

## Oberflächen aus Chitosan und ihre partielle Umwandlung – Benetzungsverhalten und Wechselwirkungen mit Tensiden –

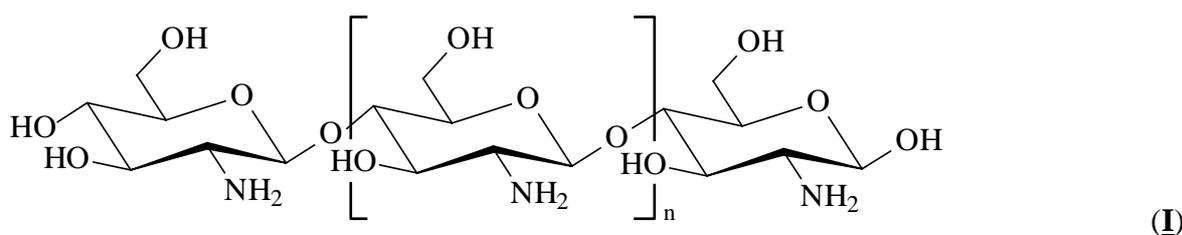
Alexander Evsjukhin<sup>1</sup>, Victoria Dutschk<sup>2</sup> und Frank Simon<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninski Prospekt 31, Moskau 119991, Rußland

<sup>2</sup>Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (IPF), Hohe Straße 6, D-01069 Dresden, Deutschland

### Einführung

Neben Cellulose und Stärke ist Chitin ein Biopolymer, das durch die belebten Natur generiert wird und aufgrund der intensiver Nutzung der natürlichen Ressourcen (z.B. Krabbenfang) in großen Mengen zur Verfügung steht. Chitin ist ein nichtschmelzendes und unlösliches Polysaccharid, das in seiner originären Form einer werkstofflichen Verarbeitung nicht zugänglich ist. Allerdings läßt sich Chitin unter weitgehenden Erhalt des polymeren Charakters durch Hydrolyse in das wasserlösliche Chitosan (**I**) umwandeln [1].



Chitosan ist aufgrund der Protonierbarkeit der Aminogruppen ein wasserlöslicher kationischer Polyelektrolyt. Darüber hinaus verleihen die Aminogruppen dem Makromolekül auch eine hohe Reaktivität, die zur Funktionalisierung durch polymeranaloge Reaktionen und Vernetzungsreaktionen genutzt werden kann [2-6].

Chitosan gilt aufgrund der natürlichen Herkunft, vielfältigen Untersuchungen und Applikationen als biokompatibel. Die gute Blut- und Gewebeverträglichkeit geht dabei mit einer – unter bestimmten Umständen zu beobachtenden – antibakteriellen Wirkung des Chitosans einher [6, 7]. Die Annahme, daß die Einstellung eines bestimmten Verhältnisses von Hydrophilie/Hydrophobie – so wie im Antrag und in Ref. [7] ausgeführt – ein entscheidender Parameter zum Erreichen einer antibakteriellen Wirkung ist, konnte von uns im Rahmen anderer Arbeiten widerlegt werden [6]. Trotzdem erscheint es sehr interessant, das Benetzungsverhalten von Chitosanfilmen durch polymeranaloge Reaktionen in heterogener Phase zu verändern [5], zumal mit der Implementierung von Chitosan in Metalloberflächen und der nachfolgenden Umsetzung der Aminogruppen ultrahydrophobe Oberflächeneigenschaften erreichbar sind [3].

Hier ist interessant, daß solch extrem hydrophobe Oberflächen aus einem polaren Polymer (Chitosan) und einem reaktiven Polymer oder einer niedermolekularen Substanz bestehen, die stark hydrophobierende Sequenzen enthält [3, 5]. Die hydrophoben Molekülteile reichern sich aufgrund der Minimierung der Energie des Gesamtsystems in der Grenzfläche Polymerfilm/Luft an und führen so zu den beschriebenen stark hydrophoben Eigenschaften. Das Vorhandensein von polaren Molekülteilen läßt erwarten, daß ein Schalten des Benetzungsregimes von hydrophob nach hydrophil durch äußere Einflüsse möglich sein sollte. Gelingt es, die stark hydrophobe Oberfläche partiell mit einer polaren Flüssigkeit zu benetzen, können molekulare Umorientierungsprozesse innerhalb des Polymerfilms polare Gruppen in die Grenzfläche Polymerfilm/polare Flüssigkeit bringen und so ein fortschreitendes Benetzen der Oberfläche zulassen. Tenside können hierbei als benetzungsvermittelnde Substanzen prinzipiell einen Angriff von Wassermolekülen unterstützen bzw. erst ermöglichen.

## Experimentelles

### *Probenpräparation*

Handelsübliche Aluminiumbleche ( $40 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$ ) der Legierung AlMg1 wurden in Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ;  $c(\text{SO}_4^{2-}) = 2,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) unter intensivierten Bedingungen (Stromdichte  $j = 28 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 20 \text{ min}$ ) anodisch oxidiert [8]. Unter diesen Bedingungen entstehen raue oxidische Schichten, die für das Erreichen ultrahydrophober Oberflächeneigenschaften notwendig sind (Abb. 1). Nach der anodischen Oxidation wurden die Proben ca. 10 min mit fließendem Wasser gespült und getrocknet.

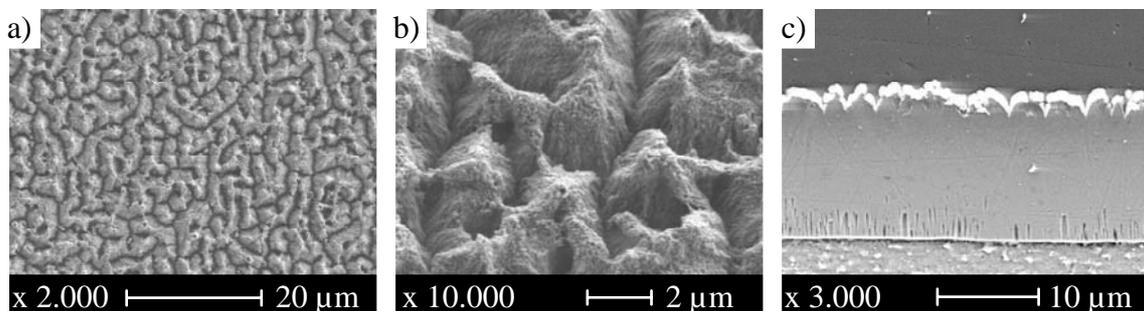
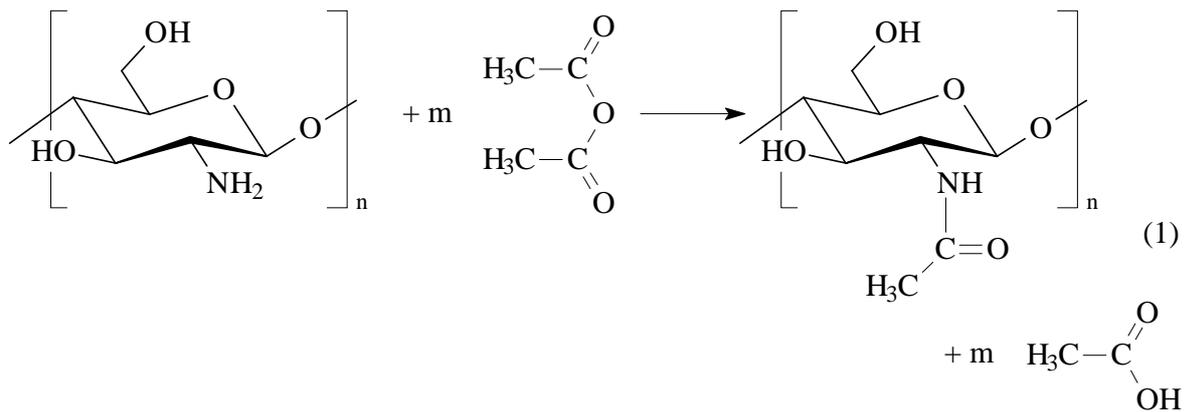


Abb. 1: Typische Textur einer Aluminiumoberfläche nach intensivierter anodischer Oxidation in Schwefelsäure. a) Draufsicht, b) Detailansicht, c) geätzter Querschliff.

Die Abscheidung des Chitosans auf den anodisch oxidierten Oberflächen erfolgte kathodisch aus einer essigsäuren Chitosanlösung ( $\text{pH} = 4$ ) bei einer Stromdichte von  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  über 40 s. Unter diesen Bedingungen wurden chemisch homogene, dünne Chitosanfilme erhalten [3].

Die Qualität der Schichten wurde röntgen-photoelektronenspektroskopisch (Spektrometer AxisUltra, Kratos, Manchester, Großbritannien) geprüft.

Die partielle Umwandlung des Chitosanfilms in Chitin erfolgte durch Acetylierung der primären Aminogruppen des Chitosans (Gl. 1). Dazu wurden die Proben in einem Exsikkator plaziert und 24 h mit Essigsäureanhydrid bedampft.



### Benetzungskinetik

Zur Untersuchung der Benetzungskinetik wurde die Methode des liegenden Tropfens (*Sessile drop method*) eingesetzt. Die Messungen erfolgten mit dem Kontaktwinkelmeßgerät Fibro DAT 1122 Highspeed (Fibro System, Schweden). Die Meßsoftware gestattet

- das Einstellen eines gewünschten Tropfenvolumens mit Hilfe des Mikrodosiersystems,
- das zeitlich definierte Aufsetzen des Tropfens auf die Oberfläche (Stroke pulse),
- das Einstellen des gewünschten Abstandes zwischen dem Tropfen und der Oberfläche,
- den Einsatz von PTFE-Spritzen mit PTFE-beschichteten Kanülen (vorteilhaft insbesondere bei Untersuchungen von konzentrierten wäßrigen Tensidlösungen).

Die im Kontakt mit der Festkörperoberfläche entstehenden Tropfenprofilbilder werden aufgezeichnet und mit Hilfe der integrierten Software analysiert (Digitalisierung und Profilanpassung an eine geeigneten Funktion). Dabei wird die Basislinie automatisch gefunden und der Winkel zwischen der Tangente, die dem Dreiphasenpunkt {fest/flüssig/gasförmig} entspringt, und der Basislinie bestimmt.

### Tenside

Die Benetzungsmessungen erfolgten mit wäßrigen Lösungen von drei handelsüblichen Tensiden (Sasol Germany, Marl). Die Konzentration der Lösungen war gleich der kritischen Mizelkonzentration  $c_{\text{cmc}}$ . Als kationisches Tensid wurde Dodecyltrimethylammoniumsulfat (DTAS,  $c_{\text{cmc}} = 4,8 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) eingesetzt, als anionisches Tensid Natriumdodecylsulfat (SDS,  $c_{\text{cmc}} = 2,4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) und als nichtionisches Tensid ein Tensid mit Dodecylrest (hydrophober Molekülteil) und fünf Ethoxyeinheiten (hydrophiler Molekülteil) ( $\text{C}_{12}\text{E}_5$ ,  $c_{\text{cmc}} = 0,031 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Nach den Benetzungsversuchen mit den Tensidlösungen wurden die Proben 10 min mit deionisiertem Wasser gespült. Nach dem anschließenden Trocknen erfolgten nochmals Benetzungsmessungen mit deionisiertem Wasser.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Abb. 2 zeigen das zeitabhängige Benetzungsverhalten der Probenoberflächen. Unabhängig von der Art des Tensids (kationisch, anionisch, nichtionogen) und von der Vorbehandlung der Probenoberflächen findet ein Benetzen der Oberflächen statt (dunkelgraue Symbole in Abb. 2). Interessant hierbei ist, daß sich der Randwinkel innerhalb von Sekundenbruchteilen

verringert. Die Benetzung der chitosanbeschichteten Oberflächen wird offensichtlich durch eine schnelle Adsorption von Tensidmolekülen an der Grenzfläche fest/flüssig vorangetrieben. Das Ausbreiten des Tropfens auf der Oberfläche führt aber auch zur Vergrößerung der Grenzfläche flüssig/gasförmig, in der sich mit ihrer fortschreitenden Vergrößerung mehr Tensidmoleküle unter molekularer Selbstorganisation ansammeln und so die Grenzflächenspannung flüssig/gasförmig erniedrigen und auf diese Weise zum Spreiten der Flüssigkeit, d.h. zum Benetzen der Oberfläche beitragen.

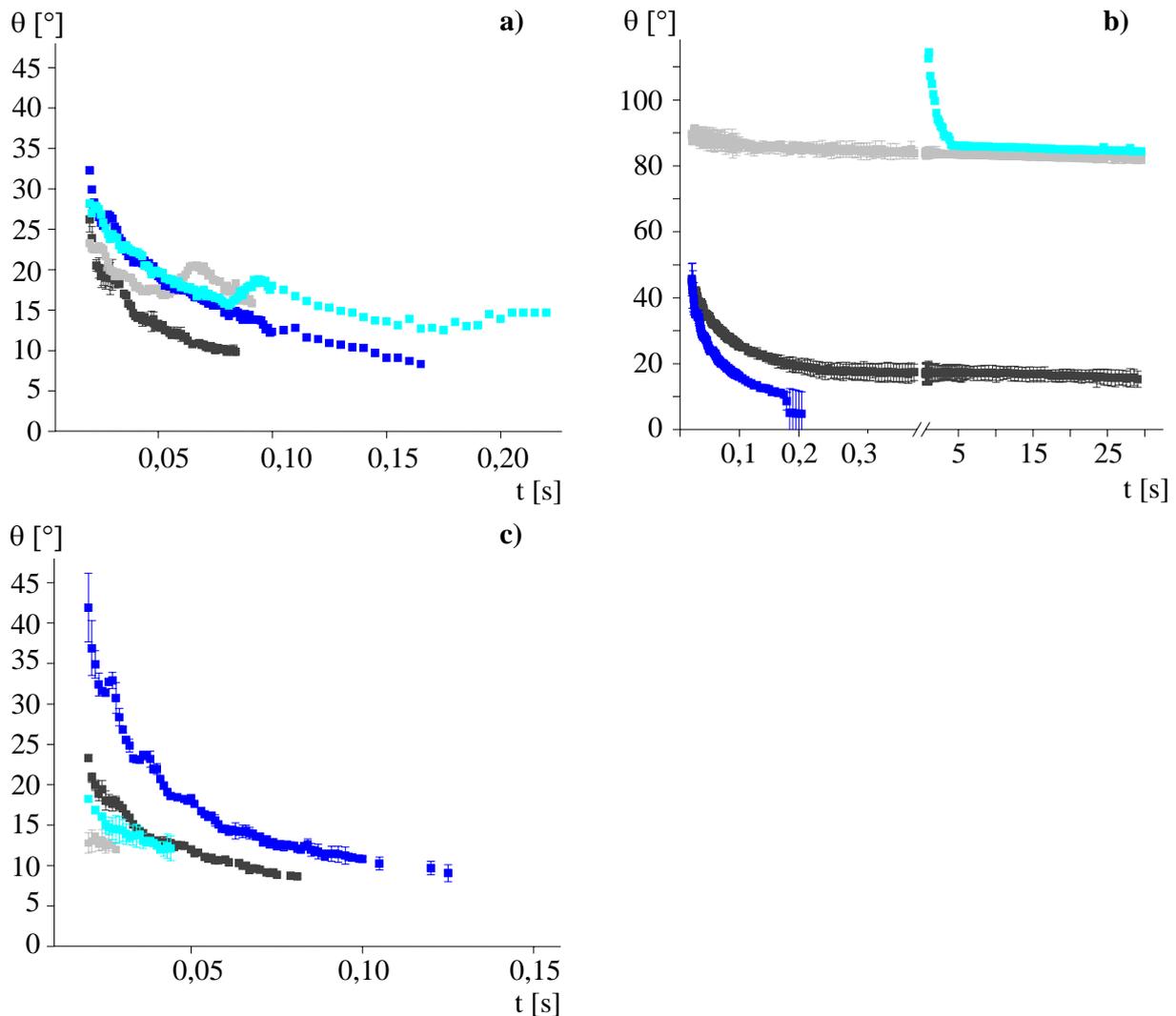


Abb. 2: Zeitabhängige Benetzung von chitosanmodifizierten rauhen Aluminiumoberflächen mit verschiedenen Tensidlösungen (a. kationisches Tensid DTAS,  $c = c_{cmc} = 4,8 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ; b. anionisches Tensid SDS,  $c = c_{cmc} = 2,4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ; c. nichtionisches Tensid C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>,  $c = c_{cmc} = 0,031 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ). ■ Benetzung der chitosanbeschichteten Aluminiumoberfläche mit dem Tensid, ■ Benetzung der chitosanbeschichteten Aluminiumoberfläche mit Wasser nach vorangegangener Benetzung mit dem Tensid, ■ Benetzung der chitin-/chitosanbeschichteten Aluminiumoberfläche mit dem Tensid und ■ Benetzung der chitin-/chitosanbeschichteten Aluminiumoberfläche mit Wasser nach vorangegangener Benetzung mit dem Tensid.

Die Adsorption der Tenside an der Grenzfläche fest/flüssig konnte sowohl durch XPS-Messungen als auch durch Benetzungsmessungen belegt werden. Wird die chitosanmodifizierte Aluminiumoberfläche, die mit einem Tensid in Kontakt war, mit Wasser benetzt, so hängt das Spreiten des Wassertropfens auf der Oberfläche signifikant von der Vorbehandlung der Probe

ab. Erfolgte zuvor ein Benetzen mit einem kationischen Tensid werden ausgeprägt hydrophile Oberflächeneigenschaften beobachtet. Die Vorbehandlung mit einem anionischen Tensid führte dagegen zur weitgehenden Hydrophobierung der Probenoberfläche. Die unterschiedlichen Benetzungsregimes lassen auf eine unterschiedliche molekulare Organisation im Tensidfilm auf der Oberfläche schließen. Anionische Tenside adsorbieren aufgrund der starken elektrostatischen Wechselwirkung (Coulomb-Wechselwirkung) mit ihrer negativ geladenen Kopfgruppe ( $-\text{O}-\text{SO}_3^-$ ) an der Probenoberfläche, die wegen des Amin-Ammonium-Gleichgewichts ( $-\text{NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons -\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$ ) eine kationische Nettoladung aufweist. Die hydrophoben Dodecylreste ( $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$ ) packen sich durch die entropiegetriebene molekulare Selbstorganisation in der Art dicht, daß die stark hydrophobierenden Methylgruppen nach außen stehen und so ein Benetzen mit Wasser verhindern. Auch das zeitliche Verlängern des Benetzungsvorganges bis in den Sekundenbereich führte nicht zur molekularen Umorientierung der Tensidmoleküle, so daß davon ausgegangen werden muß, daß keine partielle Solvatisierung oder gar ein Lösen der Tensidmoleküle stattfindet.

Bei der primären Adsorption des kationischen Tensids kommt es aufgrund der gleichsinnigen Ladung von Molekül und Oberfläche zu keiner attraktiven Ionenpaarwechselwirkung. Es ist anzunehmen, daß der hydrophobe Dodecylreste bevorzugt an der chitosanbeschichteten Aluminiumoberfläche adsorbiert. Eine molekulare Ausrichtung der Dodecylreste erscheint aber erschwert, da die damit verbundene hohe Dichte der kationischen Kopfgruppen zur intermolekularen Abstoßung führt. Die stark polaren Kopfgruppen des Tensidfilms sind für die Wassermoleküle des benetzenden Tropfens zugänglich, so daß dieser schnell auf der hydrophilen Oberfläche spreitet (Abb. 2a). Das Benetzen führt auch zur Solvataion und zum Ablösen der Tensidmoleküle, was durch Fluktuationen der Funktion  $\theta = \theta(t)$  im Bereich zwischen  $t = 0,05$  und  $0,1$  s deutlich wird.

Das Bedampfen der chitosanmodifizierten Aluminiumoberflächen mit Essigsäureanhydrid führt nach Gl. 1 zum partiellen Umsetzen der primären Aminogruppen des Chitosans zum entsprechenden Essigsäureamid. Mit dieser Umsetzung sinkt die Polarität der vormaligen Funktionalität und damit auch deren Beitrag zur Hydrophilie der Oberfläche. Dies wird eindrucksvoll am Beispiel der Benetzung mit  $\text{C}_{12}\text{E}_5$  belegt (Abb. 2c). Die chitin-/chitosanbeschichtete Aluminiumoberfläche zeigt zu Beginn des Benetzungsvorgangs nur eine moderate Tendenz zur Benetzung. Der zeitliche Verlauf der Benetzung erstreckt sich deutlich über längere Zeiträume. Schließlich wird aber ein Randwinkel erreicht, der etwa gleich der nicht-acetylierten Probe ist. Hierfür können zwei Mechanismen diskutiert werden: (a) Wahrscheinlich sind die Umsatzgrade der Acetylierungsreaktion unter den gewählten Bedingungen gering, so daß durch molekulare Umorientierungen, die eine gewisse Zeit benötigen, schließlich freie Aminogruppen mit der wäßrigen Lösung wechselwirken. (b) Die Adsorption des nicht-ionogenen Tensids erfolgt auf der chitosanbeschichteten und der chitin-/chitosanbeschichteten Aluminiumoberfläche zwar auf unterschiedlichen Zeitskalen, aber schließlich in Mengen, die eine weitgehende Abdeckung des Substrats mit dem Tensid ermöglichen, so daß der sich einstellende Randwinkel die Benetzung des Tensidfilms charakterisiert. Das Benetzungsverhalten der chitin-/chitosanbeschichteten Aluminiumoberfläche mit einem kationischen oder anionischen Tensid entspricht qualitativ dem für  $\text{C}_{12}\text{E}_5$  beschriebenen Verhalten, wobei anionische Tenside schneller zu deutlich kleineren Randwinkeln führen.

Das Wiederbenetzen einer chitin-/chitosanbeschichteten Aluminiumoberfläche mit Wasser erscheint nach der primären Benetzung mit einem anionischen Tensid außergewöhnlich. Erwartungsgemäß wurde beim Benetzen mit Wasser eine stark hydrophobe Oberfläche vorgefunden, die über längere Zeit (ca. 5 s) stabil erscheint. Der Randwinkel sinkt dann aber in kurzer Zeit stark ab und erreicht das Niveau der entsprechend vorbehandelten chitosanbeschichteten Aluminiumoberfläche. Auch hier kann angenommen werden, daß hydrophob wirkende acetylierte Einheiten in Gegenwart von Wasser einer zeitabhängigen Umorientierung unterlie-

gen und so schließlich der adsorbierte Tensidfilm die Benetzungseigenschaften bestimmt. Bei den adsorbierten kationischen Tensiden werden analog zu den oben diskutierten Fluktuationen zeitversetzt ähnliche Solvatisierungs- und Ablöseerscheinungen der adsorbierten Tenside beobachtet.

## Zusammenfassung und Ausblick

Das zeitliche Verfolgen der Adsorption von Tensiden erscheint außerordentlich aufschlußreich für die Diskussion möglicher Benetzungsmechanismen, bei der die Struktur des entstehenden Adsorbts schließlich die Oberflächeneigenschaften dominieren kann. Indirekt können so Informationen nicht zur molekularen Ordnung innerhalb des Adsorptionsfilms gewonnen werden, es lassen sich auch Aussagen über den Ladungszustand bzw. die Nettoladung der Festkörperoberfläche ableiten. Jedoch erscheinen insbesondere zur Charakterisierung der molekularen Ordnung der Adsorptionsfilme ergänzende oberflächenspektroskopische Untersuchungen mittels XPS notwendig, um die hier getroffenen Aussagen zum Schichtaufbau zu verifizieren.

## Literatur

- [1] Rouget, M.C.: *Des substances amylicées dans les tissus des animaux spécialement des Articulés (chitine)*. Comp. Rend. (1859) 792-795.
- [2] Bratskaya, S.; Marinin, D.; Nitschke, M.; Pleul, D.; Schwarz, S.; Simon, F.: *Polypropylene surface functionalization with chitosan*. J. Adhesion Sci. Technol. 18 (2004) 1173.
- [3] Blank, C.; Thieme, M.; Höhne, S.; Frenzel, R.; Worch, H.; Simon, F.: *Abschlußbericht zum SMWK-Projekt: Aluminiumwerkstoffe mit nachhaltiger ultrahydrophober Oberflächengestaltung* (2007).
- [4] Ravi Kumar, M.N.V.; Muzzarelli, R.A.A.; Muzzarelli, C.; Sashiwa, H.; Domb, A.J.: *Chitosan chemistry and pharmaceutical perspectives*, Chem. Rev. 104 (2004) 6017-6084.
- [5] Höhne, S.; Frenzel, R.; Hepe, A.; Simon, F.: *Hydrophobic chitosan micro-particles: Heterogeneous-phase-reaction of chitosan with hydrophobic carbonyl reagents*. Biomacromolecules, eingereicht.
- [6] Bratskaya, S.; Marinin, D.; Simon, F.; Synytska, A.; Zchoche, S.; Busscher, H.; Jager, D.; Van der Mei, H.: *Bacterial adhesion and viability on covalently grafted chitosan and chitosan/ $\kappa$ -carrageenan multilayers*. Biomacromolecules, eingereicht.
- [7] Roosjen, A.; Norde, W.; Van der Mei, H.C.; Busscher, H.J.: *The use of low surface free energy coatings versus polymer brushes in controlling biofilm formation*. Proceedings of the 10<sup>th</sup> Dresden Polymer Discussion *Characterization of Polymer Surfaces and Thin Films*, Meißen (2005) 20-30 und dort zitierte Literatur.
- [8] Frenzel, R.; Lappan, U.; Lenk, A.; Lunkwitz, K.; Panzer, M.; Schmidt, S.; Scharnweber, C.; Simon, F.; Thieme, M.; Worch, H.: *Ultrahydrophobe Oberflächen, Verfahren zu deren Herstellung sowie Verwendung*, DE 100 28 772 A1 (24.01.2002) und DE 100 28 772 B2 (17.03.2005).

## Dank

Die Autoren danken Frau Dr. Christa Blank vom Institut für Werkstoffwissenschaft der Technischen Universität Dresden für die Herstellung der Substrate und das Anfertigen der elektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Dem Sächsischen Staatsministerium für Wissenschaft und Kunst danken wir für die Förderung dieses Vorhabens und für die gewährte Unterstützung im Projekt *Aluminiumwerkstoffe mit nachhaltiger ultrahydrophober Oberflächengestaltung*, dessen Ergebnisse zur Idee dieses Vorhabens beigetragen haben.