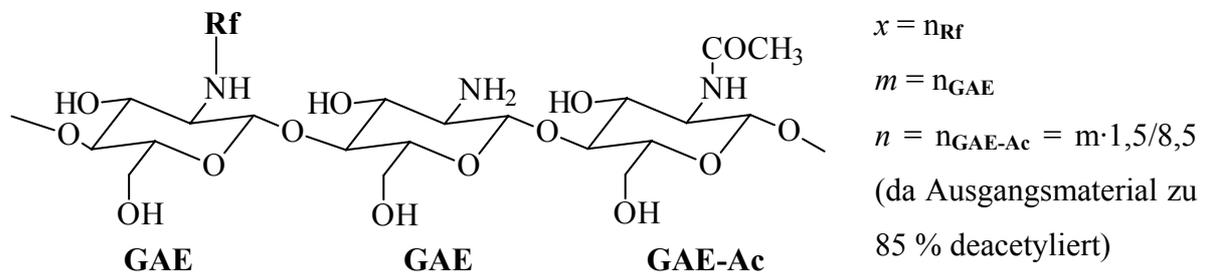
Die Vernetzung mit Glutaraldehyd ergibt stabile Azomethinstrukturen durch den selektiven Angriff der Aldehydgruppen an den Aminogruppen des Chitosans. Das ermöglicht eine effektive und stoffspezifische Vernetzung. Die Reaktionsprodukte wiesen aus der Elementaranalyse errechnete  $m_C:m_N$ -Massenverhältnisse auf, die den theoretisch erwarteten recht nahe kamen (Abbildung 8b). Die *Glutaraldehyd-Methode* ist daher auch für eine Vernetzung von Chitosanschichten auf Aluminiumblechen geeignet.

Für Vernetzungsreaktionen von Chitosanschichten auf Aluminiumblechen erschienen auch – trotz der bei den Modellreaktionen gefundenen geringen Reaktionsgrade – Umsetzungen mit fluorierten Dicarbonsäurederivaten (z.B. TFSC und PFSeS) interessant, bei denen neben der Vernetzung gleichzeitig eine hydrophobierende Wirkung erreicht werden konnte. Die Ergebnisse werden im Abschnitt 2.2 diskutiert.

### 2.1.2 Chemische Hydrophobierung

Eine chemische Hydrophobierung wurde an den unbehandelten und an vorvernetzten Chitosanmikropartikeln durchgeführt. Dazu wurden zunächst verschiedene Carbonsäurederivate mit langen perfluorierten oder nicht fluorierten Alkylketten verwendet (Abbildung 9). Die hier eingesetzten niedermolekularen Reagenzien sollten, bedingt durch ihre geringe Größe, in hohem Maße die Fähigkeit haben, auch in tiefere Schichten des *Composites* zu

diffundieren und dort anzubinden. Ein ausschlaggebendes Kriterium für eine effektive Hydrophobierung ist hier der Funktionalisierungsgrad (DF), der aus dem molaren [F]:[C]-Verhältnis nach Gleichung (3) abgeschätzt wurde.

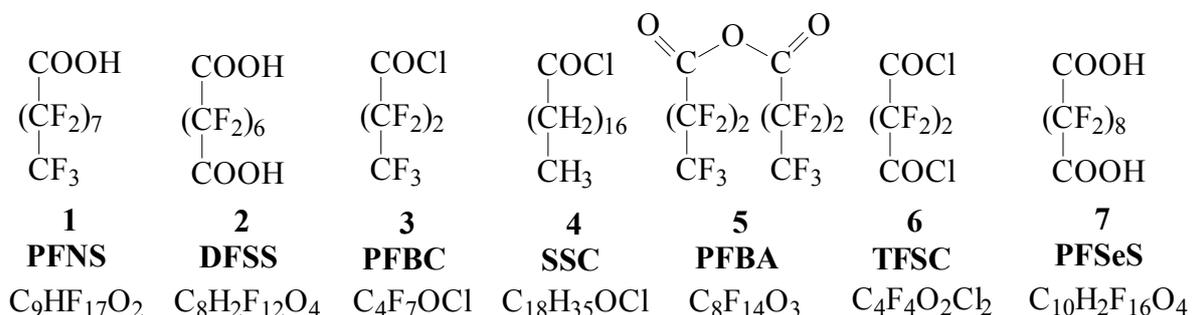


$R_f$  bezeichnet den fluorierten Säurerest einer Carbonsäure der allgemeinen Formel  $C_aH_bF_cO_d$ , GAE steht für Glucosamineinheit und GAE-Ac für acetylierte Glucosamineinheit.

$$DF = \frac{x}{m} \cdot 100 \% \quad (2) \qquad \frac{[F]}{[C]} = \frac{x \cdot c}{(m \cdot 6) + (n \cdot 8) + (x \cdot a)} \quad (3)$$

$$DF = \frac{\frac{[F]}{[C]} \cdot 7,41}{c - \left( \frac{[F]}{[C]} \cdot a \right)} \cdot 100 \% \quad (4)$$

Die höchsten Funktionalisierungsgrade ließen sich, wie die Reaktionen in Ameisensäure zeigten, in homogener bzw. quasihomogener Phase erreichen (Tabelle 1, Proben CHS-13, CHS-14, CHS-15).



**Abbildung 9:** Carbonsäurederivate zur Hydrophobausrüstung von Chitosanpartikeln. 1 Perfluornonansäure (PFNS), 2 Dodecafluorsuberinsäure (DFSS), 3 Perfluorbuttersäurechlorid (PFBC), 4 Stearinsäurechlorid (SSC), 5 Perfluorbuttersäureanhydrid (PFBA), 6 Tetrafluorsuccinylchlorid (TFSC), 7 Perfluorsebacinsäure (PFSeS).

**Tabelle 1:** Resultate von Hydrophobierungsreaktionen an Chitosanpartikeln (DMSO = Dimethylsulfoxid, DCE = 1,2-Dichlorethan, DCC = N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid, DMA = Dimethylaminopyridin, TEA = Triethylamin).

Probe-Nr.	Chitosan umgesetzt mit	Suspensions-/Lösungsmittel	Zusätze	Ergebnisse				
				IR	NMR <sup>1)</sup>	XPS		
						[N]:[C]	[F]:[C]	DF
CHS-04	PFNS	DMSO/DCE <sup>2)</sup>	DCC DMAP	F enthalten, Amidbanden	C <sub>Amid</sub> bei 164 ppm	0,117	0,377	20 %
CHS-07	PFNS	DMF <sup>2)</sup>	DCC HSu EM	F enthalten, Amidbanden	-	0,118	0,16	8 %
CHS-08	DFSS	DMF <sup>2)</sup>	DCC HSu EM	negativ	-	0,089	0,043	3 %
CHS-09	PFNS	THF <sup>2)</sup>	DCC DMAP TEA	F enthalten, Amidbanden	-	0,107	0,192	9 %
CHS-10	DFSS	THF <sup>2)</sup>	DCC, DMAP TEA	negativ	-	0,106	0,026	2 %
CHS-11	PFBC	Pyridin <sup>2)</sup>	-	unsicher	-	0,106	0,104	12 %
CHS-12	SSC	Pyridin <sup>2)</sup>	-	negativ	-	0,082	0,035	-
CHS-13	PFNS	HCOOH <sup>3)</sup>	-	F enthalten, Amidbanden	C <sub>Amid</sub> bei 164 ppm	0,088	0,461	27 %
CHS-14	PFNS <sup>4)</sup>	HCOOH <sup>3)</sup>	-	F enthalten, Amidbanden	C <sub>Amid</sub> bei 164 ppm	0,073	0,555	34 %
CHS-15	PFNS <sup>5)</sup>	HCOOH <sup>3)</sup>	-	F enthalten, Amidbanden	C <sub>Amid</sub> bei 164 ppm	0,078	0,493	29 %
CHS-21	PFBA	Methanol <sup>2)</sup>	-	unsicher	-	0,136	0,146	8 %
CHS-22	TFSC	Dioxan <sup>2)</sup>	TEA	unsicher	-	0,081	0,018	3 %
CHS-37 a	PFSeS	DMSO/DCE <sup>2)</sup>	DCC DMAP	-	C <sub>Amid</sub> bei 164 ppm	0,087	0,273	15 %
CHS-37 b	PFSeS	DMSO/DCE <sup>2)</sup>	TEA DCC DMAP	-	C <sub>Amid</sub> bei 164 ppm	0,105	0,177	9 %

<sup>1)</sup> <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR; <sup>2)</sup> in Suspension; <sup>3)</sup> in Lösung; <sup>4)</sup> Chitosan zuvor mit Epichlorhydrin (EPC) vernetzt  $n_{\text{EPC}}/n_{\text{CHS}} = 2$ ; <sup>5)</sup> Chitosan zuvor mit Epichlorhydrin (EPC) vernetzt  $n_{\text{EPC}}/n_{\text{CHS}} = 10$

Reaktionen in homogener Phase kamen allerdings für die angestrebte Funktionalisierung von Chitosanschichten auf Aluminiumblechen nicht in Betracht, sodass für dieses System nur die maximal erreichbaren Umsatzgrade, die bei heterogener Reaktionsführung erreicht wurden, möglich sind. Die besten Ergebnisse lieferte die Umsetzung von Chitosan mit Perfluoronansäure in Gegenwart von N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und Dimethylaminopyridin (DMAP) im Lösungsmittelgemisch Dimethylsulfoxid/1,2-Dichlorethan (DMSO/DCE), (Tabelle 1, Probe CHS-04). Bei der analogen Umsetzung der Disäure PFSeS (CHS-37) wurde bei der Berechnung des Funktionalisierungsgrades eine Monoanbindung zugrunde gelegt. Bei partieller doppelter Anbindung sollten die Funktionalisierungsgrade daher höher liegen.

Ein wesentliches Anliegen der Modellreaktionen zwischen Chitosan und den Carbonsäurederivaten war der Nachweis einer kovalenten Anbindung der Carbonsäuren an die Chitosanmoleküle über das Ausbilden von Amidbindungen. Eine solche Anbindung konnte zunächst durch IR-Untersuchungen belegt werden [5].

Ein wichtiger Hinweis ist auch der Nachweis von Fluor ([F]:[C]-Verhältnisse in Tabelle 1) im Oberflächenbereich der Proben durch die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS). Die energieaufgelösten C 1s-Spektren von Chitosan, dessen primäre Aminogruppen mit Perfluoronansäure (PFNS) umgesetzt wurden, zeigten zudem deutliche Unterschiede zum Chitosan-Spektrum im höherenergetischen Teil infolge des Einbaus perfluorierter Alkylketten. Neue Komponentenpeaks konnten für alle erwarteten fluorierten Gruppen detektiert werden. Eine deutliche Zunahme des Amid-Komponentenpeaks im C 1s-Spektrum zeigte die Anbindung der fluorierten Säurereste über Amidbindungen [1].

Eindeutige Signale für den Amidkohlenstoff und für die fluorierten Kohlenstoffe der Säurereste zeigten auch die <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektren der Reaktionsprodukte mit PFNS und PFSeS [1].

Da die Anbindung perfluorierter Säuren an Chitosan nur zu begrenzten Umsatzgraden führte und eine kovalente Verknüpfung nur über *eine* funktionelle Gruppe, d.h. über *eine* Haftstelle je Carbonsäuremolekül erfolgen kann, wurde nach weiteren Reagenzien gesucht, die durch kovalentes Anbinden an das Chitosan dauerhaft zu den gewünschten Eigenschaften führen. Zum Einsatz kamen Makromoleküle, die sowohl reaktive als auch hydrophobe Gruppen tragen. Finden Reaktionen zwischen mehreren reaktiven Gruppen eines solchen Makromoleküls und den Chitosanmolekülen statt, wird neben der Anbindung der

hydrophoben Gruppen auch eine Vernetzung und damit Stabilisierung der Chitosanschicht erreicht. Dafür reichen bereits verhältnismäßig wenige kovalente Verknüpfungspunkte aus und selbst geringe Umsätze führen zu dem gewünschten Effekt.

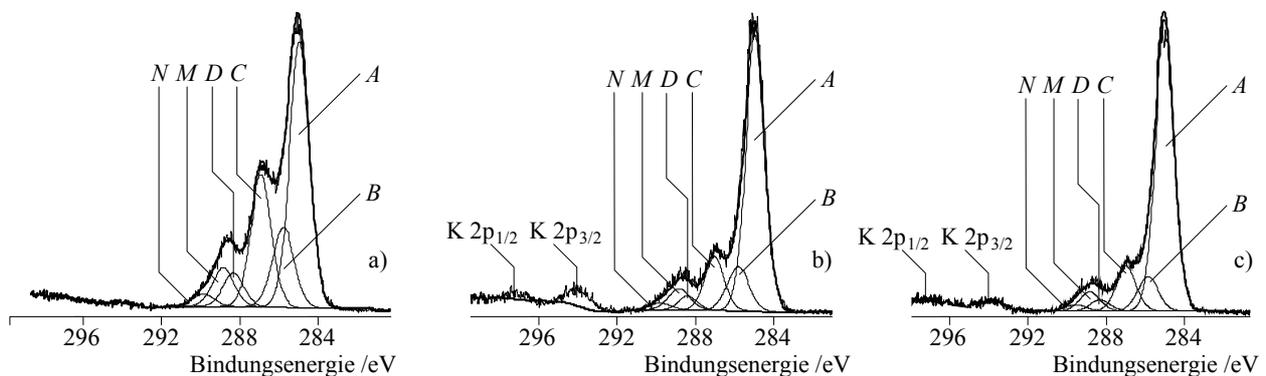
Die besten Ergebnisse wurden mit einem Maleinsäureanhydrid-Copolymer, dem Poly(octadecen-*alt*-maleinsäureanhydrid) (POMA), erzielt, dessen langkettige Alkylreste sich aufgrund des Prinzips der Minimierung der freien Oberflächenenthalpie an der Oberfläche anreichern und auf diese Weise die stark hydrophobierenden Eigenschaften dichtgepackter Methylengruppen aufweisen [6].

Die durch Umsetzung der Chitosanpartikel mit POMA erhaltenen *Composites* wiesen das erwartete stark Wasser abstoßende Verhalten auf. Diese Eigenschaft blieb auch nach einer dreitägigen Extraktion der Proben mit Aceton im Soxhlet-Extraktor erhalten. Durch die hier angewandte Extraktion sollten die Anteile an POMA abgetrennt werden, die nur physisorbiert und nicht durch eine kovalente Verknüpfung mit der oberflächlichen Chitosanschicht verbunden waren. Das war notwendig, um Fehlschlüsse bei den angewandten analytischen Methoden auszuschließen.

IR-spektroskopischen Untersuchungen lieferten zunächst nur schwache Anhaltspunkte über eine Anbindung des Copolymeren.

Im  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum der POMA-modifizierten Chitosanpartikel wurde bei etwa 30 ppm ein Signal detektiert, das auf die Kohlenstoffe der gesättigten Alkylreste zurückzuführen ist [7].

Die C 1s-XPS-Spektren von Chitosanmikropartikeln nach Reaktion mit POMA belegen eine erfolgreiche Anbindung an der Chitosan-Oberfläche.

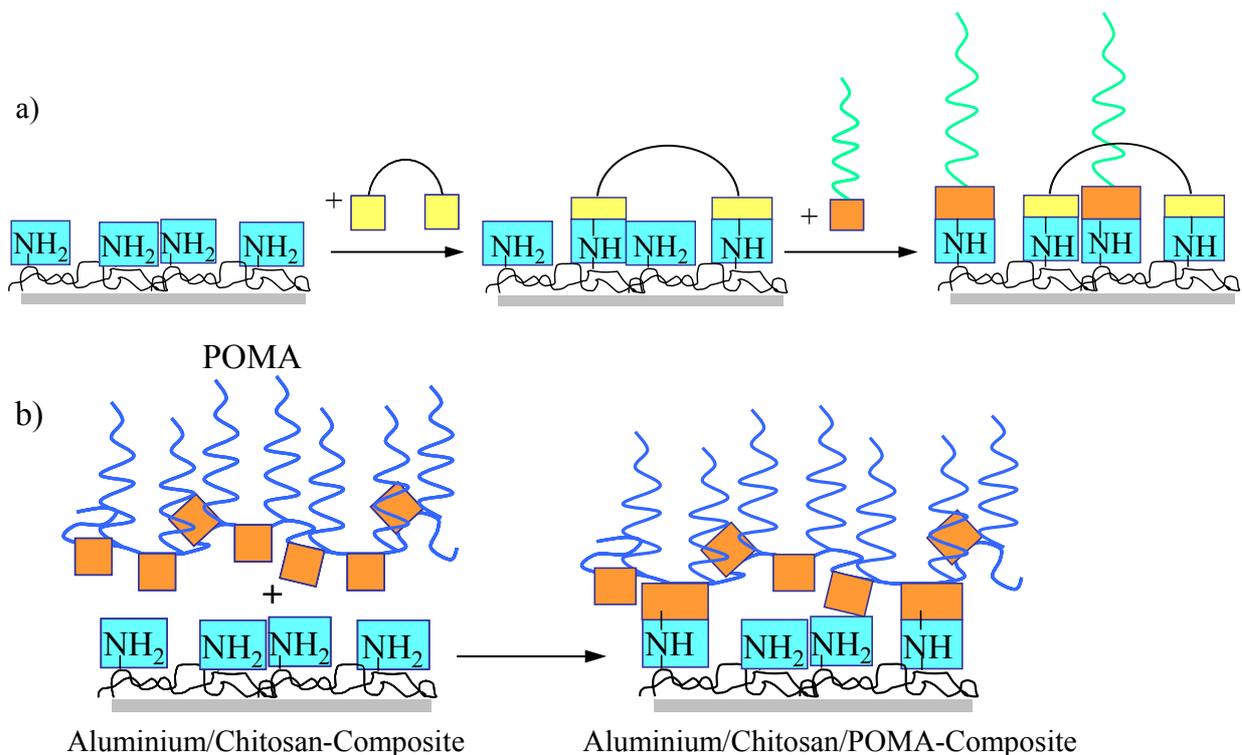


**Abbildung 10:** Hocho aufgelöste C 1s-Spektren von Chitosanmikropartikeln nach Reaktion mit POMA (a: Probe CHS-25b, b: Probe CHS-29a, und c: Probe CHS-29b).

Dies wird zunächst durch die erhöhte Intensität des Komponentenpeaks *A* deutlich (Abbildung 10), der auf den erhöhten Anteil gesättigter Kohlenwasserstoffe durch das Einführen des Octadecylrests zurückzuführen ist. Die zugehörigen Maleinsäure- bzw. Maleinsäureanhydrideinheiten verursachen die Komponentenpeaks *M* und *N*. Komponentenpeak *M* wird bei einer Bindungsenergie von  $BE = 288,5 \text{ eV}$  gefunden, die typisch für Amid- und Imidkohlenstoffe ist. Komponentenpeak *N* bei  $BE = 289,4 \text{ eV}$  steht für restliche Anhydrid- oder die entsprechenden Säuregruppen. Die Komponentenpeaks *C* und *D*, typisch für Chitosan, sind in ihrer Intensität verringert. Zum Komponentenpeak *B* tragen sowohl die Chitosan  $\underline{C}$ -N-Kohlenstoffe bei als auch die Kohlenstoffe in  $\alpha$ -Position zu den  $\underline{C}$ =O-Gruppen (Komponentenpeaks *M* und *N*) bei [8].

## 2.2 Chemische Hydrophobierung von Chitosanschichten auf strukturierten Aluminiumblechen

Aus den Versuchen an Chitosanpartikeln ließen sich verschiedene Verfahren für die Hydrophobierung von Chitosanschichten ableiten. Das erste Verfahren kombiniert einen Vernetzungsschritt und einen Hydrophobierungsschritt (2.2.1, Schema Abbildung 11a).



**Abbildung 11:** Schematische Darstellung der Verfahren zur Vernetzung und Hydrophobierung von *Aluminiumoxid/Chitosan-Composites* mit a) niedermolekularen Carbonylverbindungen (Verfahren I) und b) Alkylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren (z.B. POMA) (Verfahren II).

Im zweiten Verfahren wurden beide Schritte zusammen durch Reaktion mit einem reaktiven Copolymer realisiert (2.2.2, Schema Abbildung 11b). Nach dem ersten Verfahren wurden ausschließlich nach dem AnoxS-Verfahren aufgeraute Proben beschichtet. Mit Verfahren II wurden ebenfalls vorrangig AnoxS-Proben beschichtet. Es wurden aber auch eine begrenzte Anzahl an Anox P-Proben sowie mikroprofilerte Proben (im Abschnitt 1 erläutert) nach Verfahren II beschichtet.

### **2.2.1 Verfahren I: Hydrophobierung mit niedermolekularen perfluorierten Säuren**

Für eine Hydrophobierung mit perfluorierten niedermolekularen Verbindungen wurden verschiedene Disäuren und Perfluoronansäure [1] eingesetzt.

Orientierende Versuche fanden an glatten Aluminiumblechen statt, auf denen Chitosan durch Tauchen oder *Spin-coating* aufgebracht wurde. In einem zweiten Schritt wurden die Schichten entweder mit Glutaraldehyd oder mit einer perfluorierten Dicarbonsäure vernetzt. Danach wurden die Proben teilweise noch mit Perfluoronansäure behandelt. Es wurde festgestellt, dass bei allen mit Glutaraldehyd vernetzten Proben nach der Umsetzung mit den fluorierten Carbonsäuren deutlich niedrigere Fluorgehalte detektiert wurden als bei den nicht vernetzten Proben. Dies ist leicht verständlich, da ein Teil der Aminogruppen des Chitosans bei der Vernetzungsreaktion mit dem Dialdehyd reagiert und so nicht mehr für die Umsetzung mit den fluorierten Carbonsäuren zur Verfügung steht. Höhere Fluorgehalte wurden dementsprechend erhalten, wenn der Vernetzungsschritt bereits mit einer perfluorierten Säure durchgeführt wurde [1].

Für Versuche an strukturierten Aluminiumoxidblechen wurde die Vernetzung nur noch mit Perfluorosebacinsäure (PFSeS) durchgeführt, die die besten Resultate in den Vorversuchen lieferte. Zur weiteren Hydrophobierung wurde in einem zweiten Schritt Perfluoronansäure (PFNS) durch Tauchen oder *Spin-coating* aufgebracht. Anschließend wurden die Proben bei 150 °C getempert. Alle Proben wurden nach der Behandlung drei Tage im Soxhlet-Aufsatz mit Aceton extrahiert, um nicht kovalent gebundene Moleküle abzutrennen.

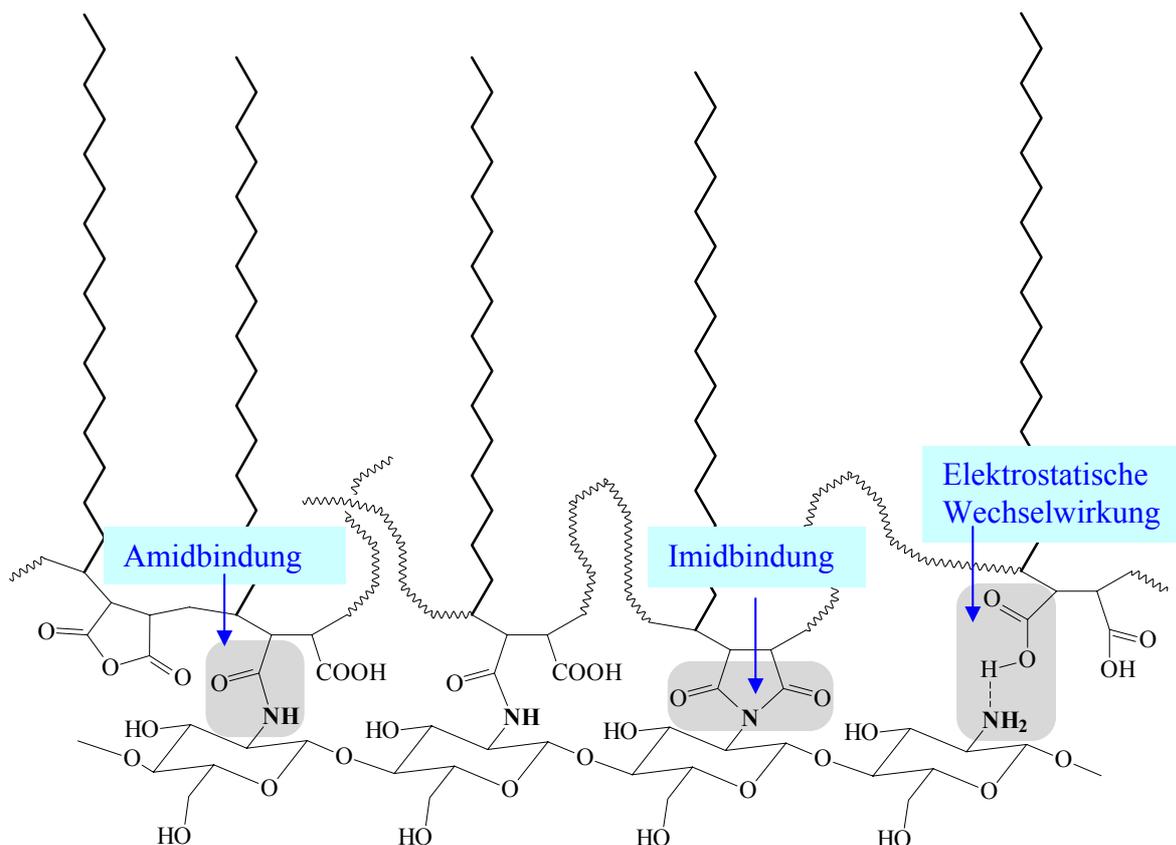
Die vom Institut für Werkstoffwissenschaft der TUD profilierten und mit Chitosan beschichteten Aluminiumbleche waren vor ihrer Umsetzung mit den fluorierten Carbonsäuren hydrophil ( $\theta_a < 70^\circ$ ). Nach der Behandlung mit den perfluorierten Säuren und nach der Extraktion wurde immer eine Zunahme der Hydrophobie, jedoch kein reproduzierbares ultrahydrophobes Verhalten festgestellt.

Lediglich vor der Extraktion zeigten viele der Proben ultrahydrophobe Eigenschaften.

Diese wenig befriedigenden Ergebnisse waren mit großer Wahrscheinlichkeit auf den nicht ausreichenden Umsatzgrad bei der kovalenten Anbindung der perfluorierten Verbindungen zurückzuführen. Adsorptiv gebundene Moleküle, die durchaus für ultrahydrophobe Eigenschaften sorgen können, wurden im Verlauf der Extraktion entfernt, was offensichtlich zum Verlust der Ultrahydrophobie führte.

## 2.2.2 Verfahren II: Hydrophobierungen mit reaktiven Copolymeren

Vorversuche auf glatten Aluminiumblechen zeigten, dass Poly(octadecen-*alt*-maleinsäureanhydrid) (POMA) auf chitosanbeschichteten Oberflächen sehr gut haftet. Mögliche Produkte der Reaktion von POMA mit Chitosan zeigt Abbildung 12 schematisch.



**Abbildung 12:** Verschiedene Bindungstypen zwischen den Aminogruppen des Chitosans und den Carbonylgruppen des POMA an der Grenzfläche Chitosan/POMA.

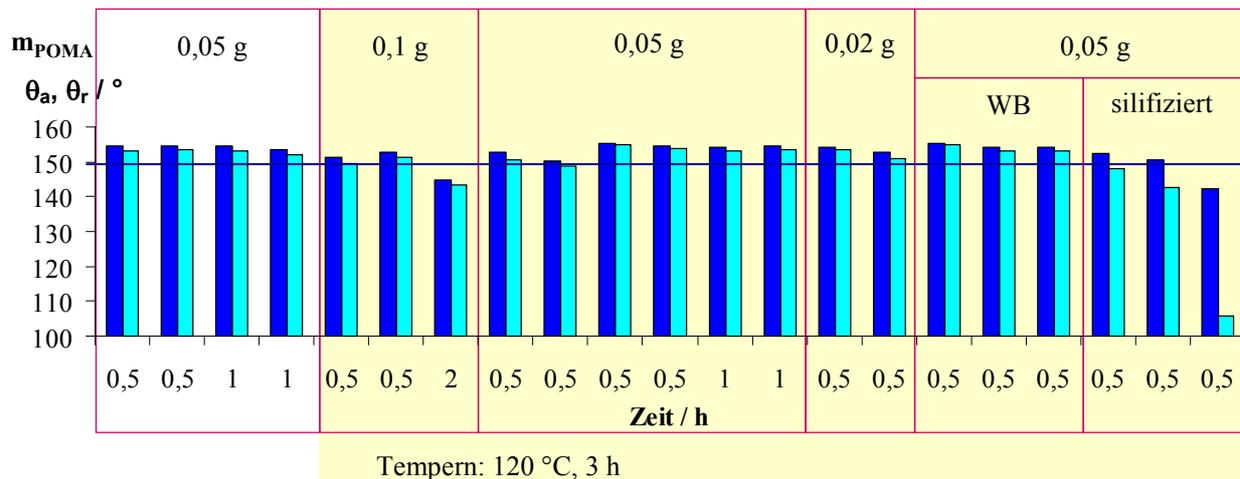
Auf mikrostrukturierten Aluminium/Chitosan-Substraten wurde POMA aus verschiedenen Lösungsmitteln aufgebracht. Dabei kamen sowohl Proben mit elektrolytisch aufgebrachtem Chitosan als auch Chitosan „*Spin-coating*“- Proben zum Einsatz.

Wurde POMA durch *Spin-coating* aufgebracht, zeigten die Proben kein ultrahydrophobes Verhalten. Sehr gute Ergebnisse wurden dagegen beim Tauchverfahren, das auch für technische Applikationen günstiger erscheint, erzielt. Die Versuchsbedingungen für die

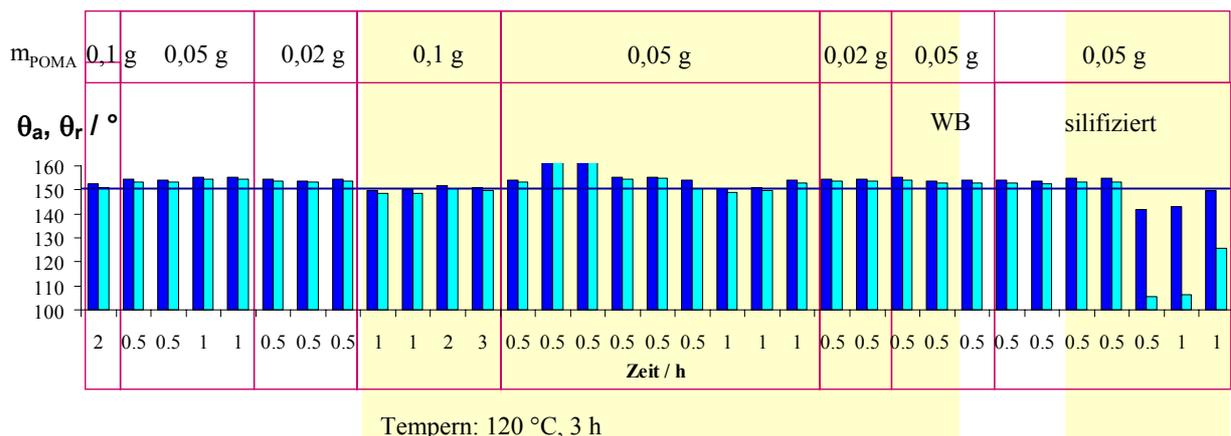
POMA-Tauchbehandlung ließen sich weitgehend vereinfachen. Eine Trocknung und Reinigung der Lösungsmittel erwies sich als unnötig, da offensichtlich genügend Anhydridgruppen mit den reaktiven Amino- oder Hydroxylgruppen der Chitosanschicht reagierten und die Reaktion der Anhydridgruppen mit Wasserspuren des Lösungsmittels (Bildung von weniger reaktiven Dicarbonsäuren), den Umsetzungsgrad der Amino- bzw. Hydroxylgruppen nicht schmälerte. Alle Proben wurden nach der Behandlung mit POMA drei Tage im Soxhlet-Aufsatz mit Aceton extrahiert, um lediglich adsorptiv gebundene POMA-Moleküle zu entfernen. Dieser Schritt ist für einen analytischen Nachweis des chemisch gebundenen POMA notwendig, kann aber im Falle einer technischen Anwendung des Verfahrens entfallen.

Für das Tauchen der Proben wurden im Laufe der Untersuchungen vier verschiedene Lösungsmittel bzw. -gemische eingesetzt [1]. Als Kriterium für das erfolgreiche Präparieren ultrahydrophober Oberflächen wurden sowohl die Fortschreit- ( $\theta_a$ ) als auch die Rückzugskontaktwinkel ( $\theta_r$ ) gemessen. Ultrahydrophobe Oberflächen sind durch eine Kontaktwinkelhysterese ( $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$ ) nahe Null gekennzeichnet, wobei die Kontaktwinkel  $\theta_a$  und  $\theta_r$  über  $150^\circ$  liegen.

Aceton erwies sich als das optimale Lösungsmittel für die Umsetzung der *Aluminiumoxid/Chitosan-Composites* mit POMA. Die systematischen Untersuchungen, die im Folgenden vorgestellt werden, konzentrieren sich daher auf die Proben, bei denen Aceton als Lösemittel für POMA verwendet wurde. Mit THF wurden vergleichbare Resultate erzielt, dieses Lösungsmittel erscheint jedoch auf Grund seiner Eigenschaften (Peroxidbildung) technologisch weniger geeignet (Resultate mit anderen Lösungsmitteln siehe [1]). Bei einer Umsetzung in wässriger Lösung konnten keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden (starke Zerstörung der darunterliegenden Oxidschicht, vgl. [1]). Abbildung 13 und Abbildung 14 geben einen Überblick über die gemessenen Kontaktwinkel der Proben, bei denen Aceton als Lösungsmittel verwendet wurde. Wie Abbildung 13 und Abbildung 14 zeigen, resultieren über einen Bereich von 0,1–0,02 g POMA / Probe und für Tauchzeiten von 0,5–3 h stets ultrahydrophobe Eigenschaften der *Aluminiumoxid/Chitosan/POMA-Composites*. Auf die gemessenen Kontaktwinkel haben die Wärmebehandlungen vor der Chitosanaufbringung und der Temperierungsschritt nach der POMA-Behandlung keinen Einfluss. Die Art der Chitosanbeschichtung (*Spin-coating* – Abbildung 14 oder elektrolytisch – Abbildung 13) hatte ebenfalls keinen Einfluss auf die gemessenen Kontaktwinkel.



**Abbildung 13:** Kontaktwinkel von *Aluminiumoxid/Chitosan/POMA-Composites*, Chitosan *elektrolytisch* aufgebracht, ■ Fortschreitkontaktwinkel  $\theta_a$ , ■ Rückzugskontaktwinkel  $\theta_r$ , nach POMA-Behandlung getemperte Proben gelb unterlegt, WB: Proben nach Anodisierung 1 h bei 450 °C wärmebehandelt, Lösungsmittel: Aceton.

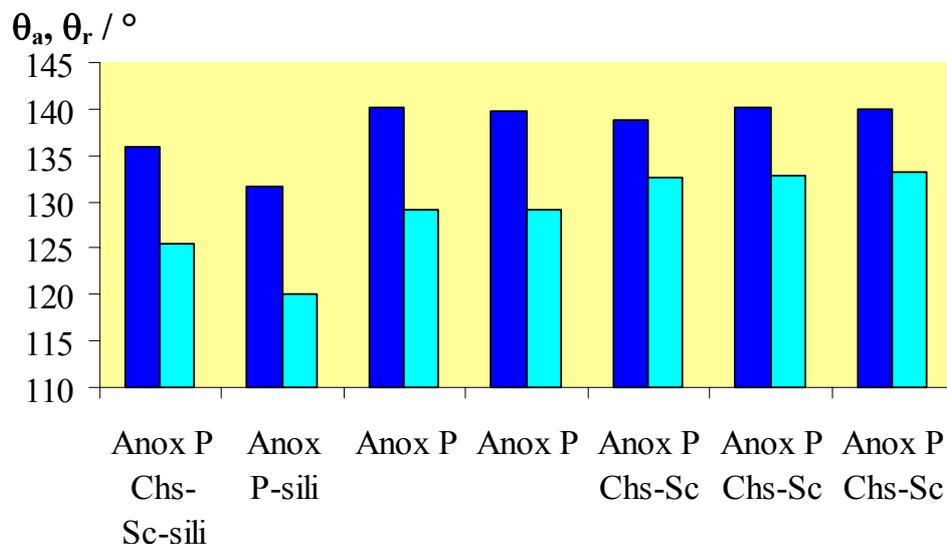


**Abbildung 14:** Kontaktwinkel von *Aluminiumoxid/Chitosan/POMA-Composites*, Chitosan durch *Spin-coating* aufgebracht, ■ Fortschreitkontaktwinkel  $\theta_a$ , ■ Rückzugskontaktwinkel  $\theta_r$ , nach POMA-Behandlung getemperte Proben gelb unterlegt, WB: Proben nach Anodisierung 1 h bei 450 °C wärmebehandelt, Lösungsmittel: Aceton.

Wird die oberflächliche Oxidschicht jedoch silifiziert (vgl. [1] bzw. Abschnitt 1.3) zeigte sich ein verändertes Verhalten der Oberflächen. Die Ultrahydrophobie ging teilweise verloren. Unterschiede bei den silifizierten Proben sind auf eine unterschiedliche Reihenfolge der Beschichtungsschritte zurückzuführen. Wurden die Proben zuerst mit Chitosan beschichtet und danach silifiziert, wiesen die danach mit POMA behandelten Proben ultrahydrophobe Eigenschaften auf. Erfolgte hingegen der Silifizierungsschritt vor der Chitosanbeschichtung, wurden kleinere Kontaktwinkel und deutlich größere Kontaktwinkelhysteresen gemessen (Abbildung 13 und Abbildung 14 jeweils letzte drei Proben). Die Silifizierung der Schichten

hatte eine Verbesserung des Abriebverhaltens der *Composite*-Schichten zum Ziel. Dieser Aspekt wird im Kapitel 4 diskutiert.

Die von der Nehlsen-BWB Flugzeug-Galvanik Dresden GmbH & Co. KG in Phosphorsäure (AnoxP) aufgerauten Proben wurden ebenfalls mit POMA beschichtet. Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen dieser Proben sind in Abbildung 15 zusammengefasst. Bei keiner Probe dieser Reihe konnte ultrahydrophobes Verhalten festgestellt werden. Die Kontaktwinkel lagen stets unter  $140^\circ$  und die Kontaktwinkelhysterese war 6 bis  $10^\circ$  größer als bei den AnoxS-Proben. So konnten bei geringen Neigungen dieser Oberflächen keine Wassertropfen abrollen. Offenbar reichte die Strukturierung der Oberfläche nicht aus, um die Adhäsionskräfte zwischen Wasser und Oberfläche ausreichend zu verringern. POMA scheint als Hydrophobierungsmittel sowohl auf den chitosanfreien Oberflächen als auch in Verbindung mit Chitosan für diese Oberflächen ungeeignet zu sein. Schon die Chitosanbeschichtung bzw. ein zusätzliches Silifizieren kann zum Verlust der Mikrostruktur führen. Mit anderen Polymerüberzügen ließen sich aber die deutlich feineren AnoxP-Schichten erfolgreich hydrophobieren [2].

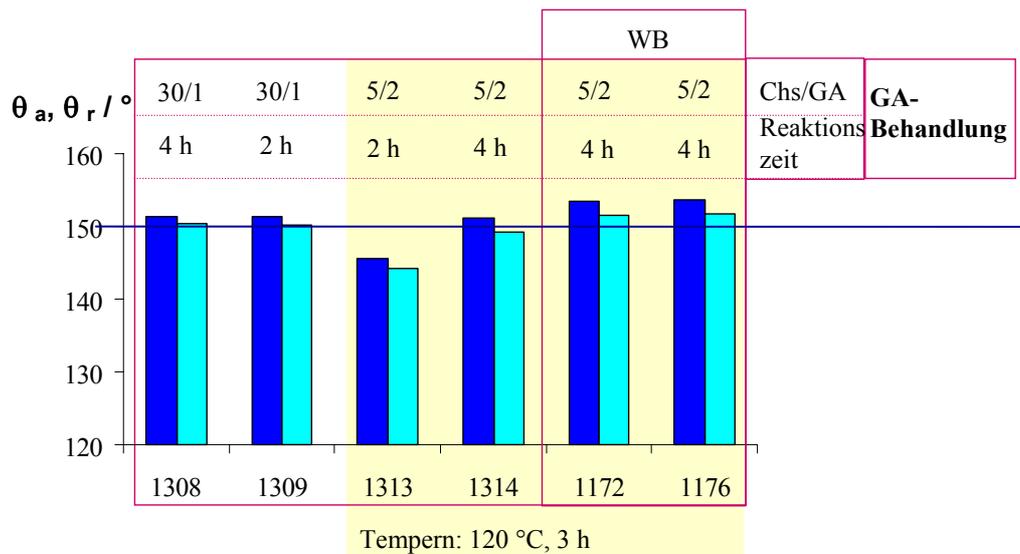


**Abbildung 15:** Kontaktwinkel von *Aluminiumoxid(AnoxP)/Chitosan/POMA-Composites*, Chitosan durch *Spin-coating* (Sc) aufgebracht, ■ Fortschreitkontaktwinkel  $\theta_a$ , ■ Rückzugskontaktwinkel  $\theta_r$ , alle Proben: 0,05 g POMA/Probe, Tauchzeit: 0,5 h, nach POMA-Behandlung getempert, sili: silifizierte Proben, Lösungsmittel: Aceton.

XPS-Spektren belegen die erfolgreiche Anbindung des POMA an die *Aluminiumoxid/Chitosan-Composite*-Oberfläche [1]. Die kovalente Anbindung erfolgte sowohl durch Amid- als auch durch Imidbindungen. Zusätzlich sind auch elektrostatische Wechselwirkungen möglich.

Da die Imidbildung thermodynamisch begünstigt ist und durch ihr Entstehen eine zusätzliche Stabilisierung der POMA-Schicht erwartet wird [9], [10], wurden thermische Nachbehandlungen durchgeführt. Die angestrebte Umwandlung von Amid- zu Imidbindungen konnte jedoch nicht sicher nachgewiesen werden.

Um gegebenenfalls die Polymerschicht weiter zu stabilisieren und damit die Schichten abriebfester zu gestalten, wurde in einigen Versuchen das Chitosan vor der POMA-Behandlung zusätzlich mit Glutaraldehyd vernetzt.



**Abbildung 16:** Kontaktwinkel von *Aluminiumoxid/Chitosan/POMA-Composites*, Chitosan mit GA teilvernetzt, ■ Fortschrittkontaktwinkel  $\theta_a$ , ■ Rückzugskontaktwinkel  $\theta_r$ , alle Proben: 0,05 g POMA/Probe, Tauchzeit: 0,5 h; 1309 und 1314: 1 h, nach POMA-Behandlung getemperte Proben gelb unterlegt, WB: Proben nach Anodisierung 1 h bei 450 °C wärmebehandelt, Lösungsmittel: Aceton.

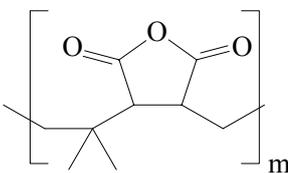
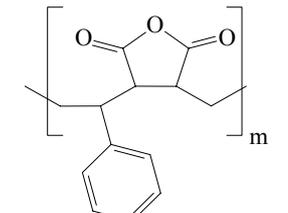
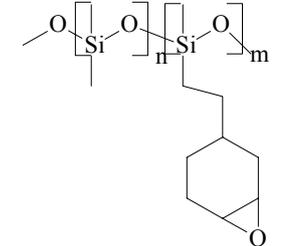
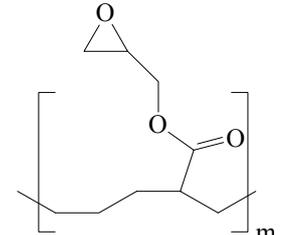
Die molaren Verhältnisse von Chs/GA wurden so gewählt, dass noch eine ausreichende Anzahl an reaktiven Aminogruppen zur Umsetzung mit dem Copolymeren zur Verfügung stand. Die resultierenden Materialien weisen ebenfalls ultrahydrophobe Oberflächeneigenschaften auf (siehe Abbildung 16). Eine Auswertung der Versuche im Hinblick auf ihre Abriebfestigkeit erfolgt im Kapitel 3.

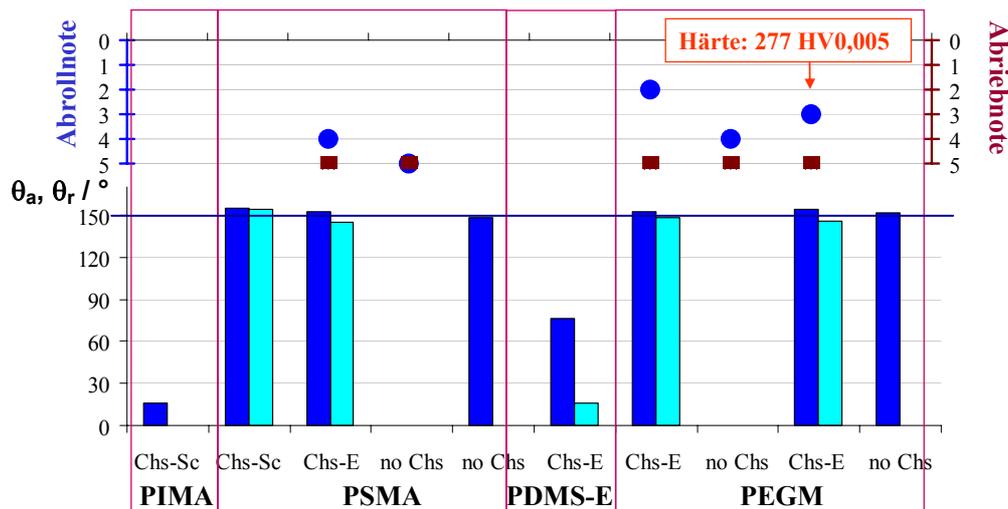
Da die Umsetzung mit dem Copolymer POMA sehr gute Ergebnisse lieferte, wurden noch weitere Copolymere zur Hydrophobbeschichtung getestet. Dazu wurden ausschließlich AnoxS-Proben mit und ohne Chitosanschicht verwendet. Einen Überblick geben Tabelle 2 und Abbildung 17. Zwei der getesteten Copolymere ergaben nach der Reaktion mit den *Aluminiumoxid/Chitosan-Composites* kein hydrophobes Verhalten der Oberflächen. Nach Reaktion mit PSMA und PEGM wurden zum Teil entsprechend hohe Kontaktwinkel mit einer

relativ kleinen Kontaktwinkelhysterese gemessen. Diese Messergebnisse zeigten aber eine große Streuung und waren nicht ausreichend reproduzierbar. Das Polymer PEGM löst sich nur begrenzt und bei höheren Temperaturen, so dass hier im Vergleich zum POMA-Verfahren der synthetische Aufwand deutlich erhöht wäre.

Zudem waren die Werte aus den Abriebversuchen signifikant schlechter als im Falle des POMA (siehe Abschnitt 3)

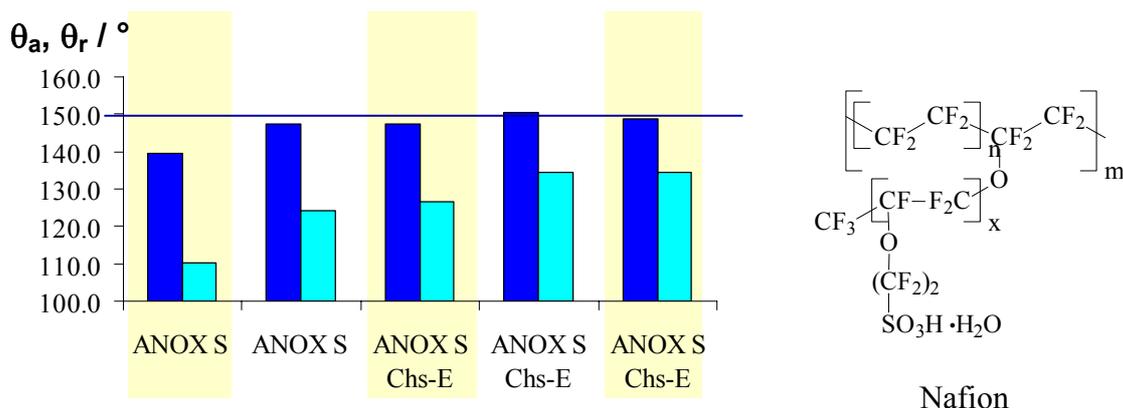
**Tabelle 2:** Übersicht über Hydrophobierungsversuche mit reaktiven nichtfluorierten Copolymeren

Probe	Polymer/ <i>Bedingungen</i>	Struktur	Chs	Wasser-tropfentest
1098	<b>PIMA</b> Poly(isobutylen- <i>alt</i> -maleinsäureanhydrid) <i>0,02 g in 40 ml DMF, 20 °C, 1 h, Tempern 3 h bei 120 °C, 3 d Extraktion</i>		Chs-Sc	perlt nicht ab
1099 1359 1370	<b>PSMA</b> Poly(styren- <i>co</i> -maleinsäureanhydrid) <i>0,02 g in 40 ml Aceton, 20 °C, 1 h, Tempern 3 h bei 120 °C, 3 d Extraktion</i>		Chs-Sc Chs-E kein Chs	perlt nicht ab
1324	<b>PDMS-E</b> Poly {di-methylsiloxan- <i>co</i> -[2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl]methylsiloxan} <i>0,02 g in 20 ml Toluol, 20 °C, 1 h, Tempern 3 h bei 120 °C, 3 d Extraktion</i>		Chs-E	perlt nicht ab
1325 1361 1371	<b>PEGM</b> Poly(ethylen- <i>co</i> -glycidylmethacrylat) <i>0,02 g in 20 ml Toluol, 60 °C, 1 h, Tempern 3 h bei 120 °C, 3 d Extraktion</i>		Chs-E Chs-E kein Chs	perlt langsam ab



**Abbildung 17:** Ergebnisse von Kontaktwinkelmessungen und Abriebversuchen an verschiedenen *Aluminiumoxid/Chitosan/Polymer-Composites*, alle Proben getempert ■ Fortschrittkontaktwinkel  $\theta_a$ , ■ Rückzugskontaktwinkel  $\theta_r$ , Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 2.

Nafion ist ein wasserlösliches fluoriertes Polymer, das eine große Zahl von Sulfonsäuregruppen in der Seitenkette besitzt, die sehr gut mit den entgegengesetzt geladenen Aminogruppen des Chitosans in Wechselwirkung treten können. Abbildung 18 zeigt die Kontaktwinkel von mit Nafion behandelten Proben nach ihrer Extraktion mit Methanol. Die gemessenen Winkel liegen im Bereich von 110–150°, weisen jedoch eine deutliche Kontaktwinkelhysterese von 15–30° auf. Die Proben zeigten vor der Extraktion noch alle ein ultrahydrophobes Verhalten (Wasser perlte bei geringem Neigungswinkel ab), verloren dieses jedoch nach der Extraktion.



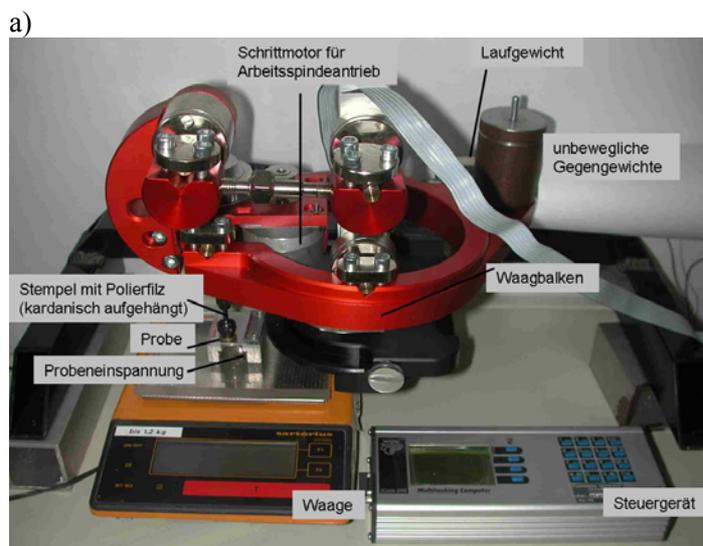
**Abbildung 18:** Kontaktwinkel von *Aluminiumoxid/Chitosan/Nafion-Composites* nach 3 d Extraktion in Methanol, 0,005% ige Nafion-Lösung (Methanol/Wasser), Tauchzeit: 2 h, getemperte Proben gelb unterlegt (120 °C, 3 h), ■ Fortschrittkontaktwinkel  $\theta_a$ , ■ Rückzugskontaktwinkel  $\theta_r$ .

Die Sulfat-Gruppen des Nafions können mit den Aminogruppen des Chitosans zwar elektrostatisch in Wechselwirkung treten, zu einer kovalenten Anbindung kommt es aber offenbar nicht, da ein großer Teil des adsorbierten Polymers bei der Extraktion wieder desorbiert wird. Das Ergebnis belegt die geringere Beständigkeit der elektrostatischen Wechselwirkungen.

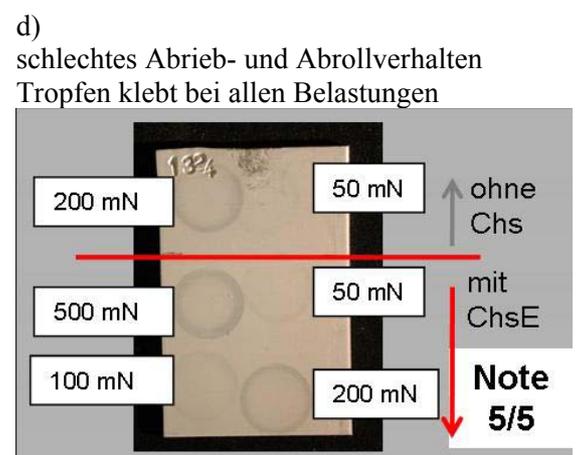
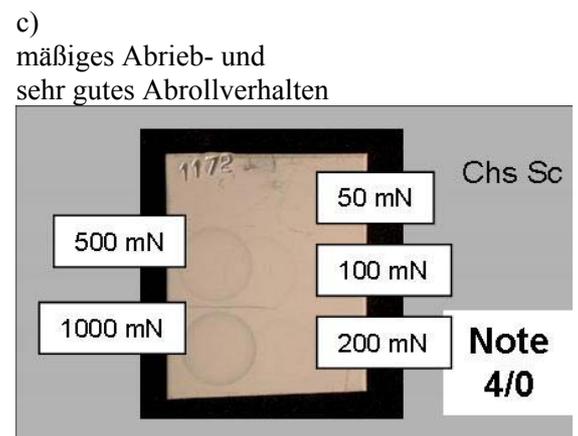
### 3 Mechanische Beständigkeit

Die *Mikrohärte HV0,005* (50 mN) der Schichten wurde an polierten Querschliffen in der Schichtmitte gemessen. Zusammen mit dem Abriebtest ist dieser Härtewert für eine Einschätzung der mechanischen Stabilität des Schichtverbundes geeignet [2]. Eine Oberflächenhärte lässt sich wegen der Rauigkeiten diesen Schichten nicht bestimmen.

Der *Abriebtest* wurde an einem im Institut für Werkstoffwissenschaft der TU Dresden entwickelten und gefertigten Versuchsstand durchgeführt. Dabei wird eine mit Polierfilz beklebte Ronde ( $\varnothing=10$  mm) je einmal mit definierter Last auf der beschichteten Probe gedreht (vgl. [1]). Die Bewertung erfolgt qualitativ mit zwei Noten. Die Abriebsnote beurteilt die visuell sichtbaren Abriebspuren und die Abrollnote schätzt das Verhalten eines auf die Abriebspur aufgesetzten Wassertropfchens ein (Abbildung 19). Der Abriebtest wurde ausschließlich an hydrophobierten Proben durchgeführt.



- b)
- Abriebsnote
- 5: Abriebspuren sichtbar bei 50 mN (entspricht Flächenbelastung von  $75 \text{ N/m}^2$ )
  - 4: Abriebspuren sichtbar bei 100 mN ( $150 \text{ N/m}^2$ )
  - 3: Abriebspuren sichtbar bei 200 mN ( $300 \text{ N/m}^2$ )
  - 2: Abriebspuren sichtbar bei 500 mN ( $750 \text{ N/m}^2$ )
  - 1: Abriebspuren sichtbar bei 1000 mN ( $1500 \text{ N/m}^2$ )
  - 0: keine Abriebspuren sichtbar bei 1000 mN ( $1500 \text{ N/m}^2$ )
- Abrollnote
- 5: Kleben des Wassertropfens bei 50 mN
  - 4: Kleben des Wassertropfens bei 100 mN
  - 3: Kleben des Wassertropfens bei 200 mN
  - 2: Kleben des Wassertropfens bei 500 mN
  - 1: Kleben des Wassertropfens bei 1000 mN bzw.
  - 0: Abrollen des Tropfens bei 1000 mN



**Abbildung 19:** Prüfvorrichtung zur Charakterisierung der Abriebbeständigkeit (a), Notenspiegel (b) und typische Beispielpromen mit Abriebspuren nach verschiedenen Belastungen: c) AnoxS + Chs-Sc + GA-vernetzt + POMA + Tempem + Extrahieren d) AnoxS + Chs-E + PDMS-E/Toluen + Tempem + Extrahieren.

Bei den mittels *Spin-coating* beschichteten Proben konnten fünf Abriebfelder (Abbildung 19c), bei Proben mit katodisch abgeschiedenem Chitosan konnten nur vier Abriebfelder gesetzt werden, da Chitosan nur im Tauchbereich vorhanden ist (Abbildung 19d).

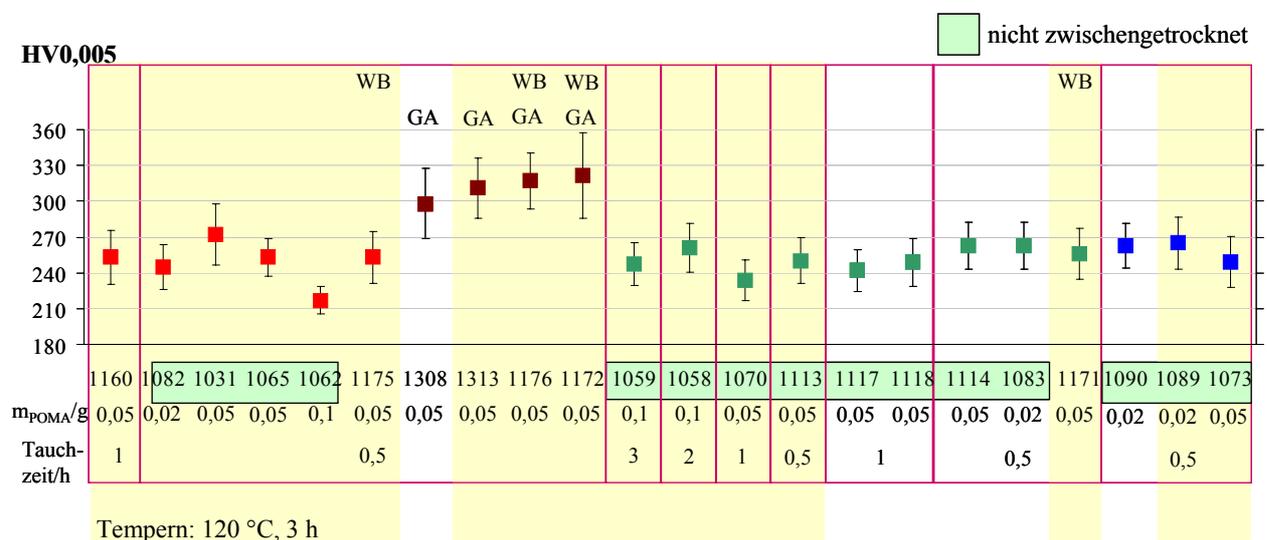
Für das Abroll- und Abriebverhalten wurden die Noten 0 = sehr gut bis Note 5 = unbefriedigend vergeben.

Zur Charakterisierung der beim Abriebtest eingetretenen Schadensphänomene wurden *REM*-Untersuchungen an Schichtoberflächen, Kryobruchflächen sowie an polierten und geätzten Querschliffen, Rauheitsmessungen mit dem *Microglider*, XPS und *infrarotspektrometrische Messungen* (Fourier-Transform-IR-Reflexions-Absorptions-Spektrometrie FT-IRRAS) inner- und außerhalb der beaufschlagten Flächenteile durchgeführt. Bei letzteren wurde pro Messpunkt ein Gebiet von etwa 100 µm Durchmesser analysiert.

### 3.1 Härtemessungen

Vor der Hydrophobierung wurde die Härte der AnoxS-Schichten (ca. 250 HV0,005) durch Chitosan (unabhängig von der Art der Chitosanbeschichtung) zunächst um etwa 30 HV0,005 verringert [1].

Abbildung 20 zeigt Härtewerte ausgewählter *Composite*-Proben, die in Aceton mit POMA beschichtet wurden.

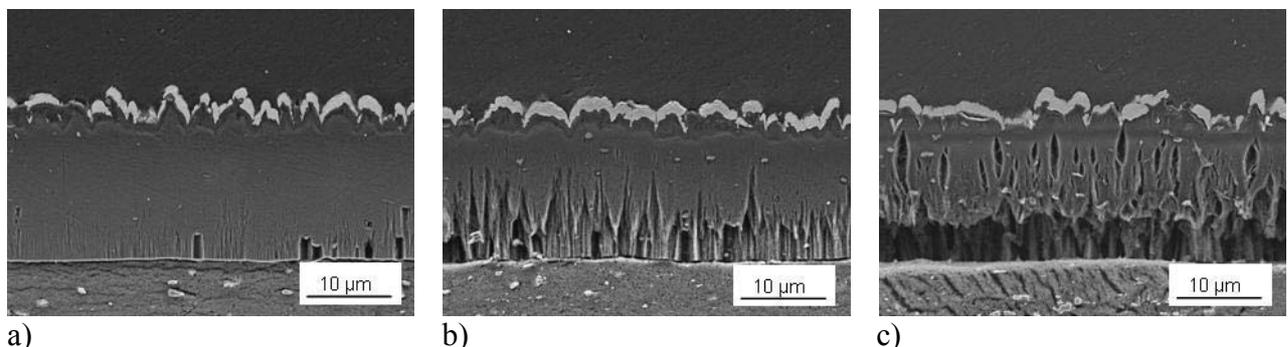


**Abbildung 20:** Mikrohärte HV0,005 von *Composite*-Proben nach Hydrophobierung mit POMA in Aceton, ■ Chitosan elektrolytisch aufgebracht, ■ Chitosan elektrolytisch aufgebracht und mit GA vernetzt, ■ Chitosan mit *Spin-coating* aufgebracht, ■ ohne Chitosan; nach POMA-Beschichtung; getemperte Proben gelb unterlegt, WB: Proben nach Anodisierung 1 h bei 450 °C wärmebehandelt, Lösungsmittel: Aceton.

Nach der Hydrophobierung mit POMA stieg, unabhängig von der Art der Chitosanaufbringung, die Härte der meisten mit Chitosan und POMA behandelten Proben wieder auf Werte zwischen 220 und 280 HV<sub>0,005</sub> an. Die Methode der Chitosanbeschichtung, die Art des Lösungsmittels für POMA (Aceton, THF), sowie das nachträgliche Tempern bei 120 °C waren dabei ohne Einfluss. Auch die mit POMA hydrophobierten Proben ohne Chitosan wiesen Härten im Bereich um 250 HV<sub>0,005</sub> auf [1]. Eine Verminderung des Wassergehaltes des Schichtverbundes wirkte sich stets härtesteigernd aus. Das zeigt sich z. B. an den teilweise höheren Härtewerten der wärmebehandelten Proben (WB nach der Anodisierung: 450 °C, 1 h).

Durch die Hydrophobierung mit POMA verändert sich das Aussehen der finalpolierten Querschliffe nicht (siehe Abbildung 5 und Abbildung 21). Durch das Ätzen wurden die Schichten substratseitig unterschiedlich stark angegriffen. Bei den Proben, die mittels *Spin-Coating* mit Chitosan beschichtet waren, gab es meist einen geringeren Ätzangriff als bei den Proben mit katodisch aufgebrachtem Chitosan. Die Proben, bei denen die Chitosanschicht vor der Hydrophobierung zusätzlich mit Glutaraldehyd vernetzt wurden, waren am stärksten angegriffen. Es ist zu vermuten, dass ein stärkerer Ätzangriff dann erfolgte, wenn bei den einzelnen Präparationsschritten Wasser in die Schicht eindringen konnte.

Im Vergleich zu den nur mit Chitosan beschichteten Proben erschien der obere Schichtbereich der hydrophobierten Proben nach dem Ätzen dichter als die übrige Schicht. Der ca. 2 µm breite Oberflächenbereich könnte die Eindringtiefe von POMA markieren. Bei ersten EDX-Untersuchungen auf solchen Bruchflächen wurde eine Kohlenstoffanreicherung an der Schichtoberfläche festgestellt. Da aber die Proben auch chitosanbeschichtet waren, könnte der Kohlenstoffgradient vom Chitosan oder/und vom POMA herrühren.



**Abbildung 21:** REM-Bilder geätzter Querschliffe von Chitosan beschichteten Proben mittels *Spin-Coating* (a), von Proben mit katodisch aufgebrachtener Chitosanschicht (b) und Proben mit katodisch aufgebrachtener und zusätzlich mit Glutaraldehyd vernetzter Chitosanschicht (c) nach dem Hydrophobieren mit POMA.

Es ist anzumerken, dass mit den geätzten Schlibbildern das Ätzverhalten in speziell diesem basischen Ätzmittel wiedergeben wird. Eine allgemeine Aussage zur chemischen Beständigkeit der Schichtsysteme ist damit nicht zulässig.

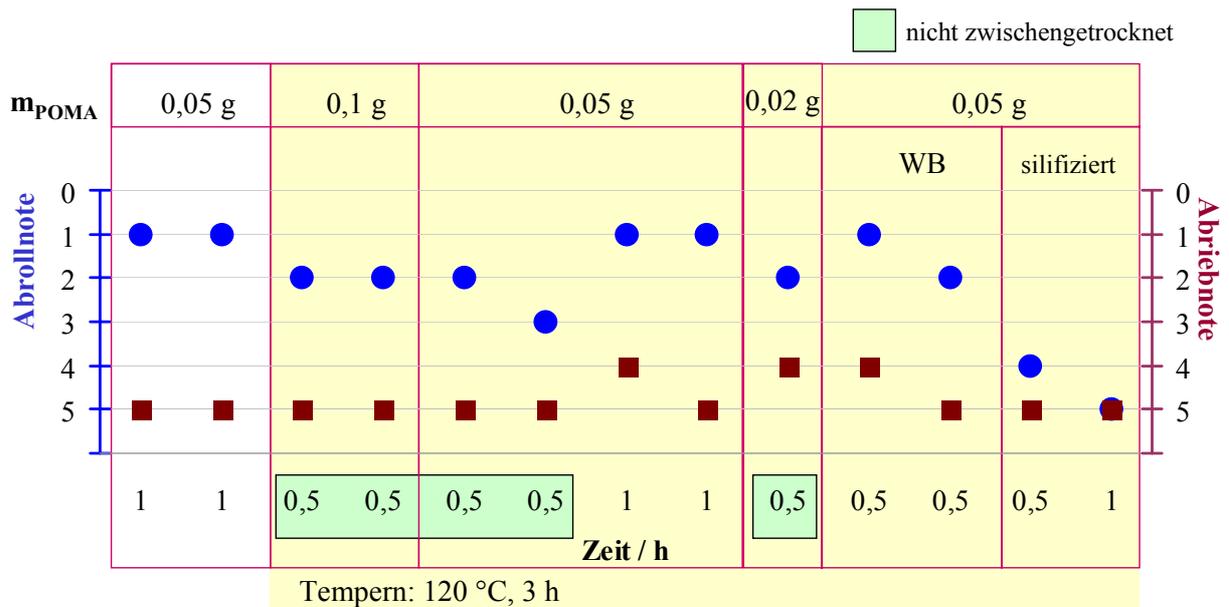
Die Silifizierung der Proben, die bei gleichzeitigem Erhalt der porösen Struktur und der Ultrahydrophobie eine Erhöhung der Schichthärte bewirken sollte, brachte nicht den gewünschten Erfolg. Vor der Hydrophobierung konnte allerdings durch das Silifizieren von Proben mit und ohne Chitosan ein leichter Härteanstieg festgestellt werden. [1]. Nach dem Hydrophobierungsschritt konnte aber kaum eine höhere Härte erreicht werden, die Härten lagen im Bereich um 250 HV<sub>0,005</sub>. Das Auskleiden bzw. Auffüllen der porigen Oxidschicht durch die Polykieselsäure, welchen an den Kryobruchflächen andeutungsweise zu erkennen war, scheint nicht zu einer Härtesteigerung zu führen. Bezüglich der Härte wies die Methode also keine Vorteile auf.

Eine deutliche Verbesserung der Schichthärte wurde mit der teilweisen Vernetzung des Chitosans mit Glutaraldehyd (GA) vor der POMA-Beschichtung erzielt. Die Härtemessung bei vier ausgewählten GA-vernetzten Proben ergab mit 300-320 HV<sub>0,005</sub> deutlich höhere Härtewerte als bei den nicht vorvernetzten Schichtsystemen. Da bei diesen Schichtsystemen auch sehr hohe Kontaktwinkel mit geringer Hysterese gemessen wurden, eröffnet sich eine neue Möglichkeit, die Schichtstabilität zu erhöhen.

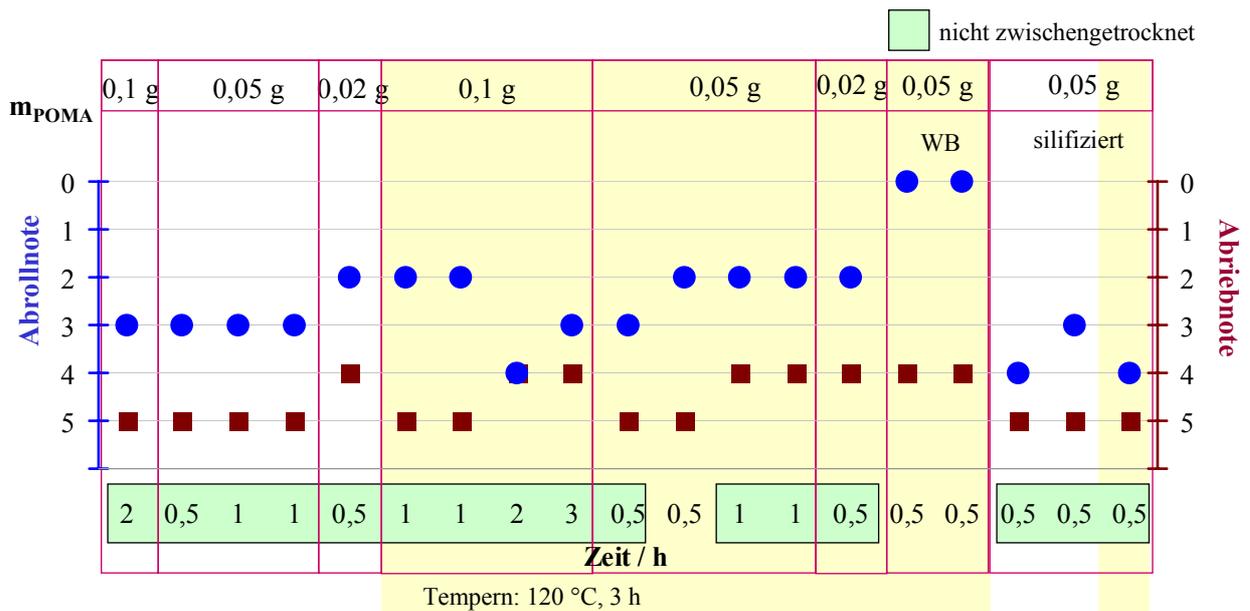
### **3.2 Abriebverhalten nach der Hydrophobierung**

Wie aus Abbildung 13 und Abbildung 14 ersichtlich, wiesen alle *AnoxS/Chitosan/POMA-Composite*-Proben das geforderte ultrahydrophobe Verhalten mit entsprechenden hohen Kontaktwinkeln und kleinen Kontaktwinkelhysteresen auf. Für die angestrebte Nachhaltigkeit der Beschichtungen sollten diese Eigenschaften im Idealfall auch nach einer mechanischen Beanspruchung und dem damit verbundenen Abrieb erhalten bleiben. Abbildung 22 und Abbildung 23 zeigen für die verschiedenen mit POMA beschichteten *Composites* die Bewertung der dazu durchgeführten Abriebtests.

Auf den Proben waren bis auf wenige Ausnahmen Abriebspuren schon nach der geringsten Belastung (50 mN) erkennbar (Abriebnoten 4 oder 5). Das kann an der niedrigen Härte dieser Schichten liegen. Der entsprechende Schichtabrieb war auch auf dem Polierfilz zu sehen.



**Abbildung 22:** Abrieb- und Abrollnoten von *Aluminiumoxid/Chitosan/POMA-Composites*, Chitosan *elektrolytisch* aufgebracht, nach POMA-Beschichtung getemperte Proben gelb unterlegt, WB: Proben nach Anodisierung 1 h bei 450 °C wärmebehandelt, Lösungsmittel: Aceton.



**Abbildung 23:** Abrieb- und Abrollnoten von *Aluminiumoxid/Chitosan/POMA-Composites*, Chitosan durch *Spin-coating* aufgebracht, nach POMA-Beschichtung getemperte Proben gelb unterlegt, WB: Proben nach Anodisierung 1 h bei 450 °C wärmebehandelt, Lösungsmittel: Aceton.

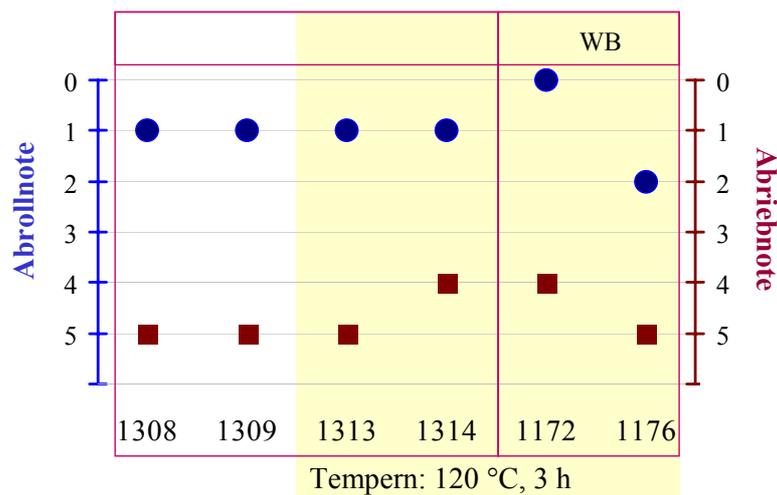
Die Ultrahydrophobie blieb aber bis zu größeren Abriebelastungen erhalten (bis 500 mN → Abrollnote 1 und teilweise sogar bis 1000 mN → Abrollnote 0). Gute bis sehr gute Abrollnoten wiesen die Proben auf, die vor der Chitosanbeschichtung einer Wärmebehandlung

unterzogen wurden. Das Zwischentrocknen der Proben bei 40 °C und 5 mbar vor der Hydrophobierung mit POMA wirkte sich ebenfalls positiv auf das Abrollverhalten aus. Das zeigte sich insbesondere bei den Proben mit elektrolytisch aufgebrachtem Chitosan. Meist ergeben sich hier Abrollnoten von 1. Die Reaktionsbedingungen der POMA-Tauchbehandlung in den hier variierten Grenzen und die nachfolgende Temperierung bei 120 °C zeigten keinen deutlichen Einfluss auf die Abriebeigenschaften der Schichten.

Deutlich schlechtere Abrollnoten wiesen lediglich die silifzierten Proben auf. Dabei spielte es keine Rolle, ob dieser Schritt vor oder nach der Chitosanbeschichtung durchgeführt wurde. Die Ursachen dafür wurden bereits in [1] ausführlich diskutiert.

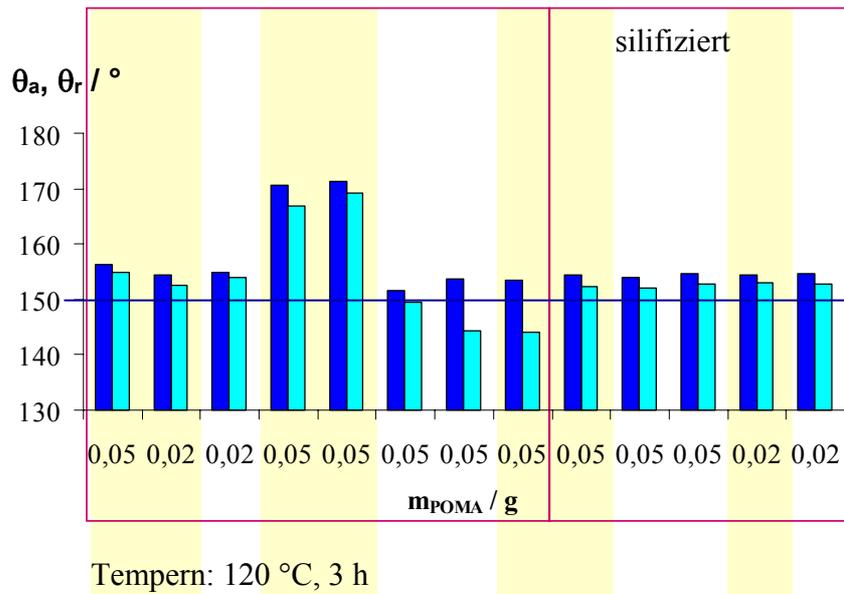
Die besten Abrollnoten wurden für die GA-vernetzten Schichten erhalten. Die zugehörigen Abriebeigenschaften lagen aber auch zwischen 4 und 5 (siehe Abbildung 24).

Die Ergebnisse zeigen, dass gute Abrollergebnisse insbesondere bei Proben mit Härten über 280 HV0,005 erzielt wurden (vgl. Abbildung 20).

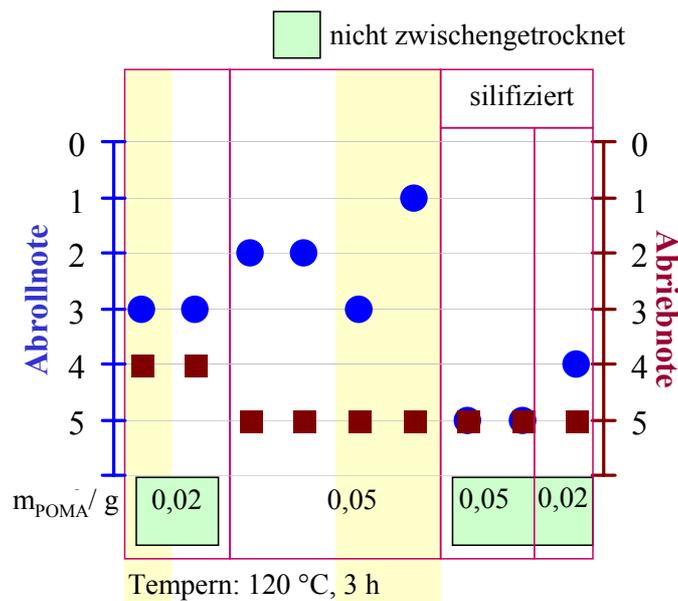


**Abbildung 24:** Abrieb- und Abrollnoten der glutaraldehydvorvernetzten *Aluminiumoxid/Chitosan/POMA-Composites*, 1172: Chitosan durch *Spin-coating* aufgebracht, alle anderen: Chitosan elektrolytisch aufgebracht, POMA: 0,05 g POMA/Probe (alle Proben), Tauchzeit: 1309, 1314: 1 h, alle übrigen: 0,5 h, nach POMA-Beschichtung; getemperte Proben gelb unterlegt, WB: Proben nach Anodisierung 1 h bei 450 °C wärmebehandelt, Lösungsmittel: Aceton

Um eigens die Wirkung von Chitosan auf das Abriebverhalten einzuschätzen, wurden auch eine Reihe von Proben, die ohne Chitosan mit POMA hydrophobiert wurden, untersucht (Abbildung 25 und Abbildung 26). Es zeigten sich einige Unterschiede zu den *Composite*-Schichten mit Chitosan. Die Fortschreitkontaktwinkel waren stets über 150°, in einigen Fällen gab es aber größere Kontaktwinkelhysteresen, wie Abbildung 25 zeigt.



**Abbildung 25:** Kontaktwinkel von *Aluminiumoxid/POMA-Composites*, ■ Fortschrittkontaktwinkel  $\theta_a$ , ■ Rückzugskontaktwinkel  $\theta_r$ , nach POMA-Beschichtung getemperte Proben gelb unterlegt, Lösungsmittel: Aceton.

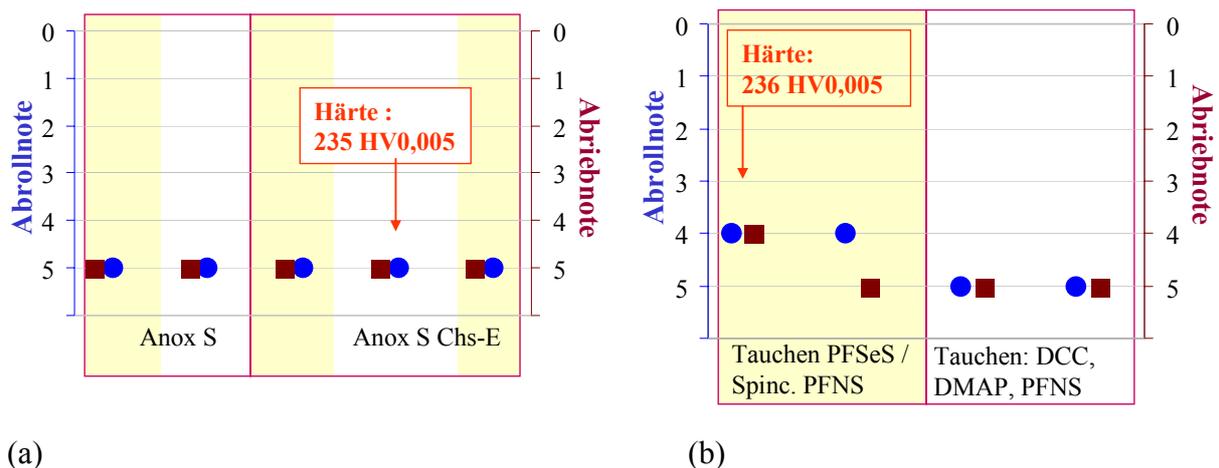


**Abbildung 26:** Abbildung: Abrieb- und Abrollnoten von *Aluminiumoxid/POMA-Composites*, Tauchzeit: 0,5 h, nach POMA-Beschichtung getemperte Proben gelb unterlegt, Lösungsmittel: Aceton.

Die Abriebnoten lagen im üblichen Bereich zwischen 4 und 5. Das Abrollverhalten der nur mit POMA behandelten Anox S-Proben war jedoch schlechter als bei vergleichbaren Proben mit einer Chitosanschicht. Diese Proben verloren schon nach mittlerer Belastung ihre ultrahydrophoben Eigenschaften. Die Chitosanzwischenschicht bewirkt durch die Möglichkeit der reaktiven Verknüpfung von Amino- und Säureanhydridgruppen offenbar eine bessere Anbindung der POMA-Moleküle.

Die Abrollnoten der silifizierten AnoxS-Proben (ohne Chitosan) zeigten, dass diese Schichten ihr ultrahydrophobes Verhalten schon nach sehr geringer Belastung verlieren. Die oberflächliche Polykieselsäureschicht verhindert ein tieferes Eindringen der hydrophobierenden Komponente in die Oxidschicht.

Überprüft wurde auch das Abriebverhalten Nafion-beschichteter Proben und von Schichten, die nach Verfahren I (siehe Kapitel 2.2.1 und [1]) hergestellt wurden. Die Abrieb/Abrollnoten dieser Proben sind in Abbildung 27 a und b zusammengefasst. Diese Schichten sind sowohl im Abrieb- als auch im Abrollverhalten wenig beständig und verlieren ihre ultrahydrophoben Eigenschaften schon nach geringer Belastung. Auch die Härtewerte liegen unterhalb der Werte, die bei den *Aluminiumoxid/Chitosan/POMA-Composites* gemessen wurden. Damit wird deutlich, dass für eine nachhaltige chemische Hydrophobierung einerseits eine kovalente Anbindung und andererseits eine ausreichende Oberflächenbedeckung mit hydrophoben Gruppen notwendig ist.

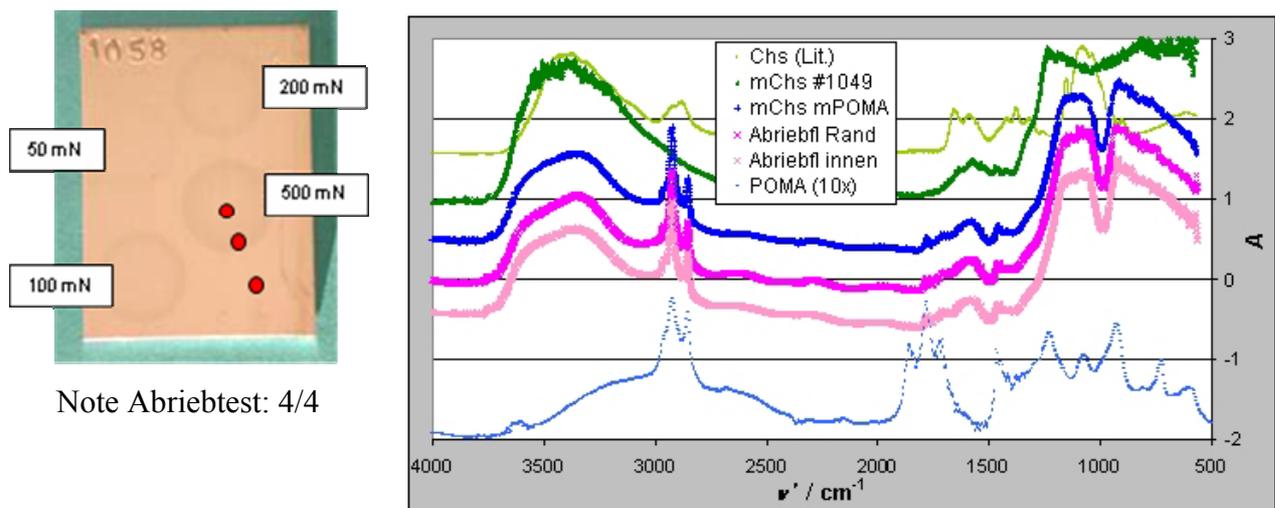


**Abbildung 27** : Abrieb- und Abrollnoten von (a) *Aluminiumoxid/(Chitosan)/Nafion-Composites* und (b) *Aluminiumoxid/(Chitosan/PFNS)-Composites* und ausgewählte Härtewerte, getemperte Proben gelb unterlegt (120 °C, 3 h).

Diese Ergebnisse legen nahe, dass das hydrophobe POMA bis zu einem gewissen Grad in die poröse *Composite*-Schicht eindringen konnte. An ausgewählten *Aluminiumoxid/Chitosan/POMA-Composites*-Proben wurden die Abriebflächen daher mit FT-IRRAS-Messungen untersucht. Dazu wurde zunächst die Probe 1065 (AnoxS/Chitosan/POMA) ausgewählt, die mit der Note 5/2 ein vergleichsweise gutes Verhalten aufwies. Hier ergaben Serienmessungen, die jeweils zwei Abriebfelder (50 und 100 mN, 200 und 500 mN) einschlossen, keinerlei Unterschiede in den Spektren. Analoge Messungen fanden auf Proben statt, bei denen die Abriebtests zu deutlichen Verschlechterungen im Benetzungsverhalten

geführt hatten (Probe 1031, AnoxS/Chs/POMA, Note 5/3; Probe 1058, AnoxS/Chs (Sc) POMA, Note 4/4). Abbildung 28 gibt die Befunde für Probe 1058 wieder. Einerseits wird deutlich, dass die Banden des Chitosan (im Zustand AnoxS/Chs) nur schwach ausgeprägt (ca.  $1620\text{ cm}^{-1}$ ) oder teilweise durch starke Banden von POMA überdeckt sind, während sich das Vorliegen von POMA klar durch die Doppelbande der C-H-Streckschwingungen bei  $2850$  und  $2920\text{ cm}^{-1}$  und weitere, kleinere Banden äußerte. Zusätzlich lässt sich erkennen, dass POMA innerhalb der Abriebfläche noch vorhanden ist, also im Zuge der Tauchbehandlung offensichtlich in die oxidische Schicht eindringt. Das verschlechterte Benetzungsverhalten nach dem Abrieb sollte also vorzugsweise durch die Beeinträchtigung der Morphologie hervorgerufen worden sein. Dies bestätigten auch XPS-Untersuchungen.

Auffällig ist bei den IR-Spektren der Abriebflächen auch, dass sehr typische starke Banden des Originalpolymers POMA, die Streckschwingungen für cyclische Anhydride bei  $1858$  und  $1780\text{ cm}^{-1}$ , lediglich als sehr schwache Banden in Erscheinung treten. Das ist auch ein Hinweis auf die veränderte chemische Struktur des angebondenen Polymers (vgl. Abbildung 12).



a)

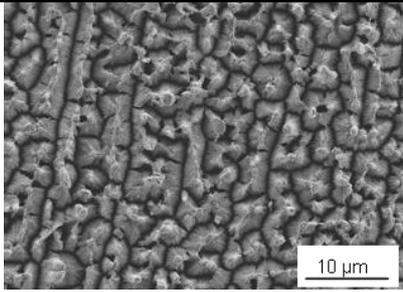
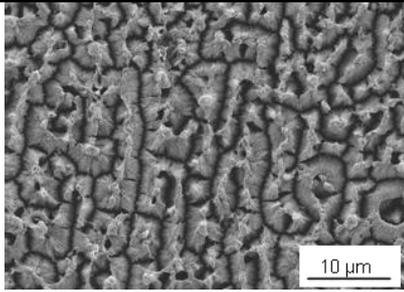
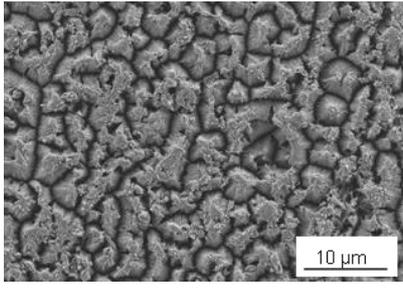
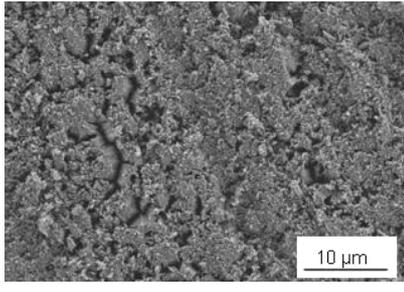
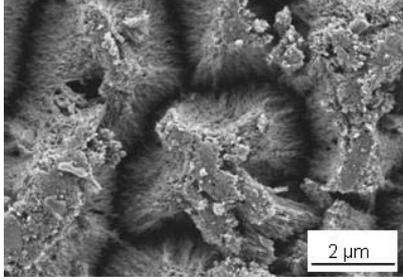
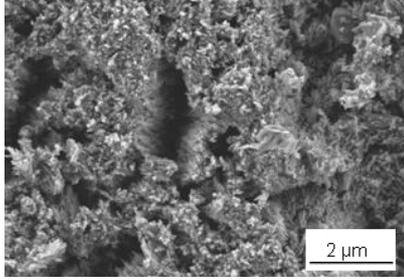
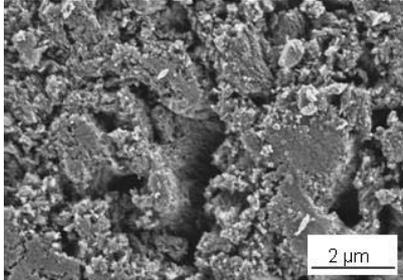
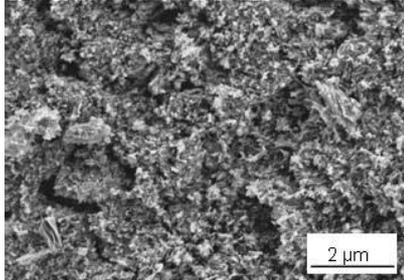
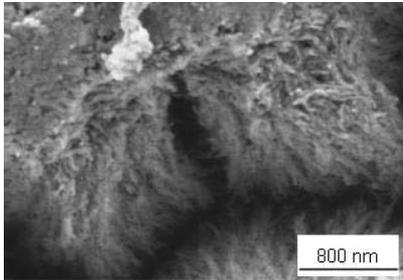
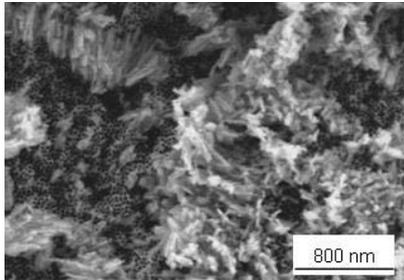
b)

**Abbildung 28:** a) Oberfläche der Probe 1058 AnoxS/Chs/POMA nach Abriebtest (Abriebfelder mit unterschiedlichen Belastungen) b) IR-Spektren gestaffelt, aufgenommen an den rot gekennzeichneten Punkten der Probe 1058, Chitosanvergleichsspektrum aus [3], POMA (Drift-Spektrum) und Probe 1049 AnoxS/Chs).

Abbildung 29 zeigt Schädigungsbilder einer als sehr gut bewerteten (a) Probe (1172:

AnoxS+Chs-Sc+GA-vern.+POMA) und einer als schlecht (b) eingestuften Probe (1324:

AnoxS+Chs-E+PDMS-E) nach unterschiedlichen Belastungen (siehe auch Abbildung 19).

	1172	1324
ohne Abriebbelastung 2000:1		
Belastung <b>200 mN</b>  Übersicht 2000:1	nach Abriebtest Note 4/0 	nach Abriebtest Note 5/5 
Ausschnitt 10000:1		
Belastung <b>500 mN</b>  Ausschnitt 10000:1		
Ausschnitt 30000:1		

**Abbildung 29:** REM-Bilder der Schichtoberflächen von Proben mit guter und schlechter Abriebbewertung vor und nach dem Abriebtest mit verschiedenen Belastungen a) 1172: AnoxS + Chs-Sc + GA-vernetzt + POMA + Tempern + Extrahieren, b) 1324: AnoxS + Chs-E + PDMS-E/Toluen + Tempern + Extrahieren.

Die Schichtoberflächen unterschieden sich vor dem Abriebversuch nicht. Nach einer Belastung von ca. 200 mN waren sehr große Unterschiede zu erkennen. Während die Oberflächenprofilierung bei der GA-vorvernetzten und mit POMA beschichteten Probe nur wenig verändert ist (es sind lediglich die oberen Schichtkuppen abgerieben), kann man die ursprüngliche Oberflächenmorphologie bei der mit PDMS-E beschichteten Probe kaum noch erkennen. Bei der Belastung von 500 mN war der Unterschied noch ausgeprägter. Trotz abgeriebener oberer Schichtbereiche war noch eine ausreichende Oberflächenrauheit vorhanden, sodass die Probe 1172 ultrahydrophob blieb. Unterhalb der Abriebstellen ist der Schichtverbund offenbar nicht zerstört. Die hydrophobierende Schicht mit langkettigen POMA-Molekülen, die kovalent und damit sehr stark an das Chitosan gebunden sind, scheint nicht entfernt zu sein. Somit gehen die ultrahydrophoben Eigenschaften bei guter Schichtstabilität nicht verloren.

Anders sieht es bei der Probe, die mit dem Copolymer PDMS-E behandelt wurde, aus. Der obere Schichtbereich war schon nach geringer Abriebbelastung völlig zerstört. Schon nach einer Belastung von 200 mN brachen die oberen Schichtbereiche weg, die offenen Nanoröhren der Oxidschicht wurden freigelegt. Damit gingen die hydrophoben Eigenschaften verloren und die Schichten waren nach einer geringen Schädigung hydrophil.

Die hier gezeigten Schädigungsbilder sind auch für andere Probenbehandlungen typisch. Wurden im Abriebtest gute Abrollnoten erreicht, war die strukturierte Schicht nur oberflächlich abgerieben, die darunterliegende Schicht wurde nicht zerstört. Die Oberflächen waren durch Chitosan und durch die Hydrophobierung so versiegelt, dass kein Wasser in die Schicht eindringen konnte. Bei schlechten Abrieb- und Abrollnoten war unter den Abriebspuren stets eine zerrüttete Oxidschicht zu erkennen.

#### **4 Zusammenfassung**

Es konnte gezeigt werden, dass unter bestimmten Bedingungen auf anodisch oxidierten Aluminiumoberflächen eine gleichmäßige katodische Abscheidung von Chitosan möglich ist (Stromdichte  $j = -5 \text{ mA/cm}^2$ ; pH-Wert = 4; Temperatur  $T = 20 \text{ °C}$ ; Zeit  $t = 40 \text{ s}$ ). Die Chitosanmodifizierung umfasst die äußere Oberfläche und wahrscheinlich auch die Nanoporen, die sich über die gesamte oxidische Schicht erstrecken.

Die Chitosanschicht der *Composite* konnte durch polymeranaloge Reaktionen in heterogener Phase modifiziert und funktionalisiert werden. Für die Stabilität der *Aluminiumoxid/Chitosan-Composite* waren insbesondere partielle Vernetzungsreaktionen von Bedeutung, wobei der

Vernetzungsgrad über die Reaktionsführung gesteuert werden konnte. Die intra- und intermolekular vernetzten Chitosanschichten haben auf Grund der freien Amino- und Hydroxylgruppen ein hohes synthetisches Potenzial, das Folgereaktionen zur kovalenten Anbindung von hydrophobierenden Substanzen ermöglicht [11]. Die hier genutzten Reaktionen liefen vorzugsweise an den primären Aminogruppen der Chitosanmoleküle ab. Das wurde sowohl an den Chitosanmikropartikeln als auch auf den *Aluminiumoxid/Chitosan-Composites* nachgewiesen. Es wurde gezeigt, dass Vernetzung und Hydrophobierung der Chitosanschicht bei Verwendung von Poly(alkylen-*alt*-maleinsäureanhydrid)en in einem Syntheseschritt erfolgen kann. Die vorgeschlagene Reaktionsführung ist von grundlegender synthesechemischer Bedeutung, da ausschließlich wasserlösliche Polyelektrolyte (z.B. Chitosan) in homogener Phase nur unter erheblichen synthetischen Aufwendungen mit wasserunlöslichen Polymeren zur Reaktion gebracht werden können.

*Aluminiumoxid/Chitosan-Composite*, deren Chitosanschicht mit Poly(octadecen-*alt*-maleinsäureanhydrid), POMA vernetzt und hydrophobiert wurden, zeigten ultrahydrophobe Eigenschaften. Das dabei zur Anwendung kommende Tauchen der *Aluminiumoxid/Chitosan-Composite* in eine Lösung von POMA in Aceton erscheint für industrielle Anwendungen praktikabel und ist leicht in bestehende technologische Abläufe implementierbar.

Die erreichten mechanischen Eigenschaften sind viel versprechend. Ein guter Abriebwiderstand wird besonders dann erreicht, wenn das organische *Coating* die Oberfläche gut benetzt, tief in den aufgerauten, nanoporigen Oberflächenbereich eindringt, dort partiell vernetzt und damit formschlüssig einen nach außen homogenen geschlossenen Film bildet. Obwohl ein direkter Nachweis über das Eindringen der organischen Komponente (Chitosan bzw. POMA) in den tieferen Schichten des Aluminiumoxidgefüges bisher noch nicht gelang, ermuntern die Ergebnisse der Abriebtests und die nachfolgende IR-spektroskopische Analyse, weitere Arbeiten durchzuführen, die ein tiefes Eindringen der organischen Komponenten in die Oxidschicht erlauben und so zu einer mechanischen Stabilisierung der oxidischen Schicht führen bzw. das eingebettete Polymer formschlüssig mit der oxidischen Matrix verbinden.

## Literatur:

- [1] C. Blank, M. Thieme, S. Höhne, R. Frenzel, H. Worch, F. Simon: *Aluminiumwerkstoffe mit nachhaltiger ultrahydrophober Oberflächengestaltung*, Zwischenbericht 2006, Projektnummer 4212/04-04/1 und 4212/04-04/2, Sächsisches Staatsministerium für Wissenschaft und Kunst, Dresden 2006.
- [2] C. Blank, R. Frenzel, V. Hein, K.W. Stöckelhuber, K. Tittes, B. Schmidt, H. Worch, F. Simon: *Erzeugung ultrahydrophober Aluminiumwerkstoffe*, Abschlußbericht, Projektnummer 03C0340A-C, Bundesministerium für Bildung und Forschung, Berlin 2006.
- [3] S. Heinemann: *Funktionalisierung von Aluminiumoberflächen durch elektrochemisch gestützte Abscheidung von Chitosan*, Großer Beleg, TU Dresden, IfWW 2005.
- [4] W. Kutner et al.: *User Manual Electrochemical Quartz Crystal Microbalance type EQCM 5710*, Institute of Physical Chemistry of the Polish Academy of Sciences, Warszawa.
- [5] C. Blank, M. Thieme, S. Höhne, R. Frenzel, H. Worch, F. Simon: *Aluminiumwerkstoffe mit nachhaltiger ultrahydrophober Oberflächengestaltung*, Zwischenbericht 2005, Projektnummer 4212/04-04/1 und 4212/04-04/2, Sächsisches Staatsministerium für Wissenschaft und Kunst, Dresden 2005.
- [6] Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y. T.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G.: *Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold*, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321-335.
- [7] K. Matsuo, W.H. Stockmayer, F. Bangerter: *Conformational properties of poly(1-octadecene/maleic anhydride) in solution*, *Macromolecules* **1985**, *18*, 1346-1348.
- [8] S. Höhne, R. Frenzel, A. Heppe, F. Simon, *Biomacromolecules* **2007**, angenommen
- [9] U. Schmidt, S. Zschoche, C. Werner: *Modification of poly(octadecene-alt-maleic anhydride) films by reaction with functional amines*, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *87*, 1255-1266.
- [10] T. Sugama, M. Cook: *Poly(itaconic acid)-modified chitosan coatings for mitigating corrosion of aluminum substrates*, *Progress in Organic Coatings* **2000**, *38*, 79-87.
- [11] Weiterführende Arbeiten hierzu: K. Fink: Diplomarbeit, TU Chemnitz 2007.