

Abschlussbericht zum AiF Vorhaben 13474 N

Neuartiger Korrosionsschutz

durch

Self-assembled Monolayers

aus

derivatisierten leitfähigen Polymeren

(Stand : Januar 2005)

Dieses Projekt wurde aus Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen AiF e.V. unter der Nummer 13474 N gefördert.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Zielsetzung	5
3	Experimenteller Teil	7
3.1	Synthesen	7
3.2	SAM - Bildung auf passiviertem Stahl	19
3.3	Elektropolymerisation von SAM-Kopfgruppen auf passiviertem Stahl	34
3.4	Impedanzmessungen (EIS)	43
3.5	Messungen zur Lackhaftung mit SAM - beschichteten Oberflächen	47
3.6	Korrosionsuntersuchungen unlackierter Stahlproben mit SAM	50
3.7	Korrosionswechseltests an Stahlblechen mit und ohne SAM	53
3.8	Rasterkraftmikroskopie (REM)	61
4	Zusammenfassung der Ergebnisse	67
5	Diskussion und Ausblick	69
6	Nutzen für kleine und mittlere Unternehmen (kmU)	72
7	Veröffentlichungen / Literaturverzeichnis	74

1 Einleitung

Korrosionsschutzschichten für Stahl und andere Metalle mit leitfähigen Polymeren wie Polyanilin, Polypyrrol und Polythiophen sind in den letzten Jahren vielfach untersucht und beschrieben worden [1-5].

Bei den self-assembled Monolayers (SAM) sind bereits seit über 10 Jahren Systeme von Thiolen (bzw. Thioether) auf Gold (bzw. Silber) gut bekannt und Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [6-9].

Hier nutzt man die hohe chemische Affinität von sog. „Ankergruppen“ in den zu immobilisierenden Molekülen zu der jeweiligen Elektrodenoberfläche aus.

Für Gold sind dies besonders die Thiole, Disulfide oder Thioether, was auf der Bildung von chemischen Bindungen beruht.

Meist genügt hier bereits das Tauchen der gereinigten Goldelektrode in eine stark verdünnte Lösung (z.B. 10^{-3} M in Ethanol, Tetrahydrofuran etc.) des jeweiligen Thiols über einige Stunden bei Raumtemp. (RT), um stabile SAM's zu erhalten.

In den Molekülen eines SAM können dann die Ankergruppen über Kettenstrukturen (meist Alkylketten) mit den für die jeweilige Anwendung geeigneten „Kopfgruppen“ verbunden werden, was zu deren Immobilisierung an der Elektrodenoberfläche führt.

Auf diese Weise können durch gezielte Variation der jeweiligen Kopfgruppe die gewünschten spezifischen Eigenschaften für die jeweilige Oberfläche erhalten werden.

Als Beispiele seien hier die Herstellung stark hydrophober oder hydrophiler Oberflächen, die Herstellung verschiedener Sensoren (elektroaktive Wechselwirkung von gelösten Stoffen mit speziellen Kopfgruppen) und die Verwendung von reaktiven Kopfgruppen als Haftgrundlage für die spätere chemische Anbindung weiterer Schichten genannt [10-12].

In unserem Fall von Korrosionsschutzschichten auf Eisen und niedriglegiertem Stahl bieten sich die erst in den letzten Jahren hierfür näher untersuchten Phosphonsäuren bzw. Phosphonsäuremonoester als Ankergruppen an. Sie ermöglichen eine stabile Bindung an Oberflächen wie Eisen / Eisenoxid , Titan / Titandioxid, Zink / Zinkoxid oder Aluminium / Aluminiumoxid, wobei oft korrosionsinhibierende Effekte beobachtet

werden (vgl. Lit. 13-16 / 35 / 40 / 42).

Im Falle der Vorbeschichtung von Aluminiumfolien mit einem Phosphonsäure – SAM als Primer gibt es bereits eine erfolgreiche industrielle Nutzung [42].

Für TiO_2 ist die Struktur der erhaltenen Phosphonat-Monolayer bereits näher untersucht worden [13 , 17], wobei folgende Bindungen angenommen werden :

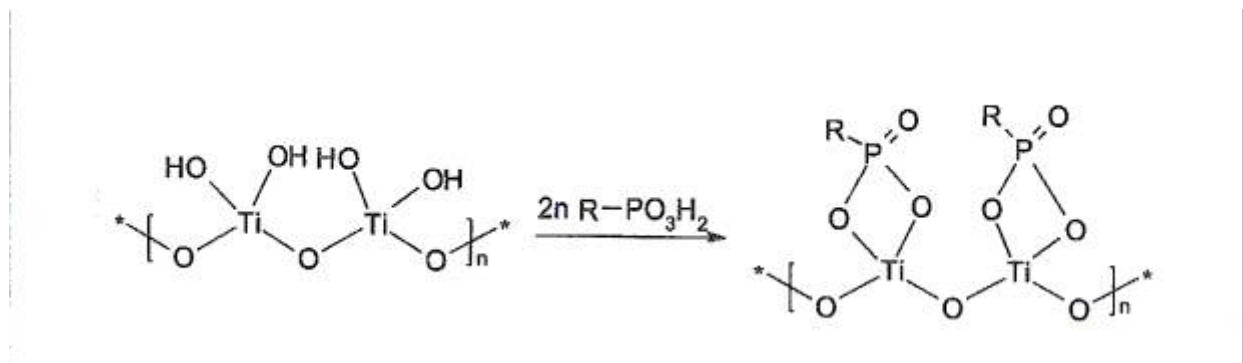


Abb. 1 : Modell für die Bindung von Phosphonsäuren an einer TiO_2 – Oberfläche.

Auch die Polymerisation von SAM's durch Vernetzung der Kopfgruppen wurde von R. J. Willicut / R. L. McCarley (Lit. 18) sowie von Z. Mekhalif et. al. (Lit. 19) berichtet.

Bei Willicut und McCarley wird die Elektropolymerisation von SAM's beschrieben, welche mit ω -(N-pyrrolyl)-alkanthiolen auf Gold erhalten wurden. Mittels Cyclovoltammetrie gelang hier bereits der Nachweis einer Elektropolymerisation mit N-substituierten Pyrrolen als Kopfgruppen. Dabei wurden mit den SAM-beschichteten Elektroden mehrere Cyclen im Potentialbereich zwischen 0 und 1.1 V (vs. SCE) mit verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten in $\text{Bu}_4\text{N ClO}_4$ / Propylencarbonat gefahren, wobei im Cyclovoltammogramm (CV) zunächst ein charakteristischer Oxidationsstrom bei ca. 1.1 V beobachtet wurde, der auf die stattfindende Polymerisation hinweist. Nach den ersten Cyclen konnten dann bei weiteren Cyclen zwischen 0 und 0.8 V (vs. SCE) die für substituierte Polypyrrole charakteristischen „Umladungsströ-

me“ im CV beobachtet werden, die der Oxidation des Polypyrrols bei ca. +0.7 V und der anschließenden Reduktion der gebildeten Polymer-Kationen bei ca. +0.6 bis +0.5 V entspricht.

Die Idee der hier beschriebenen Entwicklung zum Korrosionsschutz von Eisen und Stahl besteht nun darin, zunächst Thiophen - Alkylphosphonsäuren als SAM aufzubringen und dann die SAM-Kopfgruppen aus Thiophenderivaten zu polymerisieren. Nach einer solchen Vorbehandlung der Eisenoberfläche als Ersatz bzw. Verbesserung bisheriger Grundierungen (Primer) sollen dann normale Decklacke aufgebracht und die gesamte Beschichtung getestet werden (vgl. Schema in Abb. 2) .

Derartige, über viele Ankergruppen an das Substrat gebundene Polythiophenkettensollten neben einer Verstärkung der Inhibitorwirkung im Schichtsystem (=> zusätzliche Barrierschicht ; Verschiebung des Korrosionspotentials zu deutlich positiveren Werten etc.) auch eine Verbesserung der Haftfestigkeit für die später aufzubringenden Decklacke mit sich bringen. Die Bindung an das System Eisen / Eisenoxid wird aufgrund der großen Zahl von Phosphonsäure – Ankergruppen, welche chemisch feste Bindungen ausbilden (vgl. Modell bei TiO_2 in Abb. 1), vermutlich stark sein.

Ebenso ist zu erwarten, dass auch die Bindung zum Decklack auf der anderen Seite stark ist. Die in Lacken eingesetzten Polymere sollten bei der großen Kontaktfläche viele starke adsorptive Wechselwirkungen (Van der Waals – Kräfte; induzierte und permanente Dipol–Dipol - Wechselwirkungen) zu den Polythiophenkettens ausbilden, was in der Summe zu einer guten Gesamthaftung des Lackes an dieses Polythiophensystem führt.

2 Zielsetzung

Wie bereits im Forschungsantrag ausführlich beschrieben, geht es bei dem hier bearbeiteten Projekt um die Entwicklung und Erprobung eines neuen Systems von Korrosionsschutzschichten für Eisen und niedriglegierten Stahl. Diese Korrosionsschutz-

schichten bestehen aus der Kombination von leitfähigen Polymeren mit Self-assembled Monolayers (SAM). Eine schematische Beschreibung des geplanten Verfahrens ist in Abb. 2 dargestellt.

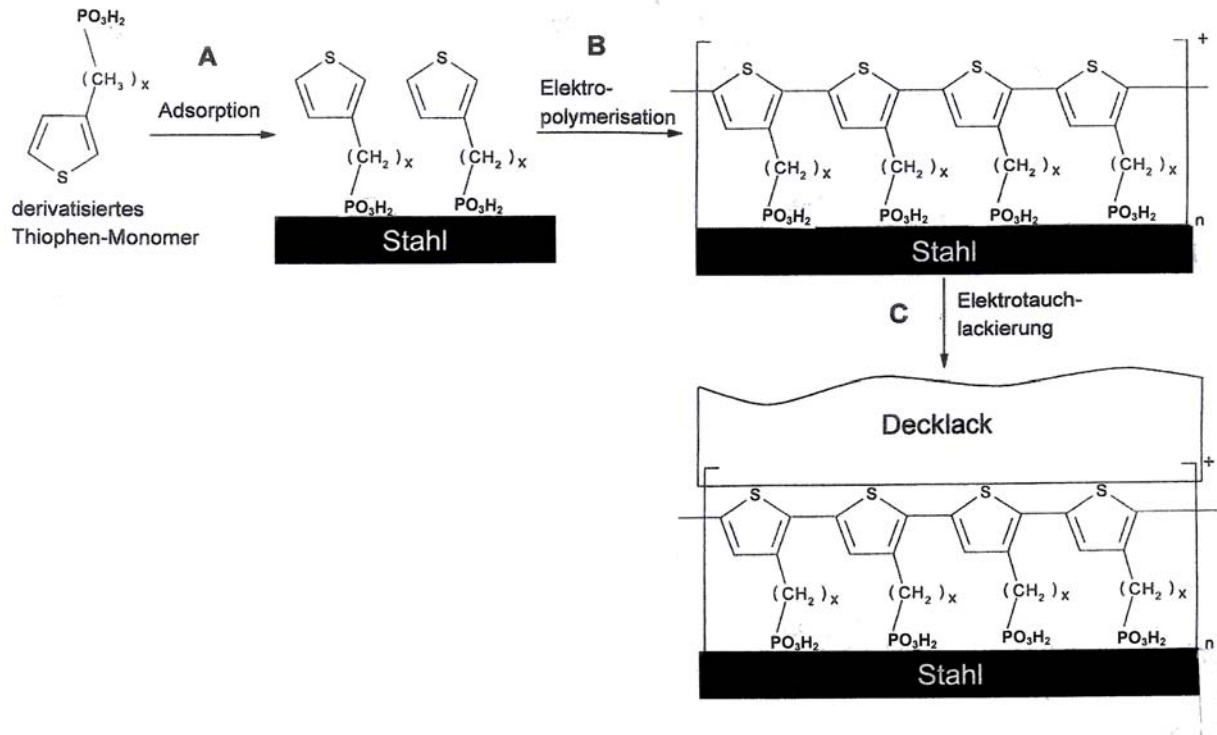


Abb. 2 : Aufbau der geplanten Korrosionsschutz – Beschichtung

Hierzu wurden zunächst gut polymerisierbare Thiophenderivate synthetisiert, welche über einen Spacer (z.B. Alkylketten) mit einer für Eisen / Stahl geeigneten Ankergruppe (Phosphonsäuregruppe) im Molekül verbunden sind. Solche Moleküle können dann als SAM – Schicht auf das vorbehandelte Eisendurch Tauchen der vorbehandelten Eisensubstrate in eine verdünnte wässrige Phosphonsäurelösung aufgebracht (Schritt A in Abb. 2) und anschließend elektrochemisch polymerisiert werden (Schritt B in Abb. 2).

Zur Untersuchung der SAM-Bildung wurden hauptsächlich Kontaktwinkelmessungen und Strom-Spannungskurven (I/E - Kurven) von mit SAMs beschichteten Elektroden

herangezogen. Für die Untersuchung der Elektropolymerisation eignete sich besonders die Cyclovoltammetrie.

Experimenteller Teil

Die bisher durchgeführten Versuche und Untersuchungen werden in den folgenden thematischen Abschnitten beschrieben.

3.1 Synthesen

Zusätzlich zu den für das Vorläuferprojekt (AiF 12560 N) bereits synthetisierten Verbindungen, welche dort im Abschlussbericht ausführlich beschrieben werden, wurden im Rahmen diese Projektes noch eine Reihe weiterer benötigter Verbindungen synthetisiert.

Dabei wurden handelsübliche Chemikalien und Lösungsmittel der Firmen Aldrich, Fluka GmbH und Merck Eurolab GmbH eingesetzt.

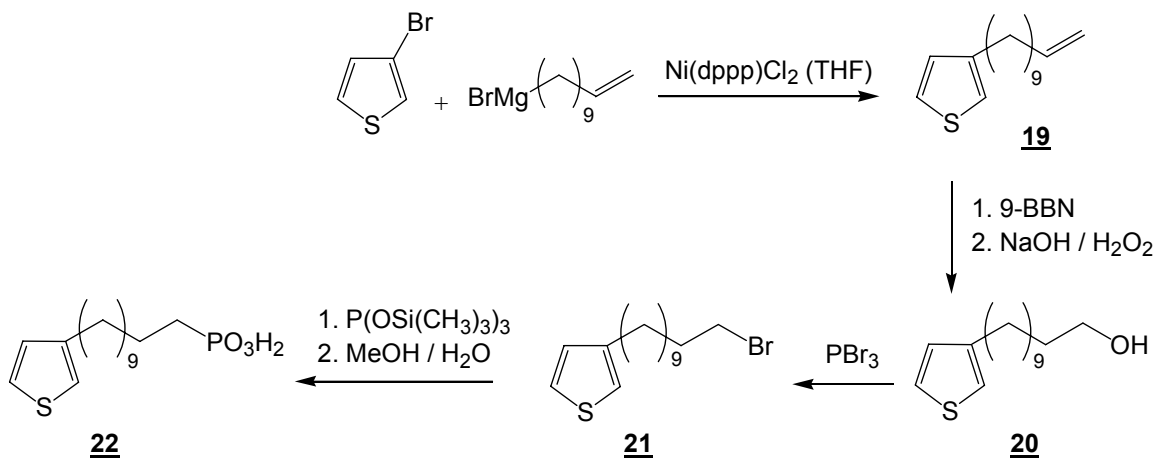
Für die dünnschichtchromatographischen Untersuchungen wurden DC – Fertigplatten (0.2 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator ; 8 cm x 4 cm) der Firma Macherey-Nagel mit der Bezeichnung POLYGRAM^R SIL G/UV₂₅₄ verwendet.

Die Messung der ¹H-NMR-Spektren und der Massenspektren von verschiedenen synthetisierten Verbindungen erfolgte extern durch das Institut für Analytik und Synthese A&S Chemie, Dr. Bernd Görlach (Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen). Bei den Massenspektren wurde, wenn nicht anders angegeben, die Ionisierung mittels Elektronenstoss mit unterschiedlichen Elektronenenergien durchgeführt.

Synthesen zur Darstellung geeigneter Phosphonsäuren

Mit der Synthese 11-(3-Thienyl-) undecanphosphonsäure (THPS) **22** mit langkettigem Alkylspacer wurde auf dem von H.-J. Adler, E. Jähne und F. Simon angegebenen Reaktionsweg [13] begonnen, wobei das Undecylbromid **21** als Vorstufe erhalten wurde :

Reaktionsschema 1 :



Syntheseweg zum 3 – (ω-Bromundecyl) thiophen 21

Versuch 1 : Im 100 ml Spitzkolben wurden 1.84 g [76 mmol] Mg Späne (mit I₂ angeätzt) unter Argon vorgelegt und unter Erwärmen der Kolbenspitze (Ölbad mit 70⁰ C) wurde langsam eine Lösung von 15.1 ml [69.7 mmol] 1-Undecylbromid (Fa. Fluka) in 80 ml tr. THF so zugetropft, dass die Reaktion in Gang gehalten wurde (leichtes Sieden und Trübung).

Nach beendeter Zugabe wurde noch 30 Min. unter leichtem Rückfluss gerührt (Argonballon / Ölbad ca. 80⁰ C) und man liess auf RT kommen.

Diese Grignard-Lösung wurde nun mittels einer Spritze tropfenweise zu einer auf 0⁰ C gekühlten Lösung von 6.5 ml [68.6 mmol] 3-Bromthiophen und 0.32 g [0.61 mmol] Ni(dppp)Cl₂ gegeben (Rühren / Argonballon).

Nach weiteren 60 Min. Rühren bei 0⁰ C wurde zu einem Gemisch aus 200 ml Wasser, 20 ml konz. Salzsäure, 2 g NaCl und 150 ml Diethylether gegeben und ausgeschüttelt.

Die wässrige Phase wurde nochmals mit Diethylether extrahiert und die vereinigten org. Phasen wurden nochmals mit 1% NaCl – Lösung gewaschen und anschliessend über Na₂SO₄ getrocknet.

Nach Abziehen des Lsm. im Vacuum wurde nun in 200 ml Cyclohexan aufgenommen und durch eine Na₂SO₄ / Kieselgel – Doppelschicht filtriert (Nacheluieren mit Cyclohexan). Nach Abziehen des Lsm. wurden so 15.44 g [95 %] des Rohproduktes **19** erhalten, welches ohne Reinigung weiter umgesetzt wurde.

DC-Test [Kieselgel / Cyclohexan]: R_f = 0.50 einheitlich + Spuren bei R_f = 0.34 und R_f = 0.61 .

Versuch 2 : Unter Argon wurden 15.44 g [65.42 mmol] 3-Undecenylthiophen vorgelegt und man liess unter Rühren 140 ml 0.5 M BBN-Lösung in THF [70.0 mmol] langsam zutropfen und es wurde noch 12 h unter Argon bei RT gerührt.

Nun wurde die Lösung unter Rühren (Argonballon) nacheinander mit 50 ml Ethanol, Natronlauge (aus 4.00 g NaOH in 20 ml H₂O hergestellt) und schliesslich langsam unter Eiswasserkühlung (=> starke Wärmetönung !) mit 40 ml 30% igem H₂O₂ [353 mmol] versetzt. Nun wurde noch 2 h bei 30⁰ C gerührt und nach Abfiltrieren des entstandenen farblosen Niederschlags wurde mit 500 ml kalter 1% NaCl und mit 100 ml n-Pentan versetzt. Nach Ausschütteln wurde die abgetrennte organische Phase mit 100 ml n-Hexan versetzt und nochmals mit 500 ml 1% NaCl ausgeschüttelt (=> teilweises Abtrennen von THF und Reinigung von organischen Peroxiden etc.).

Nach Trocknen der org. Phase über Na₂SO₄ wurde nun säulenchromatographisch gereinigt [auf Kieselgel mit CH₂Cl₂ / Ethylacetat (9 : 1)], worauf 11.96 g [72 %] des Undecanols **20** als farbloses Öl erhalten wurden.

DC-Test [Kieselgel // CH₂Cl₂ / Ethylacetat (9:1)]: R_f = 0.46 (einheitlich) .

Versuch 3 : Zu einer Lösung von 11.90 g [47.0 mmol] des Undecanols **20** in 30 ml tr. CCl₄ wurden nach Erwärmen auf 65⁰ C langsam unter Rühren 4.8 ml [50.5 mmol] PBr₃ so zuge tropft, dass das Reaktionsgemisch leicht am Sieden gehalten wurde. Nun wurde noch 30 Minuten bei 70⁰ Ölbadtemperatur gerührt und man liess auf RT kommen. Nach langsamem Eintropfen dieses Gemisches unter Rühren in 400 ml Wasser wurden 100 ml Trichlormethan zugegeben und ausgeschüttelt. Die milchig trübe organische Phase wurde nun über Na₂SO₄ / NaHCO₃ getrocknet und durch eine 3 cm Kieselgel-Schicht filtriert (Nacheluieren mit CH₂Cl₂), worauf eine klare farblose

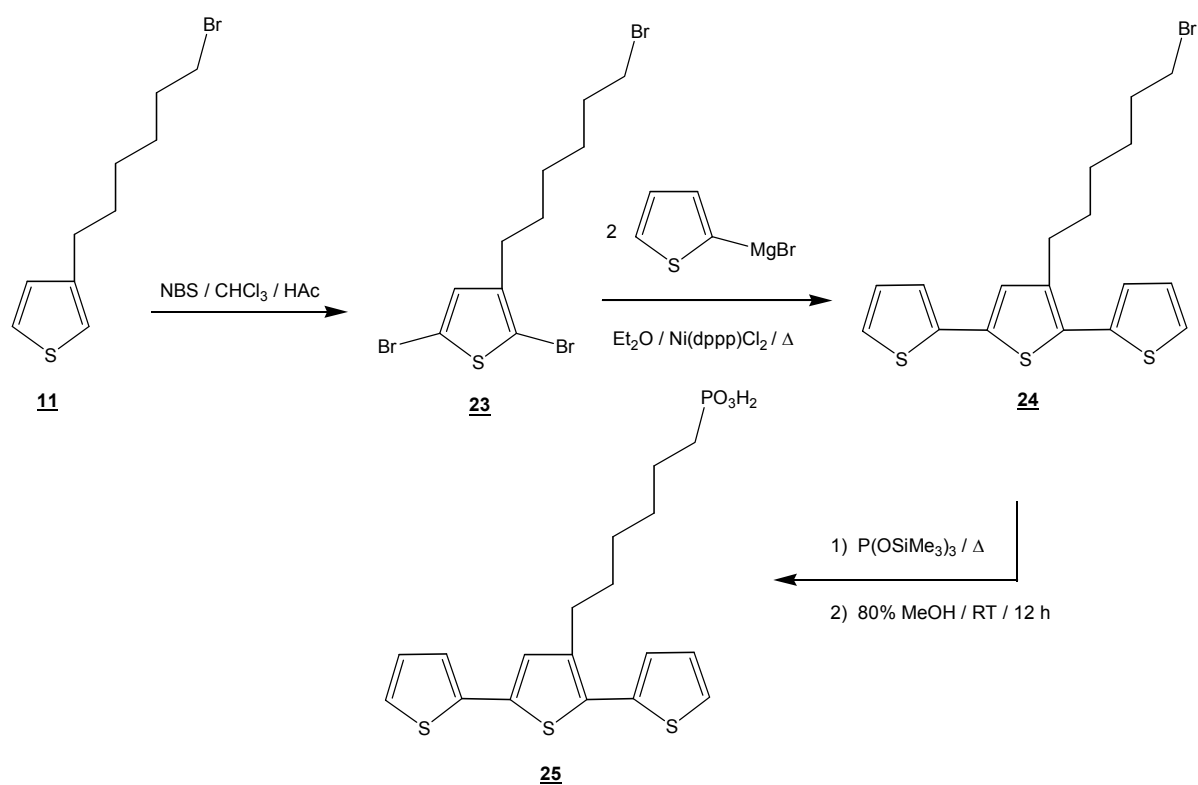
Lösung erhalten wurde. Nach Abziehen des Lsm. im Vakuum wurden nun 8.98 g [60.3 %] 3 – (ω-Bromundecyl) thiophen **21** als farbloses Öl erhalten.

DC-Test [Kieselgel / Chloroform]: $R_f = 0.72$ (einheitlich).

MS: $m/z = 316 / 318$ (je ca. 5 %) [M^+]; $m/z = 135 / 137$ (100 %) [$C_4H_8Br^+$] ;

Die Syntheseweg zur Darstellung der Terthiophenhexanphosphonsäure **25** wird im folgenden Schema angegeben.

Reaktionsschema 2 :



2,5-Dibrom-3-(ω -bromhexyl-) thiophen 23

Versuch 4 : Eine Lösung von 4.50 g [18.22 mmol] 3-Bromhexylthiophen **11** (=> Darstellung wurde bereits im Abschlussbericht des ersten Projektes F 369 beschrieben) wurden in 30 ml Essigsäure / Chloroform (1 : 1) bei RT vorgelegt und unter Rühren wurden über 30 Minuten portionsweise 6.50 g [36.5 mmol] N-Bromsuccinimid (NBS) als Feststoff zugegeben. Nach weiteren 60 Minuten Rühren bei 80⁰ C liess man auf RT kommen und es wurde mit Wasser / Chloroform ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit kalter 1 M KOH und mit Wasser gewaschen und anschliessend über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lsm. im Vacuum wurde nun säulenchromatographisch gereinigt [Kieselgel / Cyclohexan], wobei 4.12 g [56 %] **23** als farbloses Öl erhalten wurde.

DC-Test [Kieselgel / Cyclohexan]: $R_f = 0.46$ (einheitlich mit Spuren von Verunreinigungen am Startfleck und bei $R_f = 0.08$ und $R_f = 0.32$).

3'-Bromhexyl-terthiophen 24

Versuch 5 : Im 100 ml Spitzkolben wurden 0.62 g [25.0 mmol] Mg-Späne (mit I₂ angeätzt) vorgelegt und unter leichtem Erwärmen der Kolbenspitze liess man eine Lösung von 2.20 ml [23.0 mmol] 2-Bromthiophen in 20 ml Diethylether langsam so zutropfen, dass das Gemisch leicht am Sieden gehalten wurde. Dann wurde noch 30 Minuten unter Rückfluss gerührt (N₂ – Ballon) und man liess auf RT kommen. Diese Grignard – Lösung wurde nun tropfenweise unter Eiskühlung und Rühren zu einer Suspension von 0.50 g [0.92 mmol] Ni(dppp)Cl₂ und 4.05 g [10.0 mmol] Bromhexyl-dibromthiophen **23** in 10 ml Diethylether mittels einer Spritze gegeben und anschliessend wurde noch 36 h unter Rückfluss gerührt (N₂ – Ballon). Nun wurde mit 1 M Salzsäure versetzt und mit Diethylether ausgeschüttelt. Waschen der organischen Phase mit Wasser ergab nach Abziehen des Lsm. zunächst ein gelbliches Öl als Rohprodukt, das dann säulenchromatographisch gereinigt wurde

[Kieselgel mit Cyclohexan / CH₂Cl₂ (98 : 2)]. Es wurden dabei 1.22 g [30%] 3-Bromhexylterthiophen **24** als gelbes Öl erhalten.

DC-Test [Kieselgel mit Cyclohexan / CH₂Cl₂ (98 : 2)]: R_f = 0.18 (einheitlich mit Spuren von Verunreinigungen bei R_f = 0.13 und R_f = 0.25).

Terthiophenhexanphosphonsäure (TTHPS) 25

Versuch 6 : Unter Argon wurden 1.20 g [2.92 mmol] Bromhexylterthiophen **24** vorgelegt und mit 1.05 ml [3.10 mmol] Tris-trimethylsilylphosphit (Fa. Fluka) versetzt und anschliessend wurde 4 h auf 150⁰ C erhitzt (Argonballon).

Nach Abkühlen auf RT wurde mit 12 ml 80% Methanol versetzt und das Gemisch wurde noch 16 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von 300 ml 1% NaCl, 20 ml 5 M NaOH und 50 ml Diethylether wurde nun ausgeschüttelt und die wässrige Phase anschliessend mit 50 ml 5 M Schwefelsäure angesäuert. Nun wurde mit Diethylether und Ethylacetat versetzt und ausgeschüttelt. Trocknen der organischen Phase über Na₂SO₄ und Abziehen des Lsm. im Vakuum lieferte 1.09 g [91 %] der Terthiophenhexanphosphonsäure (TTHPS) **25** als gelbliches hochviskoses Öl.

DC-Test [RP18-Kieselgel / Methanol]: R_f = 0.60 (einheitlich mit Spuren von Verunreinigungen bei R_f = 0.53).

MS (FAB / neg. Ionen): m/z = 411 (100 %) [M-1]⁻

¹H-NMR [CDCl₃]:

δ₁ = 0.27 ppm [s ; 2 H] ; δ₂ = 1.40 ppm [m ; 4 H ; Alkyl – H] ;

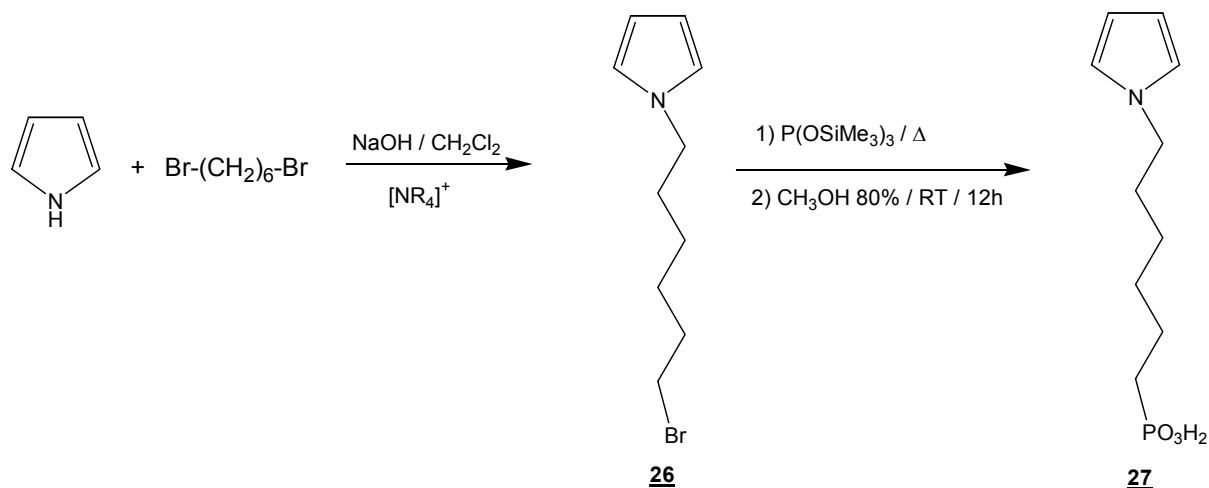
δ₃ = 1.65 ppm [m ; 6 H ; Alkyl – H] ; δ₄ = 2.68 ppm [t ; 2 H ; Ar – CH₂-] ;

δ₅ = 6.95 – 7.30 ppm [mehrere Multipletts ; 7 H ; Ar – H] ;

δ₆ = 8.05 ppm [s (breit) ; 2H ; -PO₃H₂] ;

Die Darstellung der N-Pyrrolhexanphosphonsäure **27** erfolgte gemäss nachfolgendem Syntheseweg.

Reaktionsschema 3 :



N – (ω-bromohexyl) pyrrol **26**

Versuch 7 : Unter Argon wurde ein Gemisch aus 9.80 g [40.2 mmol] 1.6-Dibromhexan (Fa. Merck) , 0.81 g [12.1 mmol] Pyrrol (Fa. Aldrich ; gereinigt mittels Destillation i. Wasserstrahlvacuum) und 0.60 g [1.65 mmol] Hexadecyltrimethyl-ammoniumbromid in 15 ml CH₂Cl₂ vorgelegt. Unter Eiswasserkühlung und Rühren wurden nun langsam 5.0 ml 50 % NaOH zugetropft (=> allmähliche Verfärbung der Lösung nach dunkel-grüngelb / fluoreszierend) und man liess unter gutem Rühren langsam auf RT kommen.

Nun wurde noch 18 h unter Rückfluss gerührt (Argonballon) und nach Abkühlen auf RT wurden Trichlormethan und 1% NaCl zugegeben und ausgeschüttelt. Nach Trocknen der organischen Phase über Na₂SO₄ und Abziehen des Lsm. im Vakuum wurde dann säulenchromatographisch gereinigt [Kieselgel / Chloroform], worauf 2.67 g [95%] N-Bromhexylpyrrol **26** als farbloses Öl erhalten wurde.

DC-Test [Kieselgel / CHCl₃]: R_f = 0.64 (einheitlich) .

N-Pyrrolhexanphosphonsäure (NPHPS) 27

Versuch 8 : Unter Argon wurden 2.67 g [11.61 mmol] N-Pyrrolhexylbromid 26 vorgelegt und nach Zugabe von 5.00 ml [14.9 mmol] Tris-trimethylsilylphosphit (Fa. Fluka) wurde 4 h auf 150° C erhitzt (Argonballon).

Nach Abkühlen auf RT wurden nun 10 ml 80% iges Methanol zugegeben und noch 15 h bei RT gerührt (Argonballon).

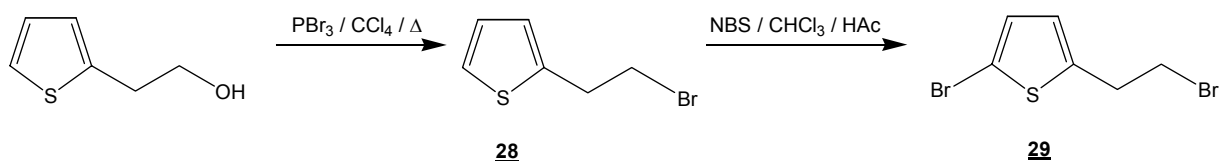
Nun wurden kalte 2 M NaOH und Diethylether zugegeben und ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde nun mit 5 N H₂SO₄ angesäuert und zweimal mit Diethylether / Pentan – Gemisch ausgeschüttelt. Trocknen der organischen Phase über Na₂SO₄ und Abziehen des Lsm. ergaben 0.36 g [13.4%] der N-Pyrrolhexanphosphonsäure (NPHPS) als fast farbloses hochviskoses Öl.

DC-Test [RP-18 Kieselgel / Methanol] : R_f = 0.72 (einheitlich mit geringen Verunreinigungen am Startfleck und bei R_f = 0.99).

Da sich die Substanz selbst im Kühlschrank schon bald nach dunkelgrau verfärbte, wurde auf eine weitere Reinigung und spektroskopische Charakterisierung verzichtet und lediglich eine 10⁻³ M Lösung in 30% Ethanol hergestellt, welche für einige Zeit haltbar war und für die entsprechenden Versuche zur Elektropolymerisation (CV – Experimente) nach SAM-Bildung auf passiviertem ST 37 verwendet wurde.

Die Darstellung des 2-Brom-5-Bromethylthiophens 29 erfolgte über die nachfolgend beschriebene Synthesesequenz.

Reaktionsschema 4 :



2-(ω -Bromethyl) thiophen 28

Versuch 9: Zu einer Lösung von 29.5 g [0.23 Mol] 2-Thienylethanol (Fa. Fluka) in 80 ml trockenem CCl_4 wurden bei 65°C unter Rühren (Argonballon) 23.7 ml [0.25 Mol] Phosphortribromid (Fa. Merck) über einen Tropftrichter so zugegeben, dass das Reaktionsgemisch leicht am Sieden gehalten wurde. Dann wurde noch 30 Minuten bei 70°C (Ölbadtemperatur) gerührt und man liess das Reaktionsgemisch auf RT kommen. Dieses Gemisch wurde nun langsam über einen Tropftrichter zu einer gekühlten Vorlage (Eiswasserkühlung) von 300 ml Wasser unter Rühren gegeben und nach einer Stunde intensivem Rühren bei RT wurde die organische Phase (unten !) im Scheidetrichter abgetrennt. Dann wurde mit 1% NaCl Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und durch eine 3 cm Kieselgel – Schicht filtriert (Nacheluieren mit Chloroform). Nach Abziehen des Lsm. im Vakuum wurden so 20.43 g [46.5 %] des 2-Bromethylthiophens 28 als schwachrötliches Öl erhalten.

DC-Test [Kieselgel / CHCl_3]: $R_f = 0.69$ (einheitlich mit Spuren v. Verunreinigungen am Startfleck).

2-Brom-5-(ω -bromethyl) thiophen 29

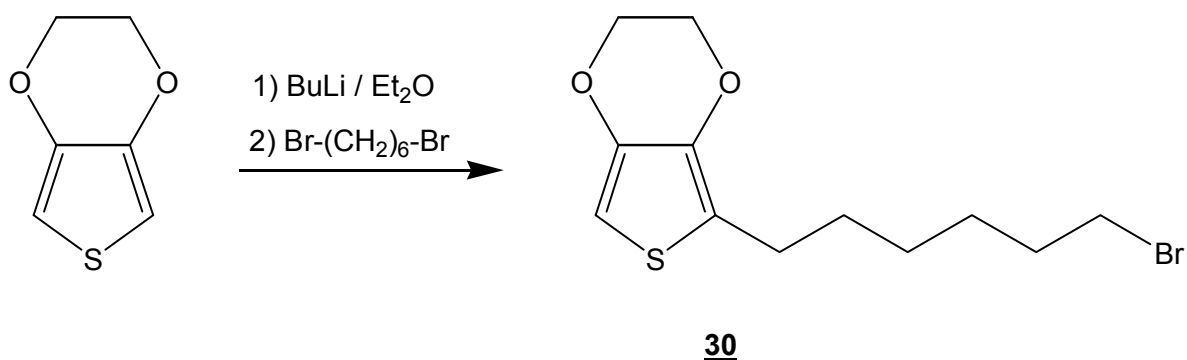
Versuch 10: Unter Eiswasserkühlung und Rühren wurden 7.65 g [43.0 mmol] N-Bromsuccinimid (NBS) portionsweise in eine Lösung von 8.01 g [41.93 mmol] 2-(ω -Bromethyl-)thiophen 28 in 90 ml Essigsäure-Chloroform (1 : 1) eingetragen. Nun wurde noch 30 Minuten unter Eiswasserkühlung gerührt und nach langsamer Erwärmung auf RT wurde noch 1 Tag weitergerührt. Nach Zugabe von 300 ml 1% NaCl wurde nun ausgeschüttelt und die wässrige Phase nochmals mit 10 ml Chloroform nachextrahiert. Nach Waschen der organischen Phase mit 300 ml 1% NaCl und mit 300 ml 1% K_2CO_3 (=> starke CO_2 – Entwicklung !) wurde dann über Na_2SO_4 getrocknet und das Lsm. im Vakuum abgezogen.

Eine chromatographische Reinigung [Kieselgel / Cyclohexan] führte zu 9.10 g [80%] **29** als schwachgelbes Öl.

DC-Test [Kieselgel / Cyclohexan]: $R_f = 0.30$ (einheitlich mit Spuren v. Verunreinigungen).

Die Synthese des 2-(ω -bromhexyl-) EDOT **30** erfolgte gemäss nachfolgenden Umsetzungen.

Reaktionsschema 5 :



2-(ω -Bromhexyl) EDOT **30**

Versuch 11 : Zu einer Lösung von 3.00 g [21.1 mmol] EDOT (Fa. Bayer) in 50 ml tr. Diethylether wurden bei 0⁰ C langsam unter Rühren (Argonballon) 9.50 ml [23.7 mmol] n-BuLi (2.5 n in Hexan) zugespritzt, wobei ein farbloser Niederschlag entstand. Nach 15 Min. Rühren bei 0 – 5⁰ C wurden nun 15.1 ml [100 mmol] 1.6-Dibromhexan rasch zugespritzt und später wurden zunächst 15 h bei RT und dann nach Zugabe von 10 ml tr. THF noch 30 Min. bei 50⁰ C gerührt (Argonballon). Nach Zugabe von 200 ml 1% NaCl und 100 ml Diethylether wurde dann ausgeschüttelt und die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet.

Nach Abziehen des Lsm. und einer säulenchromatographischen Reinigung [Kieselgel-Säule mit Cyclohexan / Ethylacetat (8 : 2)] wurden dann 3.14 g [49%] 2-(ω -Bromhexyl-) EDOT **30** als farbloses Öl erhalten.

DC-Test [Kieselgel mit Cyclohexan / Ethylacetat] :

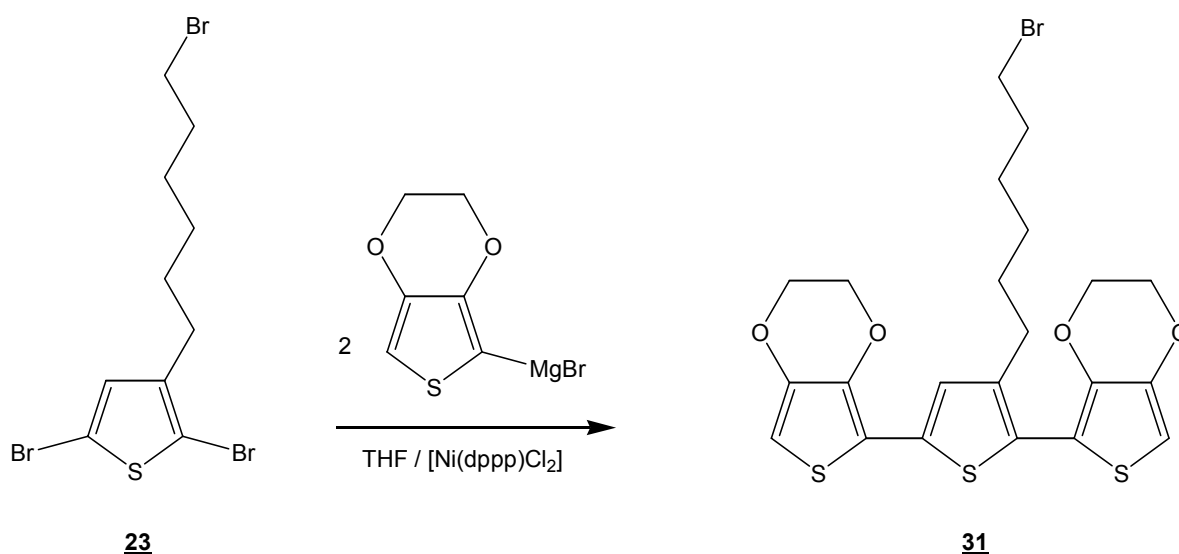
$R_f = 0.69$; einheitlich mit geringen Verunreinigungen an EDOT [$R_f = 0.40$] und einer Substanz bei $R_f = 0.55$ (> vermutlich Bis-(ω -bromhexyl-) EDOT).

MS : $m/z = 304 / 306$ (je ca. 18 %) [M^+] ; $m/z = 155$ (100 %) [EDOT – CH_2]⁺

Das nachfolgende Reaktionsschema 6 beschreibt den Versuch der Darstellung des Terthiophenderivates **31** nach Analogvorschriften aus der Literatur .

Nachdem bei zwei Versuchsansätzen jeweils im DC-Test keine hohen Ausbeuten am Produkt **31** entstanden waren, wurden weitere Syntheseveruche hierzu aus Zeitgründen eingestellt. Damit konnte diese Idee einer möglicherweise in Wasser polymerisierbaren Kopfgruppe (nach SAM-Bildung) nicht mehr weiter verfolgt werden.

Reaktionsschema 6 :



Heptadecafluor-decanphosphonsäure (HDF - DPS) 32

Analog zur Phosphonsäuresynthese aus den Alkylbromiden (z.B. bei der Terthiophenhexanphosphonsäure 25 im Versuch 6) wurde hier Heptadecafluordecyliodid (Fa. Aldrich) mit Tris-trimethylsilylphosphit umgesetzt, um die Heptadecafluordecaphosphonsäure 32 zu erhalten.

Versuch 12: 12.0 g [20.9 mmol] Heptadecafluordecyliodid (Fa. Aldrich) wurden unter Argon mit 7.70 ml [23.0 mmol] Tris-trimethylsilylphosphit (Fluka) versetzt und das Gemisch wurde 4 h unter Argon auf 150⁰ C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurden dann 30 ml 80% Methanol zugegeben und noch 15 h unter Argon gerührt.

Nun wurde in ein Gemisch aus 300 ml 1% NaCl, 20 ml 5 N NaOH und 100 ml Diethylether gegeben und ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wurde nun mit 150 ml 2 M H₂SO₄ und dann mit 200 ml Diethylether und 20 ml Isopropanol versetzt. Nach Ausschütteln wurde die organische Phase dann mit 300 ml 1% NaCl unter Zusatz von 10 ml 2 M H₂SO₄ gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Filtration durch eine 3 cm Natriumsulfatschicht (Nacheluiern mit Diethylether / Isopropanol [3 : 1]) wurde dann das Lsm. i. Vacuum abgezogen, wobei 6.62 g [60.0 %] der Phosphonsäure 32 als farblose kristalline Substanz (Rohprodukt) erhalten.

Zur weiteren Reinigung wurde ein Teil dieser Substanz nun aus 0.1 M H₂SO₄ unter Zusatz von 20 % Isopropanol umkristallisiert. Nach Aufnehmen in Tert.-butylmethylether / Isopropanol (3 : 1) wurde dann über Natriumsulfat getrocknet und nach Abziehen des Lsm. i. Vacuum wurde die Phosphonsäure 32 nun als farbloses Pulver mit Fp. 175 – 181⁰ C erhalten.

1,12 – Dodecandiphosphonsäure (DDPS) 33

Analog zum letzten Versuch (bzw. auch Versuch 6) wurde nun auch noch die Dodecandiphosphonsäure DDPS aus 1,12 – Dibromdodecan dargestellt.

Versuch 13 : 5.35 g [16.3 mmol] 1,12-Dibromdodecan (Fa. Aldrich) und 12.0 ml [35.84 mmol] Tris-trimethylsilylphosphit wurden unter Argon 6 h auf 150⁰ C erhitzt. Dann wurde mit 60 ml 90% Methanol versetzt und noch 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt.

Nach Zugabe einer Lösung von 11.0 g KOH in 300 ml Wasser wurde zweimal mit je 80 ml Diethylether ausgeschüttelt. Nach Ansäuern der wässrigen Phase mit 5 N HCl fiel ein feinkristalliner farbloser Niederschlag aus, der mit 0.5 M HCl und am Ende mit wenig kaltem Aceton gewaschen wurde. Trocknen i. Vacuum (20 mbar) bei 60⁰ C führte zu 3.96 g [73.6 %] eines farblosen kristallinen Rohproduktes **32** mit Fp. 183-185⁰ C ; Literatur : Fp. 184⁰ C [41] .

Dennoch enthält diese Substanz noch kleine Mengen an Verunreinigungen, welche vermutlich hauptsächlich aus w-Bromdodecanphosphonsäure bestehen. Diese sind an einem geringen „Anschmelzen“ der Kristalle deutlich vor Erreichen des eigentlichen Schmelzpunktes zu erkennen.

Verschiedene Versuche, dieses Rohprodukt durch Extraktions- oder Kristallisationsprozesse weiter zu reinigen, waren nicht erfolgreich. Die in der Literatur [41] angeführte weitere Reinigung durch eine fraktionierte Wasserdampfdestillation wurde nicht mehr durchgeführt.

3.2 SAM – Bildung auf passiviertem Stahl

Passivierungsmethoden

Nachdem im ersten Teil des Projektes bereits die SAM-Bildung auf passiviertem Armco – Eisen mit verschiedenen Passivierungsmethoden und SAM-Molekülen untersucht worden war (siehe Abschlussbericht zu AiF-Vorhaben 12560 N), wurden nun verschiedene geeignete Passivierungsmethoden mit nachfolgender SAM – Bildung auf unlegiertem Stahl (ST 37) untersucht.

Nach einigen Vorversuchen mit verschiedenen Passivierungsmethoden auf St 37 erwiesen sich dabei u.a. die drei folgenden Methoden als einfach anwendbar und erfolgversprechend. Wesentliche Kriterien dafür waren die Ausbildung einer chemisch

und elektrochemisch möglichst stabilen Passivschicht und die Möglichkeit einer SAM – Bildung durch ein kurzes Tauchen in Phosphorsäurelösungen (siehe unten).

- I. Wie schon beim Eisen war die Passivierung mit 10% iger HNO_3 (4 Minuten bei 30°C im Ultraschallbad) erfolgreich, wobei eine graue feinporöse Oberfläche entsteht. Da hier ein relativ hoher Verbrauch an 10% iger HNO_3 vorhanden ist und entstehende nitrose Gase abgeleitet werden mussten, schien diese Methode jedoch nur für kleine bis mittelgrosse Stahlbleche geeignet. Nur mit dieser Passivierungsmethode konnte eine spätere Elektropolymerisation von SAM – Kopfgruppen (z.B. Terthiophen-Kopfgruppen) erfolgreich durchgeführt und in CV – Experimenten charakterisiert werden (siehe Abschnitt 3.3).

- II. Als eine weitere sehr aussichtsreiche Methode der Passivierung stellte sich die Behandlung der vorgereinigten St 37 Proben (nach Schleifen und Entfetten mit Ethanol) mit verdünnter Phosphorsäure heraus (Bildung einer dünnen Eisenphosphatschicht). Aus praktischen Gründen wurde dafür das kommerziell erhältliche „Wischphosphatiermittel“ Surtec 608 K (vgl. Informationen im Internet unter <http://www.surtec.com/IndexProdukte.html>) verwendet, wobei dieses Konzentrat nach Verdünnen mit Wasser (1 : 3) im Wesentlichen aus ca. 10% H_3PO_4 nebst verschiedenen Netzmitteln (Alkohole, nichtionische Tenside) besteht. Nach einem „Wischen“ der Stahloberfläche (1 - 2 Minuten bei RT) mit dieser Lösung wurde die überstehende Lösung grob entfernt (z.B. durch vorsichtiges Abwischen mit einem saugfähigen Papier). Nach 3 h staubfreier Lagerung an Luft wurden dann noch anhaftende Reste der Phosphatierlösung mit etwas Methanol abgespült und die Oberfläche im Luftstrom getrocknet.
Die so passivierte Stahloberfläche weist mit dem Auge kaum sichtbare Veränderungen auf, bis auf einen schwach bläulich schimmernden Farbton der entstandenen Eisenphosphatschicht. Diese Passivschicht erwies sich als chemisch, elektrochemisch und bei leichten mechanischen Belastungen (z.B. Wasserstrahl) stabil und war für eine nachfolgende SAM – Bildung gut einsetzbar. Spätere Korrosionstests (siehe Kap. 3.6 und 3.7) zeigten jedoch, dass diese Passivierung keine ausreichende Korrosionsschutzwirkung besitzt.

Durch die sehr einfache und billige Anwendbarkeit ist diese Methode unter technisch verbesserten Bedingungen als Eisenphosphatierung sehr gut auch für grosse Stahlteile geeignet.

- III. Weiter eignete sich auch die elektrochemische Passivierung durch anodische Polarisation in 0.1 M Na_2HPO_4 als Methode, wobei auch eine Boratpufferlösung verwendet werden kann. Dabei wurde die Stahloberfläche zunächst vorgereinigt : Schleifen mit SiC – Papier der Körnungen 800 – 1200, Abspülen von Partikeln im Wasserstrahl und Entfetten durch Abspülen mit Ethanol oder Aceton. Dann wurde die Probe in einer 3 – Elektrodenanordnung zwischen 0 und +800 mV vs. NHE mit 2 mV s^{-1} Vorschub polarisiert. Nach beendeter Polarisation wurde die Oberfläche mit Wasser und Methanol abgespült und im Luftstrom getrocknet. Dabei entstand eine nicht sichtbare, stabile Passivschicht, die sich ebenfalls für die nachfolgende SAM – Bildung eignet.
- IV. Schliesslich wurde auch noch die SAM – Bildung nach einer alkalischen Brünierung von Stahl als spezielle Oberflächenbehandlung (Passivierung) mittels Kontaktwinkelmessungen untersucht. Dabei werden schwarze Oxidschichten (Schichtdicke ca. $0.6 - 0.8 \mu\text{m}$) erzeugt, die bei dekorativen Gebrauchsgegenständen, Sportwaffen, Werkzeugen sowie im Maschinen- und Anlagenbau Verwendung finden. Diese eignen sich für tribologisch beanspruchte Oberflächen wie z.B. Verzahnungsteile und sind unter milden Korrosionsbedingungen, wie sie meist für Innenraumanwendungen genügen, beständig. Der erzielte Korrosionsschutz ist geringer als der von Phosphatschichten, kann aber durch eine Nachbehandlung mittels Ölen, Wachsen oder Lackieren verbessert werden [44]. Als typisches Verfahren wird ein Probestück aus St 37 ($1,5 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$) nach Schleifen und Entfetten für 50 Minuten bei $140 - 145^\circ \text{C}$ in eine Brünierlösung getaucht, wobei sich eine schwarze, mechanisch beanspruchbare Schutzschicht bildet. Die Brünierlösung wird durch Auflösen von 70 g NaOH, 25 g NaNO_3 und 5 g

NaNO₂ in soviel heissem Wasser hergestellt, dass 100 ml Lösung entsteht.

Neben diesen selbst entwickelten Passivierungsmethoden wurde auch bereits technisch vorbeschichteter Karosseriestahl in Form von Blechen mit Eisenphosphatierung und Zinkphosphatierung getestet, die uns von der Fa. PPG Industries Lacke GmbH zur Verfügung gestellt wurden.

Durchführung der SAM – Beschichtung (Tauchprozess)

Wie bereits im vorausgehenden Projekt (AiF 12560 N) bei den SAM's auf Eisen wurde SAM – Bildung durch Tauchen von passiviertem Stahl in wässrige 10⁻³ M Phosphonsäurelösungen mit 10 - 70 % Ethanolanteil erreicht. Meist genügte hier 1 Minute Tauchen bei 40⁰ C.

Nach dem Tauchen wurden die Oberflächen jeweils mit Wasser und mit Methanol abgespült und im Luft- (bzw. N₂ - Strom) getrocknet.

Vor allen Messungen wurden die Proben dann noch 3 – 5 Tage staubfrei an der Luft gelagert, um eine optimale Orientierung der SAM – Kopfgruppen und Spacer zu erreichen.

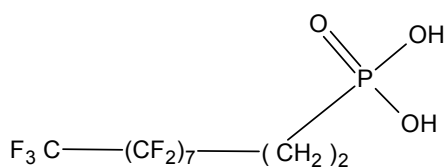
Die Charakterisierung der gebildeten SAM's erfolgte sowohl durch Kontaktwinkelmessungen (siehe Abschnitt zu Kontaktwinkeln unten) als auch elektrochemisch durch Aufnahme von Stromdichte – Potential Kurven (siehe später Abschnitt zu I/E-Kurven).

Einen Überblick über die Struktur der selbst synthetisierten und zur SAM – Bildung verwendeten Phosphonsäuren geben die Abbildungen 3 oben und 4 .

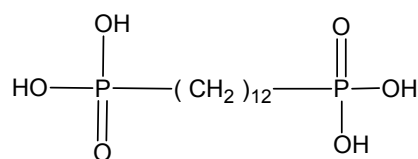
Die verwendeten Phosphonsäuren lassen sich prinzipiell in zwei Gruppen einteilen. Die eine Gruppe besitzt keine polymerisierbare Kopfgruppe wie die einfache Dodecanphosphonsäure DPS (ohne Abbildung) oder die Dodecandiphosphonsäure DDPS und dient zu Vergleichszwecken. Ein weiterer Vertreter dieser Gruppe (HDF – DPS) enthält Perfluoralkylketten (Struktur siehe Abb. 3 oben). Die zwei weiteren Vertreter

dieser Gruppe, EADPS und HDPS (Strukturen siehe Abb. 3 unten) sind als SAM – Moleküle zum Korrosionsschutz auf Aluminium bereits erfolgreich untersucht worden [41] und sollen in dem geplanten Folgeprojekt für Stahl ebenfalls mit untersucht werden.

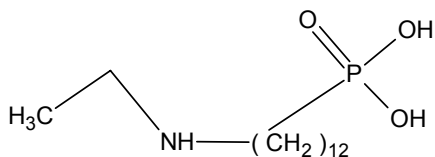
Wie die Ergebnisse in Kap. 3.6 und 3.7 zeigen, haben SAMs mit einigen dieser Phosphonsäuren auf passiviertem Stahl bereits eine deutliche Verbesserung der Korrosionseigenschaften zur Folge.



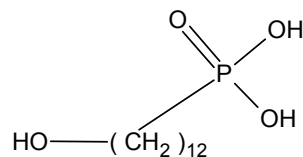
**Heptadecafluorodecanphosphonsäure
(HDF - DPS)**



Dodecandiphosphonsäure (DDPS)



w-Ethylaminododecanphosphonsäure (EADPS)



w-Hydroxydodecanphosphonsäure (HDPS)

Abb. 3: Phosphonsäuren ohne polymerisierbare Kopfgruppen, welche neben der einfachen Dodecanphosphonsäure (DPS) zu Vergleichszwecken synthetisiert und verwendet wurden (HDF-DPS und DDPS) oder in einem Folgeprojekt (vgl. Ausblick) mit untersucht werden sollen (EADPS und HDPS) .

Die zweite Gruppe von synthetisierten und verwendeten Phosphonsäuren (Abb. 4) tragen eine polymerisierbare Kopfgruppe und wurden im Hinblick auf den Aufbau des

geplanten Primersystems (vgl. Schema in Abb. 2) ebenfalls untersucht. Für passivierten Stahl konnte hier bisher nur bei den Phosphonsäuren BTHPS und TTHPS eine Elektropolymerisation der SAM – Kopfguppen nachgewiesen werden, wobei sich hier TTHPS als deutlich besser geeignet erwies (vgl. Kap. 3.3).

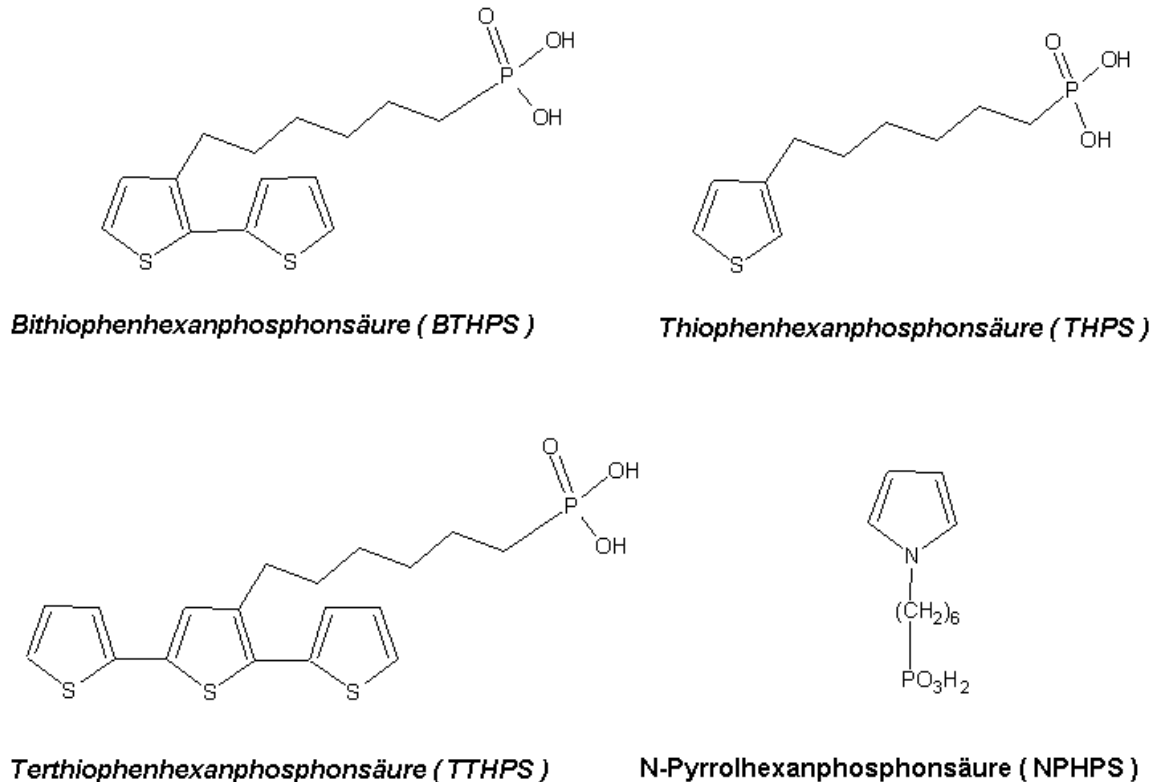


Abb. 4: Synthetisierte Phosphonsäuren mit polymerisierbaren Kopfgruppen.

Kontaktwinkelmessungen

Die einfachste und schnellste Methode zum Nachweis einer erfolgreichen SAM – Bildung ist die Kontaktwinkelmessung mit einem auf die Stahloberfläche aufgetragenen Wassertropfen (2 – 8 μ l).

Dazu wurde ein Kontaktwinkelmessgerät des Typs OCA 15 plus (Fa. dataphysics) verwendet, bei dem der aufgetragene Tropfen seitlich mit einer Kamera aufgenommen wird und aus dem erhaltenen Bild der Kontaktwinkel softwareunterstützt ermittelt wird.

Die gemessenen Kontaktwinkel hingen dabei sowohl von der chemischen Struktur der verwendeten Phosphonsäure - Kopfgruppe als auch von der Oberflächenrauigkeit (vgl. Passivierungsmethoden) ab. Hydrophobe Kopfgruppen in Verbindung mit einer hohen Oberflächenrauigkeit führten dabei zu sehr hohen Kontaktwinkeln von meist $120 - 150^{\circ}$. Hydrophobe SAM – Kopfgruppen auf einer relativ glatten Oberfläche, z.B. nach einer elektrochemischer Passivierung, führten zu Kontaktwinkeln im Bereich $100 - 120^{\circ}$.

Die Kontaktwinkel von gereinigten Stahloberflächen (ca. 50°) und von passivierten Stahloberflächen ($10 - 45^{\circ}$ je nach Passivierungsmethode) liegen im Vergleich dazu deutlich niedriger, sodass eine erfolgreiche SAM-Bildung mit einer hydrophoben Kopfgruppe einfach und schnell zu erkennen war.

In den folgenden Abbildungen 5 bis 7 sollen einige typische Kontaktwinkelmessungen auf St 37 gezeigt werden :

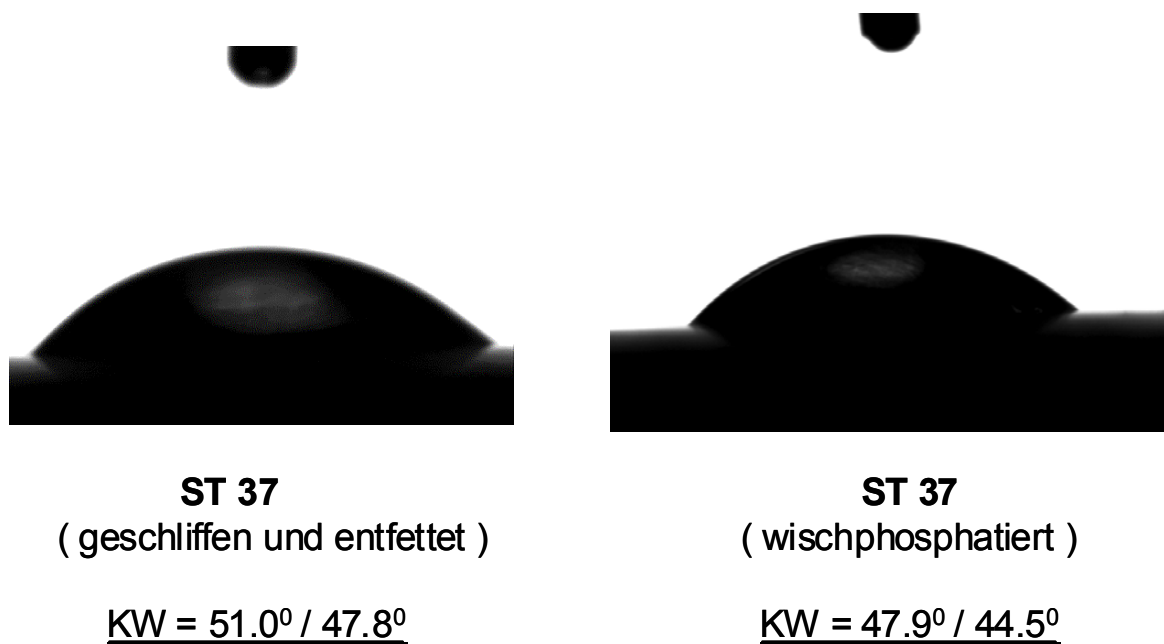
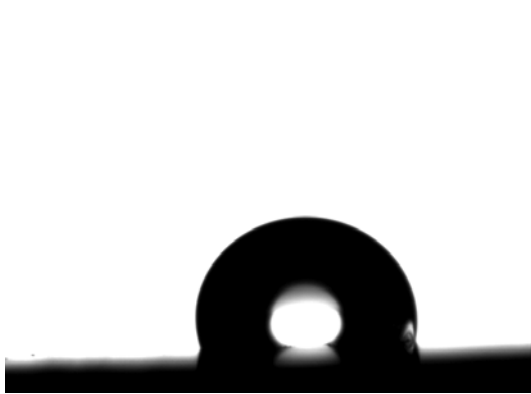


Abb. 5 : Kontaktwinkelmessung von Stahl (St 37) vor und nach einer Wischphosphatierung mit mit SurTec 608 .



ST 37
(wischphosphatiert
und TTHPS – SAM)

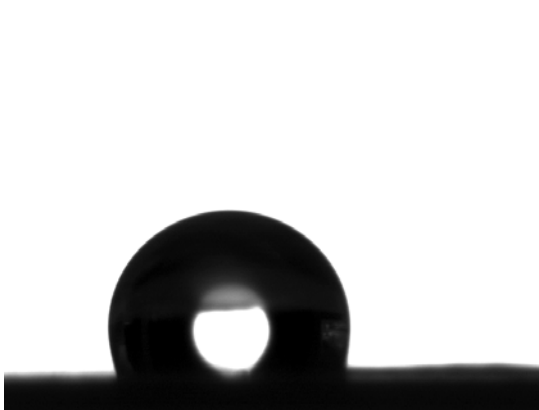
KW = 107.5° / 105.8°



ST 37
(wischphosphatiert
und DPS – SAM)

KW = 146.6.0° / 146.7°

Abb. 6 : Kontaktwinkelmessung an St 37 nach Wischphosphatierung (SurTec 608) und SAM –
Bildung (Tauchprozess) mit DPS oder TTHPS (Strukturen vgl. Abb. 3 und 4) .



ST 37
(Pass. in 0.1 M Na₂HPO₄
und DPS – SAM)

KW = 111.9° / 111.7°



ST 37
(Passiviert mit 10 % HNO₃
und TTHPS – SAM)

KW = 146.3° / 146.5°

Abb. 7 : Einfluss der Oberflächenvorbehandlung von SAM – beschichteten Stahl. Rechts ist
eine HNO₃ – Passivierung und links eine elektrochemischer Passivierung zu sehen.

Der Einfluss der Passivierungsmethode und der nachfolgenden SAM – Bildung auf die Kontaktwinkel bei unlegiertem Stahl geht auch aus nachfolgender Tabelle gemessener Werte hervor. Die SAM – Bildung erfolgte, wenn nicht anders beschrieben, durch einminütiges Tauchen der passivierten Stahlproben bei 40⁰ C in die jeweilige 10⁻³ M Phosphonsäurelösung. Nach Abspülen der Oberfläche mit Wasser und Ethanol wurde im Luftstrom getrocknet und vor der Messung noch 1-3 Tage staubfrei an Luft gelagert, um eine optimale Orientierung der SAM zu ermöglichen. Bei den angegebenen Kontaktwinkeln handelt es sich um den Bereich, in dem die üblicherweise ermittelten 4 – 8 Messwerte lagen.

In einigen Fällen wurde zusätzlich zum beschriebenen Kontaktwinkel mit einem Wassertropfen auch noch der Kontaktwinkel mit einem Tropfen n-Hexadecan (2-8 µl) gemessen. Die ermittelten Werte sind in der nachfolgenden Tabelle in der rechten Spalte angegeben. Diese Untersuchungen zeigten, dass ein SAM mit Perfluoralkylketten (Heptadecafluor-decanphosphonsäure HDF-DPS ; Struktur vgl. Abb. 3) neben einem wasserabstossenden (hydrophoben) Effekt auch noch einen abstossenden Effekt für Kohlenwasserstoffe, einen sog. oleophoben Effekt hat. Solche Eigenschaften sind uns von Teflonbeschichtungen für Bratpfannen etc. gut bekannt.

Präparation	Kontaktwinkel / Grad	Kommentar / Ergebnis / Kontaktwinkel mit Hexadecan – Tropfen
St 37 (geschliffen mit Papier SiC 1200 und entfettet mit Aceton)	47 - 52⁰	
St 37 (pass. in Na ₂ HPO ₄ d. anod. Polarisation 0-800 mV vs. NHE)	70 - 74⁰	
St 37 (pass. in Na ₂ HPO ₄ d. anod. Polarisation 0-800 mV vs. NHE) / DPS – SAM Luft)	109 - 117⁰	
St 37 (wischphosphatiert mit SurTec 608K)	40 – 46⁰	

St 37 wischphosphatiert mit SurTec 608K und DPS – SAM (1 Min. / 10 ⁻³ M in 60 % EtOH / 40 ⁰ C)	136 – 146⁰	
St 37 wischphosphatiert mit SurTec 608K und DDPS – SAM (1 Min. Tauchen in 10 ⁻³ M DDPS bei 40 ⁰ C)	< 15⁰	
St 37 wischphosphatiert mit SurTec 608K und DDPS – SAM (1 Min. Tauchen in 10 ⁻⁴ M DDPS bei 50 ⁰ C)	< 15⁰	
St 37 wischphosphatiert mit SurTec 608K und DDPS – Monokaliumsalz (1 Min. 10 ⁻³ M in 15 % EtOH / 40 ⁰ C)	146 - 150⁰	
St 37 brüniert (schwarz)	< 10⁰	
St 37 brüniert (schwarz) DPS-SAM (90 Sek. / 40 ⁰ C getaucht)	20 - 30⁰	
St 37 brüniert (schwarz) DPS-SAM (3 Min. / 50 ⁰ C getaucht)	90 - 100⁰	
Karosseriestahl mit techn. Eisenphosphatierung	15 - 25⁰	<u>Mit Hexadecan</u> : < 10⁰
Karosseriestahl mit techn. Eisenphosphatierung und DPS – SAM	100 - 110⁰	<u>Mit Hexadecan</u> : < 10⁰
Karosseriestahl mit techn. Eisenphosphatierung und HDF - DPS SAM	146 - 151⁰	<u>Mit Hexadecan</u> : 75 – 85⁰
Karosseriestahl mit technischer Zn – Phosphatierung	36 – 46⁰	<u>Mit Hexadecan</u> : < 10⁰
Karosseriestahl mit technischer Zn – Phosphatierung DPS – SAM (2 Min. / 10 ⁻³ M in 60 % EtOH / 40 ⁰ C)	69 – 76⁰	<u>Mit Hexadecan</u> : < 10⁰
Karosseriestahl mit technischer Zn – Phosphatierung DPS – SAM (5 Min. / 10 ⁻³ M in 60 % EtOH / 45 ⁰ C)	136 - 147⁰	

Karosseriestahl mit technischer Zn – Phosphatierung HDF-DPS SAM (2 Min. / 10^{-3} M in 50 % EtOH / 40° C)	127 – 131⁰	<u>Mit Hexadecan</u> : 60 – 69⁰
Edelstahl 1.4401 (4 Min. in 10% HNO ₃ bei 40° C gebeizt)	45 – 55⁰	
Edelstahl 1.4401 (4 Min. in 10% HNO ₃ bei 40° C gebeizt) TTHPS – SAM (2 Min. / 40° C / 10^{-3} M in 70% Ethanol getaucht)	86 – 98⁰	
Edelstahl 1.4401 (4 Min. in 10% HNO ₃ bei 40° C gebeizt) DPS – SAM (2 Min. / 10^{-3} M in 60% EtOH / 40° C)	75 – 85⁰	

Anodische Stromdichte-Potential - Kurven

Eine weitere Methode zur Charakterisierung einer erfolgreichen SAM – Bildung ist die Aufnahme und der Vergleich von Stromdichte-Potential Kurven an passivierten Stahlproben (Rotierende Scheibe) mit und ohne SAM. Dabei zeigte sich an den passivierten Stahlproben (St 37) bei anodischer Polarisation in wässrigen Elektrolytlösungen eine deutlich erhöhte Inhibierung der Eisenauflösung anhand der geringen Stromdichten im Passivbereich, wenn zusätzlich zur Passivschicht noch ein geeigneter SAM (Tauchprozess) aufgebracht wurde. Als geeignete Phosphonsäuren wurden hier insbesondere die Dodecanphosphonsäure **DPS** (vgl. Strukturen in Abb. 3) und die Terthiophenhexanphosphonsäure **TTHPS** (Abb. 4) verwendet.

Wie schon bei den Kontaktwinkelmessungen zeigten auch die Stromdichte - Potential Kurven für die drei untersuchten Passivierungsmethoden, dass eine SAM – Bildung durch den Tauchprozess erfolgt war. In allen Fällen konnte eine Reduzierung der Passivströme um den Faktor 3 bis 8 im Vergleich mit den entsprechenden Proben ohne SAM beobachtet werden.

In Abb. 8 wird als ein typisches Beispiel der Vergleich der anodischen Stromdichte - Potential – Kurven von St 37 nach Wischphosphatierung mit und ohne DPS-SAM gezeigt. Die Messungen erfolgten in einer Dreielektrodenanordnung mit einer Platin – Gegenelektrode und einer Ag / AgCl - Referenzelektrode, wobei die passivierten St 37 – Proben als Arbeitselektrode geschaltet waren. Um störende Eisenaufösungen durch Fehlstellen in der Passivschicht zu vermeiden, wurde in 0.1 M Na₂HPO₄ statt wie sonst üblich in NaClO₄ – Lösung gemessen. Auf diese Weise wird eine schnelle Re-passivierung kleiner Defekte der Passivschicht bei anodischer Polarisation erreicht und so praktisch nur die zusätzliche Inhibierung der Eisenauflösung durch die gebildete SAM – Schicht im Passivbereich beobachtet.

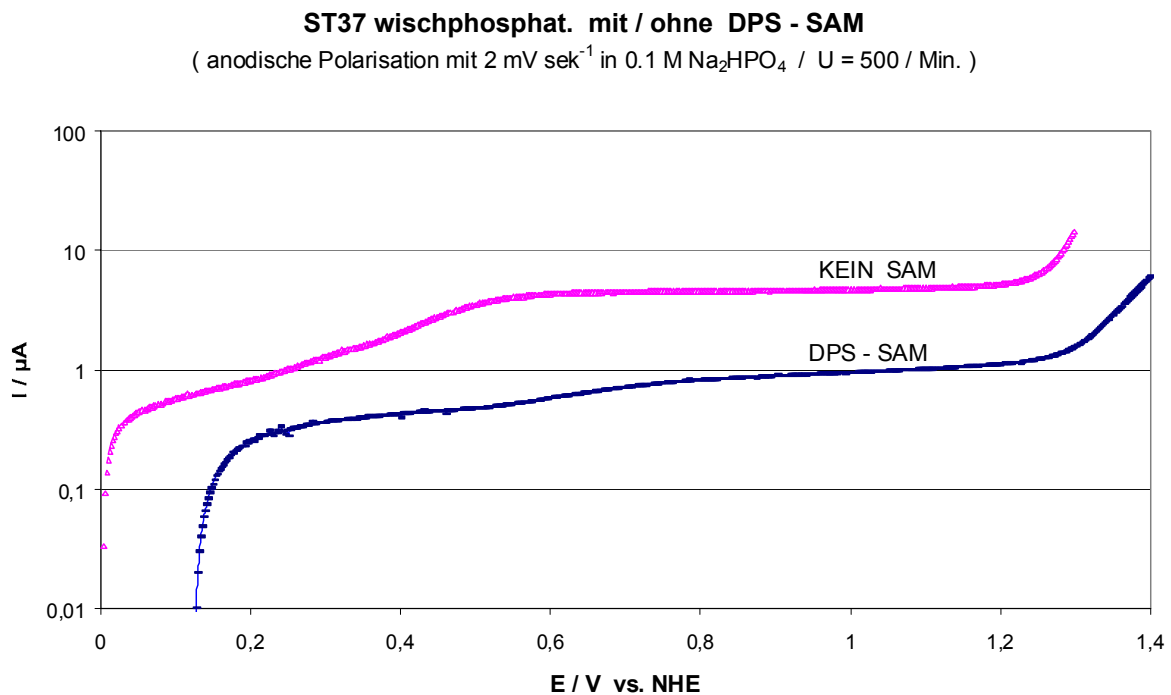


Abb. 8: Anodische Stromdichte-Potential Kurven von ST 37 (Rot. Scheibe mit A = 0.35 cm²) nach Wischphosphatierung (Surtec 608) mit und ohne DPS – SAM . Messungen in belüfteter 0.1 M Na₂HPO₄ mit v = 2 mV s⁻¹ Vorschubgeschwindigkeit und 500 U / Min. mit Platin – Gegenelektrode und Ag / AgCl – Referenzelektrode.

Eine analoge Inhibierungen der anodischen Eisenauflösung im Passivbereich durch SAM-Beschichtung wurde auch bei elektrochemischer Passivierung und bei der Passivierung mit 10% HNO₃ beobachtet.

Bei vergleichbaren Messungen in 0.1 M NaClO₄ konnten an den elektrochemisch in 0.1 M Na₂HPO₄ oder durch Wischphosphatierung passivierten Proben kein stabiler Passivbereich beobachtet werden. Die Stromdichten stiegen mit zunehmender anodischer Polarisation stetig an und lagen bald deutlich über den Stromdichten bei wirksamer Passivierung. Das konnte auch durch eine zusätzliche SAM – Bildung nicht unterdrückt werden. Dies lässt sich damit erklären, für unlegierten Stahl (z.B. St 37) mit diesen Passivierungsmethoden keine stabilen geschlossenen Passivschichten erzeugt werden können. Es ist bei der für unlegierten Stahl gegebenen chemisch inhomogenen Oberfläche eigentlich auch nicht verwunderlich, dass hier z.B. bei anodischer Polarisation kaum eine durchgehend homogene und stabile oxidische Passivschicht entstehen kann, sondern sich in grösserer Zahl mehr oder weniger grosse Fehlstellen bilden. Ein zusätzlicher SAM scheint dann nicht in der Lage zu sein, grössere Fehlstellen abzudecken, sodass hier später analog der Lochfrassbildung eine verstärkte Eisenauflösung stattfinden kann.

Eine ähnlicher Weise lässt sich vermutlich auch für die Beobachtung erklären, dass im Falle einer Wischphosphatierung mit Surtec 608 ein zusätzlicher SAM die Korrosionseigenschaften eher etwas verschlechtert hat im Vergleich zu Proben ohne SAM (vgl. Kap. 3.6 und 3.7).

Diese grundsätzliche Problematik beim unlegierten Stahl kann vermutlich nur durch Schutzschichten gelöst werden, welche eine hinreichend dicke, geschlossene und stabile Abdeckung der inhomogenen Stahloberfläche erzeugen (vgl. auch abschliessende Diskussion). Beispiele für solche Schutzschichten sind hochwertige technische Eisenphosphatierungen, Zinkphosphatierungen und für spezielle Anwendungen auch Brünierungen.

Kathodische Stromdichte – Potential Kurven

Analog zu den anodischen Stromdichte – Potential Kurven wurden auch kathodische Polarisationskurven an St 37 nach Wischphosphatierung (Surtec 608) gemessen. Dabei stand insbesondere die Frage im Vordergrund, ob ein zusätzlicher SAM auch in der Lage ist, auch eine deutliche Inhibierung der Sauerstoff-reduktion als kathodische Teilreaktion zu bewirken.

Eine starke Inhibierung der O_2 – Reduktion durch einen SAM könnte auch zu einer verlangsamten Unterwanderung der später aufgetragenen Lackschichten führen.

Das Ergebnis dieser Versuche war, dass bei Verwendung längererkettiger Phosphonsäuren (DPS oder TTHPS) tatsächlich eine Reduzierung der kathodischen Stromdichten um den Faktor 4 bis 7 zu beobachten war (vgl. Abb. 9).

Ob und wie stark diese Inhibition zu einer messbaren Verlangsamung der Unterwanderung an lackierten Proben führt, kann derzeit noch nicht gesagt werden.

In Abb. 9 sind kathod. Stromdichte – Potential Kurven vor und nach der SAM – Bildung mit DPS im Vergleich dargestellt. Die Messungen erfolgten an einer rotierenden Scheibe Elektrode in belüfteter 0.1 M $NaClO_4$ – Lösung mit 2 mV s^{-1} Vorschub bei einer Drehzahl von 2000 U / Minute .

Die beiden Kurven zeigen deutlich die verringerte Korrosionsstromdichte der Proben mit SAM-Bildung.

Durch Messungen bei unterschiedlicher Rotationsfrequenz und Messungen in entlüfteten Lösungen wurde die Annahme bestätigt, dass es sich bei der kathodischen Teilreaktion in der Nähe des Korrosionspotentials um die O_2 – Reduktion handelt, sodass bei halblogarithmischer Auftragung (Abb. 9) im Idealfall Tafelgeraden (Butler-Volmer Gleichung) gefunden werden.

Weiter entfernt vom Korrosionspotential gehen die Kurven dann bei kathodischer Polarisation in den Diffusionsgrenzstrom über, bei dem die Konzentration des Sauerstoffes an der Elektrode gegen Null geht. Die Geschwindigkeit der Sauerstoffreduktion ist transportkontrolliert und nur durch Diffusion des gelösten O_2 zur Elektrodenoberfläche bestimmt.

Die idealen Tafelgeraden sind in Abb. 9 als gepunktete Linien skizziert, wobei im Falle der Probe ohne SAM keine ideale Tafelgerade in belüfteter Lösung gefunden wird.

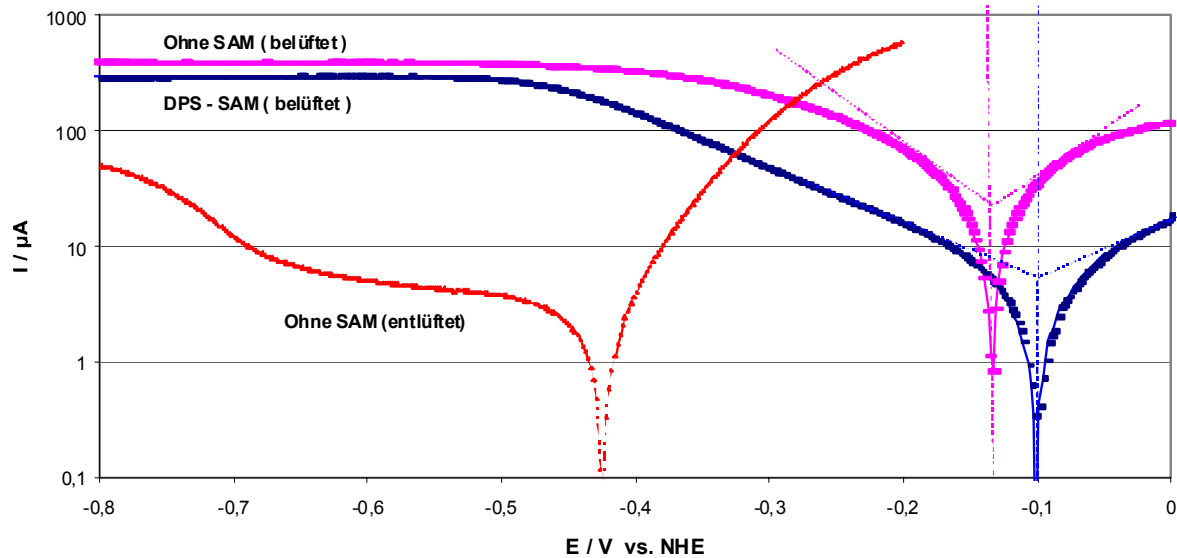


Abb. 9 : Kathodische Polarisationskurven von St 37 mit und ohne DPS – SAM in 0.1 M NaClO₄ (belüftet und unbelüftet), rotierende Scheibenelektrode ($A = 0.35 \text{ cm}^2$), Wischphosphatierung, $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$, Rotation 2000 U / Min.

3.3 Elektropolymerisation von SAM – Kopfgruppen auf St 37

Neben der Charakterisierung der SAM – Bildung wurde auch die Elektropolymerisation der SAM – Kopfgruppen als Verfahrensschritt im Gesamtprozess untersucht (vgl. Abb. 2 und Abb. 10).

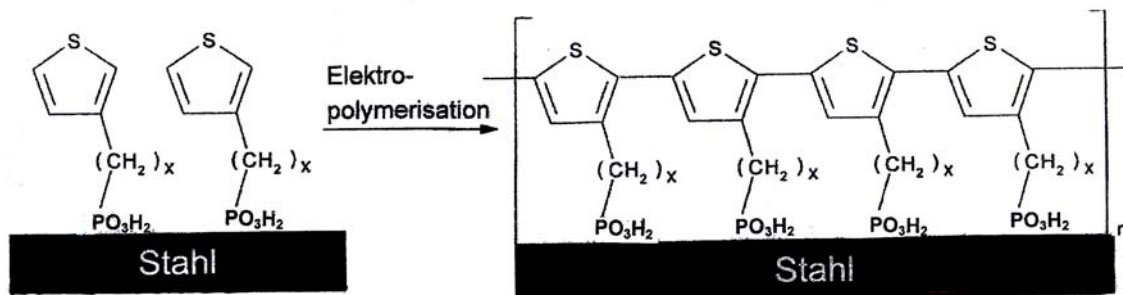


Abb. 10: Schema zur Elektropolymerisation von Thiophenderivaten als SAM – Kopfgruppen auf passiviertem Stahl.

Im Vorläuferprojekt wurde bereits gezeigt, dass eine Elektropolymerisation von SAM - Kopfgruppen auf HNO_3 – passiviertem Armco- Eisen in Propylencarbonat als Lösungsmittel möglich ist, wenn Bithiophen – Kopfgruppen verwendet werden.

Für die weiteren Untersuchungen in diesem Projekt wurden weitere Phosphonsäuren mit polymerisierbaren Kopfgruppen synthetisiert (vgl. Kap. 3.1).

Ein Ziel dabei war, das Potential zur Initiierung der Elektropolymerisation abzusenken, um die störende transpassive Eisenauflösung, die bei hohen Umkehrpotentialen der Cyclovoltammogramme auftreten, zu vermeiden.

Im Idealfall war sogar als Ziel die Möglichkeit von in Wasser polymerisierbaren Kopfgruppen angestrebt, was den finanziellen und praktischen Aufwand des gesamten Prozesses bedeutend reduzieren würde.

Für eine solche Elektropolymerisation in wässrigen Lösungen war zunächst die N-Pyrrol-hexanphosphonsäure (**NPHPS**; Abb. 4) synthetisiert worden. Erste Versuche, das Terthiophenhexanphosphonsäure-Derivat **31** (Struktur vgl. Reaktionsschema 5) herzustellen, führten nicht zum Erfolg und konnten aus Zeitgründen nicht fortgesetzt werden.

Polymerisationsversuche mit **NPHPS** – SAM's auf HNO_3 – passiviertem Stahl (St 37) in Propylencarbonat (CV – Experimente siehe unten) zeigten kein Anzeichen für eine Elektropolymerisation, d.h. es waren keine Peaks von reversiblen Umladungsströmen in den CV's erkennbar.

Versuche zur Elektropolymerisation von SAM – Kopfgruppen in wässrigen Lösungen mussten daher vorläufig eingestellt werden.

Somit konzentrierten sich die weiteren Versuche darauf, die Elektropolymerisation auf passiviertem Stahl (St 37) in Propylencarbonat zu optimieren.

Mit der neu synthetisierten Terthiophenhexanphosphonsäure **25** (*TTHPS* ; Struktur vgl. Abb. 4) gelang es, das erforderliche Potential zur Initiierung der Elektropolymerisation zur Bithiophenhexan-phosphonsäure (*BTHPS* ; Abb. 4) um ca. 200 mV abzusinken. Ausserdem genügten nun mit TTHPS – SAM's bereits 5 - 10 Cyclen mit hoher Vorschubgeschwindigkeit (200 mV s^{-1}) anstelle der bislang benötigten 10 – 20 Cyclen mit 50 mV s^{-1} (BTHPS – SAM), um die Elektropolymerisation weitgehend abzuschliessen.

Dies führte bereits zu erheblichen praktischen Fortschritten, da nun die bei BTHPS – SAM auftretende störende Eisenauflösung infolge lokaler Defekte in der Passivschicht vermieden werden kann.

Im folgenden Abschnitt wird als ein typisches Beispiel die Elektropolymerisation auf HNO_3 – passiviertem Stahl (St 37) in Propylencarbonat unter Verwendung der Terthiophenhexanphosphonsäure **25** (*TTHPS*) zur SAM – Bildung beschrieben.

Die Messungen erfolgten in einer Dreielektrodenanordnung mit Platin – Gegenelektrode und Ag / AgCl – Referenzelektrode in belüfteter Lösung von 0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat in Propylencarbonat. Dem technischen Propylencarbonat (Fa. Merck) wurde eine Spur Wasser ($< 0.1 \%$) zugegeben, was eine schnelle Repassivierung von Fehlstellen mit lokaler Eisenauflösung zur Folge hatte.

Die St 37 - Elektroden wurden nach Schleifen und Entfetten zunächst mit 10% HNO_3 passiviert (näheres hierzu siehe Kap. 2). Nach dem Tauchen in die 10^{-3} M *TTHPS* – Lösung (1 Minute bei 40° C) und 3 – 5 Tagen staubfreier Lagerung an Luft wurden die jeweiligen Cyclovoltammogramme aufgenommen.

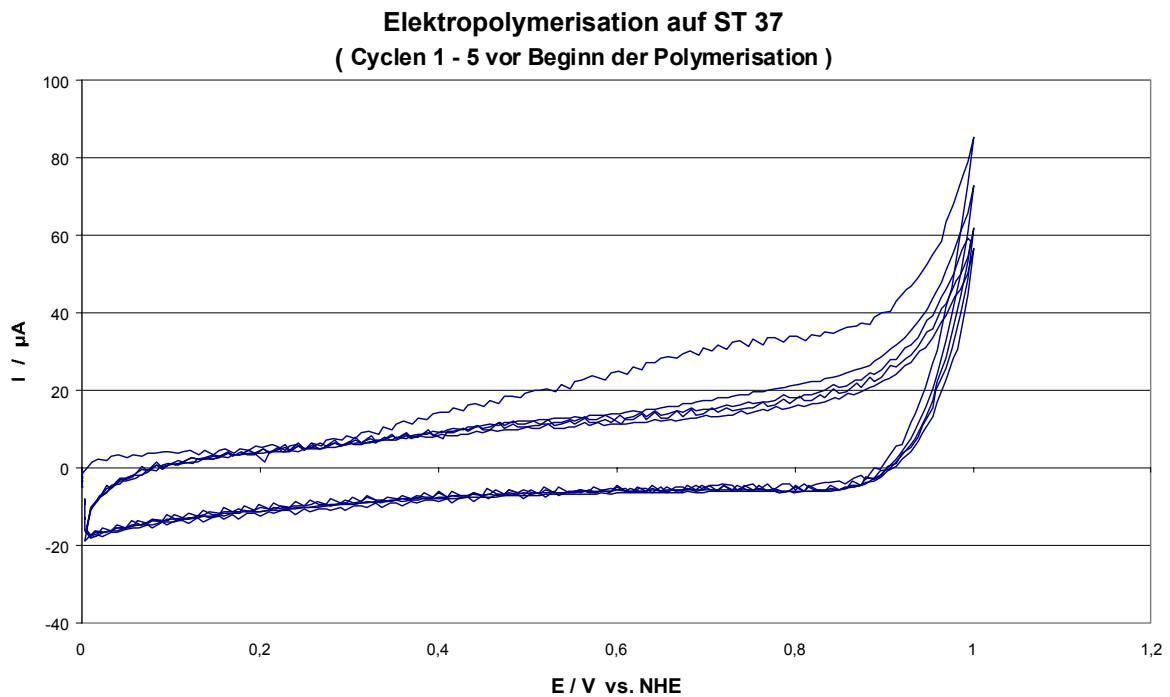


Abb. 11: Erste CV – Cyclen auf HNO_3 – passiviertem St 37 mit TTHPS – SAM. Das hier verwendete Umkehrpotential von +1 V vs. NHE genügt noch nicht zur Initiierung der Elektropolymerisation, sodass die hier gezeigten CV – Cyclen nur zu Vergleichszwecken dienen sollen (vgl. Abb. 12 und 13). Gemessen wurde in belüfteter 0.1 M NBu_4ClO_4 in Propylencarbonat ohne Rotation mit $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ($A = 0.35 \text{ cm}^2$).

Beginn der Elektropolymerisation auf ST 37 (Cyclen 6 - 10)

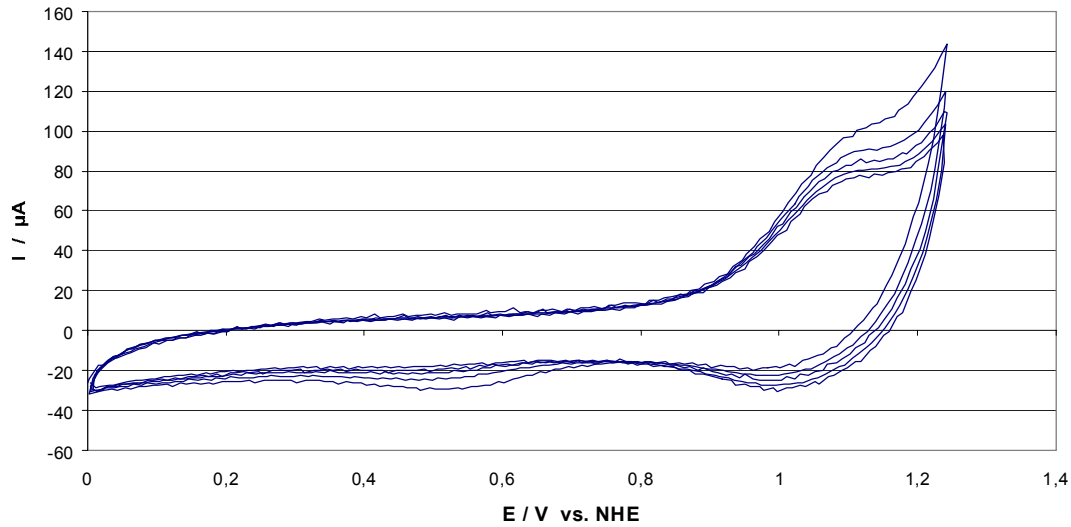


Abb. 12 : Beginn der Elektropolymerisation bei Erhöhung des Umkehrpotentials auf +1.25 V vs. NHE. Mit BTHPS – SAMs war zur Initiierung der Elektropolymerisation noch ein Umkehrpotential von +1.40 V vs. NHE nötig gewesen, was oft zu störenden Eisenaufösungen geführt hatte.

Abschluss der Elektropolymerisation auf ST 37 (Cyclen 21 - 25)

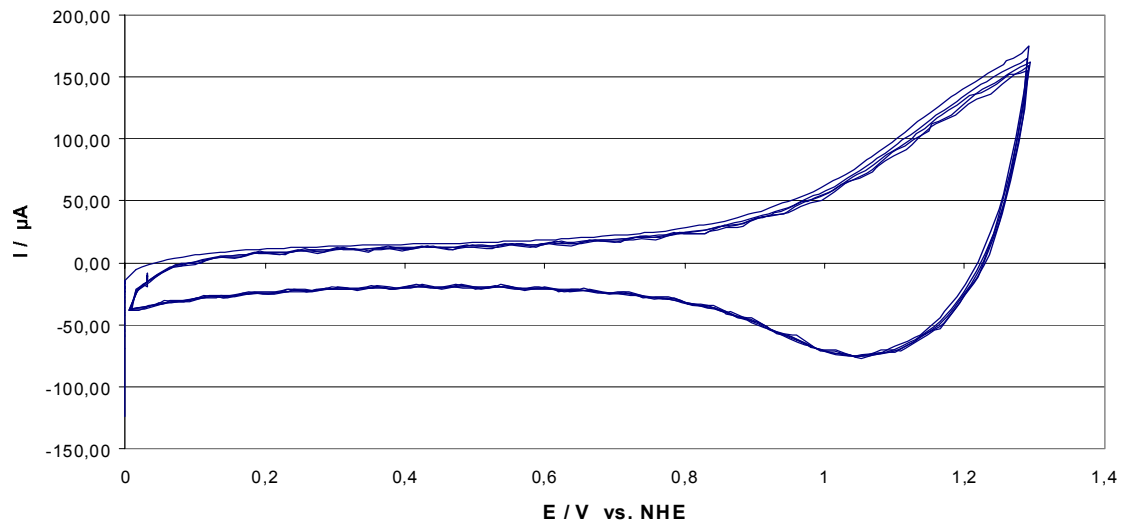


Abb. 13 : Abschluss der Elektropolymerisation, welche an den charakteristischen und reversiblen Umladungsströmen (=> z.B. im Rücklauf bei ca. +1.1 V vs. NHE) gut erkennbar ist.

Im Abschlussbericht des Vorläuferprojektes (AiF 12560 N) wurden bereits ausführliche Erläuterungen zu den beobachteten reversiblen Umladungsströmen gegeben, die für die Bildung von Polythiophenketten durch eine Elektropolymerisation von Bedeutung sind.

An dieser Stelle soll daher der Hinweis genügen, dass die in den CV – Cyclen beobachteten reversiblen Oxidationspeaks (im Hinlauf oberhalb +1 V vs. NHE) bzw. Reduktionspeaks (im Rücklauf bei ca. +1.1 V vs. NHE) typisch für die Ausbildung von Polythiophenketten sind und damit ein sicheres Indiz für eine erfolgte Elektropolymerisation darstellen.

Die Ergebnisse zur Charakterisierung der SAM – Bildung mit verschiedenen Phosphonsäuren auf St 37 (Kontaktwinkelmessungen, Stromdichte-Potentialkurven in wässrigen Elektrolyten) und der nachfolgenden Elektropolymerisation von Terthiophen-Kopfgruppen (CV – Experimente in Propylencarbonat) wurden vor kurzem veröffentlicht [43].

Chemische Polymerisation von SAM – Kopfgruppen

Als mögliche einfachere und kostengünstigere Alternative zur beschriebenen Elektropolymerisation von SAM – Kopfgruppen wurde eine Reihe von Versuchen zur chemischen Kopfgruppen-Polymerisation bei Proben mit TTHPS – SAM durchgeführt.

Dazu wurden wie zuvor St 37 Proben mit 10% HNO_3 passiviert und mit TTHPS – SAM beschichtet.

Die einzelnen Proben wurden bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten mit Oxidationsmitteln, meist Fe(III) – Salze , wie sie zur Polymerisation von Thiophenderivaten häufig eingesetzt werden, behandelt. Nach Spülen der Oberfläche mit Wasser und Ethanol wurden cyclovoltammetrische Versuche (CV) wie oben beschrieben durchgeführt.

Bei Wahl der geeigneten Versuchsparameter war die erfolgte Polymerisation zu Polythiophenketten am sofortigen Auftritt der entsprechenden Umladungsströme erkennbar. Dabei muss das anodische Umkehrpotential gerade so gewählt werden, dass noch

keine Elektropolymerisation ausgelöst wird, aber bei Vorhandensein von bereits gebildeten Polymerketten reversible Umladungsströme erkennbar sind.

Diese Bedingungen waren bei CV – Experimenten in 0.1 M NBU₄ ClO₄ in Propylencarbonat gegeben, wenn zunächst mit 400 mV / Sekunde Vorschubgeschwindigkeit von 0.2 bis 1.15 V vs. NHE Umkehrpot. polarisiert wurde (ca. 3 Cyclen). Waren hier noch keine Umladungsströme erkennbar, konnte man das Vorhandensein bereits gebildeter Polythiophenketten ausschliessen, wie Referenzmessungen mit zuvor elektrochemisch polymerisierten Proben zeigten.

Bei Proben ohne erkennbare chemische Kopfgruppenpolymerisation wurde anschliessend noch ein Versuch zur Elektropolymerisation der SAM-Kopfgruppen durchgeführt (5 Cyclen mit 200 mV / Sek. Vorschub im Potentialbereich 0.2 bis 1.25 V vs. NHE), um zu sehen, ob diese noch möglich war oder ob bereits eine Überoxidation bzw. Zersetzung der SAM – Kopfgruppen eintrat.

In der folgenden Tabelle sind die durchgeführten Versuche zur chemischen Kopfgruppenpolymerisation zusammengefasst und mit einer kurze Bewertung des jeweiligen Ergebnisses versehen.

Chemische Behandlung der Proben (Rot. Scheibe) mit TTHPS – SAM vor CV - Experimenten	Beobachtung in CV – Experimenten	Ergebnis / Kommentar
10 Min. Erhitzen auf 100 ⁰ C an Luft.	Keine Veränd. ggü. Proben ohne Erhitzen .	Keine thermische Polymerisation bis 100 ⁰ C erreichbar.
10 Min. Erhitzen auf 100 ⁰ C an Luft nach Tauchen in 10 ⁻³ M Ni(dppp) Cl ₂ in MeOH .	Keine Veränd. ggü. Proben ohne Erhitzen .	Keine Polymerisation bis 100 ⁰ C erreichbar.
10 Min. Erwärmen auf 60 ⁰ C an Luft nach Tauchen in 0.01 M Fe(NO ₃) ₃ *9H ₂ O in MeOH ;	Keine Umlad. – Ströme oder Elektropolymerisation mehr sichtbar bzw. erreichbar.	Offensichtlich SAM oder Passivschicht zerstört („Überoxidation“)
10 Min. Erwärmen auf 60 ⁰ C an Luft nach Tauchen in 0.01 M Fe ₂ (SO ₄) ₃ ;	Keine Umlad. – Ströme oder Elektropolymerisation mehr sichtbar bzw. erreichbar.	Offensichtlich SAM oder Passivschicht zerstört („Überoxidation“)

10 Min. Tauchen in 0.01 M FeCl ₃ in CH ₃ CN (entlüftet)	Keine Umlad. – Ströme oder Elektropolymerisation mehr sichtbar bzw. erreichbar.	Offensichtlich SAM oder Passivschicht zerstört („Überoxidation“)
10 Min. Tauchen in 0.001 M FeCl ₃ in CH ₃ CN (entlüftet)	Geringe Umlad.-Ströme vor d. Elektropolym. und hohe Umlad. – ströme nach der Elektropolymerisation.	Bestenfalls teilweise chem. Polymerisation; keine Zerstör. von SAM oder Passivschicht.
3 Min Tauchen in 0.1 M Fe(NO ₃) ₃ * 9H ₂ O in MeOH (entlüftet) bei 40-50 ° C	Keine Umlad. – Ströme oder Elektropolymerisation mehr sichtbar bzw. erreichbar.	Offensichtlich SAM oder Passivschicht zerstört („Überoxidation“)
5 Min Tauchen in 0.001 M Fe(NO ₃) ₃ * 9H ₂ O in MeOH (entlüftet) bei 40 ° C	Geringe Umlad.-Ströme vor d. Elektropolym. und hohe Umlad. – ströme nach der Elektropolymerisation.	Bestenfalls teilweise chem. Polymerisation; keine Zerstör. von SAM oder Passivschicht.
10 Min Tauchen in 0.001 M Fe(NO ₃) ₃ * 9H ₂ O in MeOH (entlüftet) bei 50 ° C	Geringe Umlad.-Ströme vor d. Elektropolym. und hohe Umlad. – ströme nach der Elektropolymerisation.	Bestenfalls teilweise chem. Polymerisation; keine Zerstör. von SAM oder Passivschicht.
Nach Tauchen in 0.001 M Fe(NO ₃) ₃ * 9H ₂ O in MeOH 10 Min. bei bei 40 ° C an Luft.	Keine Umlad. – Ströme oder Elektropolymerisation mehr sichtbar bzw. erreichbar.	Offensichtlich SAM oder Passivschicht zerstört („Überoxidation“)
10 Min Tauchen in 0.01 M Fe(NO ₃) ₃ * 9H ₂ O in MeOH (entlüftet) bei 30 ° C	Umladungsströme teilweise erkennbar ; aber bereits nach wenigen Cyclen > 1.2 V verschwinden d. Umlad. – Peaks weitgehend.	Möglicherweise teilweise chem. Polymerisation, aber baldige Überoxidation der Polymere bei weiteren Cyclen.
10 Min Tauchen in 0.01 M Fe(NO ₃) ₃ * 9H ₂ O in MeOH (entlüftet) bei 30 ° C	Umladungsströme teilweise erkennbar ; aber bereits nach wenigen Cyclen > 1.2 V verschwinden Umlad. – Peaks weitgehend.	Möglicherweise teilweise chem. Polymerisation, aber baldige Überoxidation der Polymere bei weiteren Cyclen.
30 Min Tauchen in 0.01 M Fe(NO ₃) ₃ * 9H ₂ O in MeOH (entlüftet) bei 30 ° C	Umladungsströme kaum erkennbar ; anschließende Elektropolymerisation nur teilweise möglich (=> kleine Umladungsströme)	Kaum chem. Polymerisation, aber teilweise Zerstörung der Kopfgruppen / Polymerketten.

Insgesamt haben diese Versuche gezeigt, dass eine chemische Oxidation unter den gewählten Bedingungen mit Terthiophen – Kopfgruppen wenig erfolgversprechend ist. Entweder tritt gar keine Polymerisation ein, z.B. bei Versuchen mit Peroxodisulfatlösung bei 50⁰ C, oder es findet bei einem Überschuss von Fe(III) – Salzen unter den Bedingungen einer erfolgreichen Reaktion bereits sehr schnell eine Überoxidation statt.

So wurden diese Versuche vorläufig eingestellt, da es nun verstärkt Sinn macht, mit in Wasser polymerisierbaren Kopfgruppen (mildere Bedingungen) zu arbeiten.

Dies wird vermutlich mit Kopfgruppen aus Anilin- oder EDOT – Derivaten möglich sein.

Elektropolymerisation von SAM – Kopfgruppen auf Edelstahl

Eine weitere Frage war, ob ein vernetzter SAM auch auf Edelstahl erzeugt werden kann, was für die Entwicklung von funktionellen Oberflächen wie z.B. Sensoren interessant sein könnte. Dazu wurden Rotierende Scheibe Proben mit dem Edelstahl St 1.4401 (Chrom-Nickel-Molybdän Stahl) nach Schleifen und Entfetten zunächst mit 10% HNO₃ gebeizt (4 Minuten bei 40⁰ C im Ultraschallbad), wobei im Gegensatz zu unlegiertem Stahl hier keine erkennbare Reaktion und keine sichtbare Anätzung der Oberfläche auftrat. Nach der SAM – Bildung (2 Minuten Tauchen in 10⁻³ M TTHPS in 60% Ethanol bei 40⁰ C) wurden zu den Versuchen auf St 37 Versuche zur Elektropolymerisation der Terthiophen – Kopfgruppen durchgeführt. In diesen CV – Experimenten zeigte sich unter vergleichbaren Bedingungen wie auf St 37 das Auftreten von Umladungsströmen, was auf eine erfolgreiche Elektropolymerisation hinweist.

Die Intensität der Umladungsströme, insbesondere der charakteristische Reduktionspeak bei ca. 1.1 V (vgl. Abb. 13) war jedoch im Vergleich zu den Versuchen auf St 37 um den Faktor 3 – 4 geringer. Dies lässt sich damit erklären, dass auf dem Edelstahl bei der HNO₃ – Behandlung keine raue Oberfläche entsteht. Beim St 37 entsteht eine stark gekörnte und somit vergrößerte effektive Oberfläche (vgl. Abb. 21), was eine entsprechende Zunahme der Umladungsströme zur Folge hat, da die Anzahl adsorbierter SAM – Moleküle proportional zur effektiven Oberfläche ist.

3.4 Impedanzmessungen (EIS) auf Edelstahl

Zusätzlich zu den aufgenommenen Stromdichte-Potential Kurven (vgl. Kap. 3.2) und den cyclovoltammetrischen Untersuchungen (vgl. Kap. 3.3) wurde eine Charakterisierung der SAM-Bildung auf Edelstahl (St 1.4401) mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) durchgeführt.

Die Versuche erfolgten mit Scheibenelektroden ($A = 0.35 \text{ cm}^2$) aus Edelstahl (St 1.4401). Zur Vorbehandlung wurde mit SiC-Papier der Körnungen 800 und 1200 grid geschliffen, mit Ethanol entfettet und 4 Minuten in 10% HNO_3 bei 40°C gebeizt, wobei ein kaum sichtbarer Angriff der Stahloberfläche erfolgte . Zur SAM – Bildung wurde 2 Minuten bei 40°C in eine 10^{-3} M DPS – Lösung mit 60% Ethanolanteil getaucht. Die Proben wurden dann mit Wasser und mit Ethanol abgespült, im Luftstrom getrocknet und 24 h staubfrei an Luft gelagert.

Für die Impedanzmessungen (EIS) wurde eine Zelle mit einer 3-Elektrodenanordnung benutzt unter Verwendung einer Ag/AgCl-Referenzelektrode und einer Platin-Gegenelektrode. Als Elektrolyt diente eine belüftete 0.1 M NaClO_4 – Lösung. Zur Aufnahme der Spektren wurde ein Impedanzmessplatz IM 6 der Firma Zahner electric verwendet.

Die Impedanz wurde bei verschiedenen Potentialen im Bereich 300 – 900 mV vs. NHE gemessen, die Wechselstromamplitude betrug 10 mV und der Frequenzbereich erstreckte sich von 11 mHz bis 50 kHz.

Als Beispiel sind in Abb. 14a/b zwei Impedanzspektren gezeigt, die vor und nach der SAM-Bildung (DPS) bei $E = 700 \text{ mV}$ aufgenommen wurden. Die Spektren sind als Bode-Diagramme (Betrag und Phasenwinkel in Abhängigkeit von der Messfrequenz) und als Nyquist-Diagramme (Imaginäranteil vs Realteil) dargestellt. Man erkennt, dass durch die SAM – Bildung der Betrag der Impedanz deutlich anwächst und eine Phasenverschiebung eintritt. Die Symbole sind die experimentellen Messwerte und die durchgezogenen Kurven wurden mit einem Modell berechnet, das im folgenden beschrieben wird.

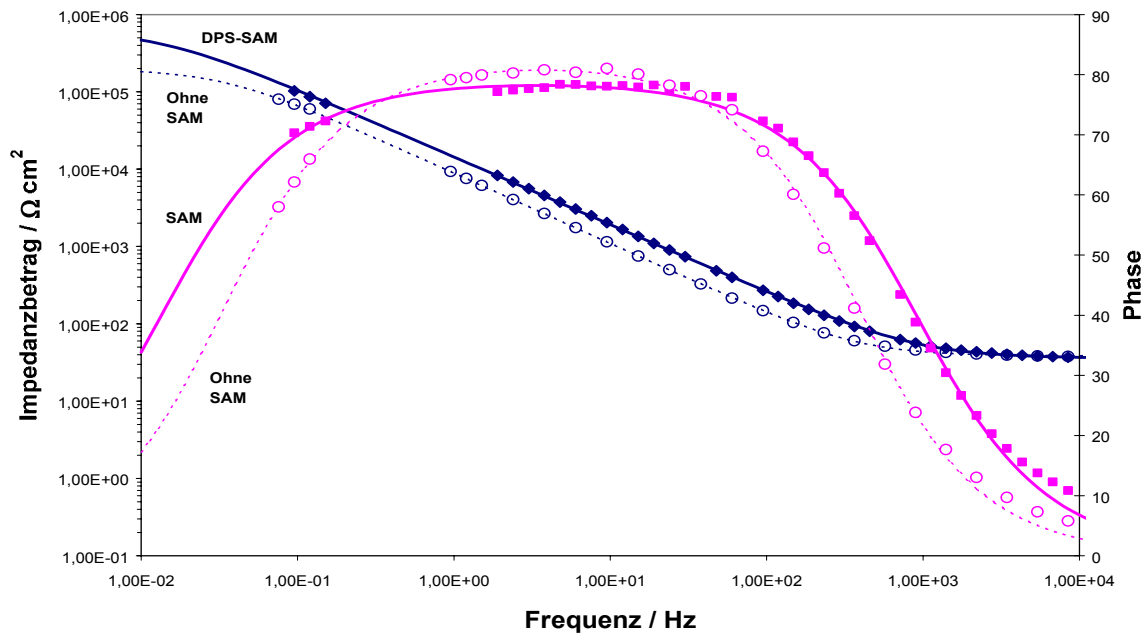


Abb. 14a : Impedanzspektren an Edelstahl (St 1.4401) mit und ohne DPS – SAM in befütteter 0.1 M NaClO₄ bei E=700 mV vs.NHE (Bode-Diagramm)

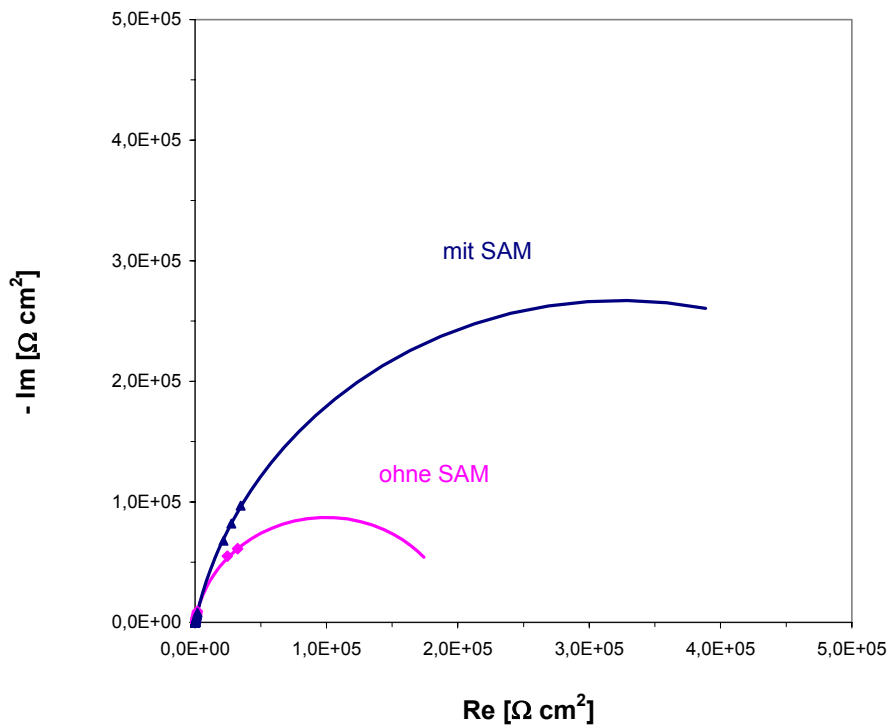


Abb. 14b : Impedanzspektren an Edelstahl (St 1.4401) mit und ohne DPS – SAM in befütteter 0.1 M NaClO₄ bei E=700 mV vs.NHE (Nyquist-Diagramm)

Die gemessenen Impedanzspektren mit und ohne SAM lassen sich mit Hilfe dem in Abb. 15 dargestellten Ersatzschaltbildes beschreiben. Dieses setzt sich aus der Parallelschaltung eines Polarisationswiderstandes R_p und einem Constant-Phase Element (CPE) mit in Reihe liegendem Elektrolytwiderstand R_{el} zusammen.

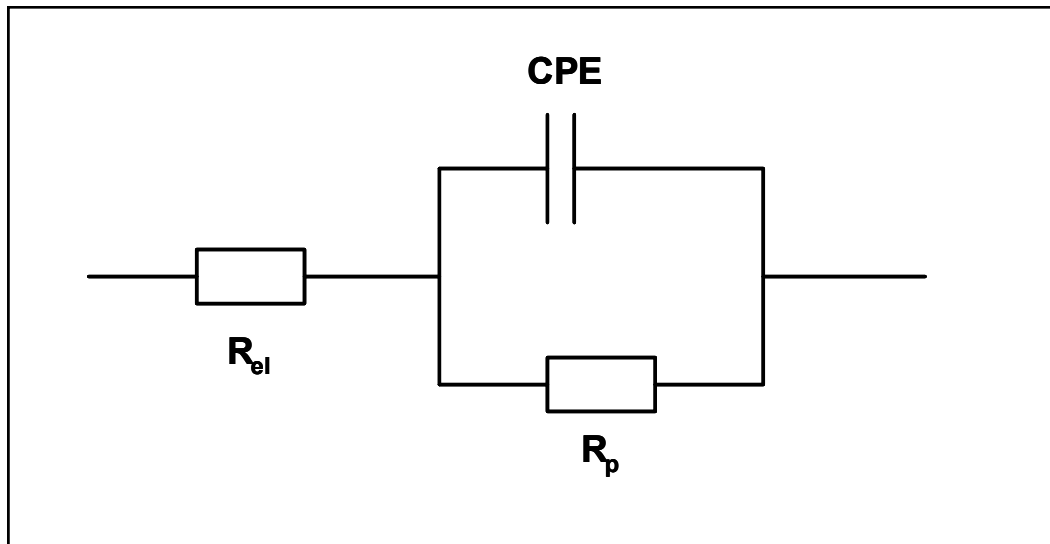


Abb. 15 : Ersatzschaltbild für die an passiviertem Edelstahl (St 1.4401) gemessenen Impedanzspektren. R_{el} Elektrolytwiderstand, R_p Polarisationswiderstand, CPE Constant Phase Element.

Für die Gesamtimpedanz Z_{ges} ergibt sich damit:

$$Z_{ges} = R_{el} + \frac{1}{\frac{1}{R_p} + \frac{1}{CPE}} \quad (1)$$

mit $CPE = 1 / (j\omega C)^\alpha$

Dabei ist C eine Kapazität und der Exponent α ist ein Mass für nicht ideales Kondensatorverhalten (Frequenzdispersion, $\alpha = 1$ idealer Kondensator).

Als Ergebnis dieser Messungen wurde gefunden, dass die SAM – Bildung einen Anstieg des Polarisationswiderstandes (R_p) zur Folge hat. Dies steht im Einklang mit der Abnahme der Passivstromdichte, wie dies in Kap. 3.2 diskutiert wurde. Besonders deutlich ist dies im Nyquist – Diagramm in Abb. 14b zu erkennen.

Durch Anpassung der Modellimpedanz $G(1)$ an die experimentellen Daten wurden die Modellparameter des Ersatzschaltbildes ermittelt. In nachfolgender Tabelle sind die ermittelten Werte für die Messungen bei $E = 700 \text{ mV}$ und $E = 500 \text{ mV}$ angegeben :

Modellparameter der Impedanzmessung an Stahl (ST 1.4401)

Modellparameter	E = 500 mV		E = 700 mV	
	ohne SAM	DPS – SAM	ohne SAM	DPS – SAM
R_p	926 k Ω	1839 k Ω	568 k Ω	2250 k Ω
C	4.04 μF	2.00 μF	3.43 μF	1.64 μF
α	0.918	0.900	0.914	0.874
R_{el}	110 Ω	105 Ω	110 Ω	102 Ω

Bei beiden Potentialen ist zu erkennen, dass der Polarisationswiderstand R_p bei der SAM – Bildung zunimmt, während die Kapazität C und der Exponent α abnehmen.

Aus diesen Messungen geht hervor, dass sich die SAM – Bildung an Stahl auch mit Hilfe von Elektrochemischen-Impedanz-Messungen EIS eindeutig identifizieren lässt.

3.5 Lackhaftung auf SAM – beschichteten Oberflächen

Eine wichtige Frage für die praktische Anwendbarkeit des angestrebten Primersystems (vgl. Schema Abb. 2) war, ob SAM – beschichtete Stahloberflächen eine mit den derzeit üblichen Phosphatschichten vergleichbar hohe Lackhaftung ermöglichen. Dazu wurden an passivierten Stahloberflächen (St 37 – Scheiben mit $D = 4 \text{ cm}$) Trockenhaftzugmessungen durchgeführt.

Zur Messung der Haftzugwerte wurde ein Haftzugmessgerät der Fa. Erichsen (Adhesionmaster 525 MC mit Zusatz für Doppeldolly – Prüfungen) unter Verwendung von 2 cm – Prüfstempeln verwendet. Diese Stempel wurden jeweils auf beiden Seiten (Doppelzugprüfungen) der Stahlproben mit Spezialklebern („UHU plus endfest 300“ 2 K - Epoxidharzkleber oder „Araldit Rapid“ 2K – Kleber bzw. „UHU Sekunden Alleskleber“) aufgeklebt. Dabei wurde die Unterseite der Stahlscheiben nach grobem Anschleifen der Oberfläche mit SiC – Papier der Körnung 220 fest mit einem Prüfstempel verklebt (UHU-2K-Kleber), so dass jeweils nur die Oberseite der Stahlscheiben neu präpariert werden musste. Dies geschah durch Schleifen mit SiC-Papier der Körnungen 800 und 1200, Entfetten mit Aceton, Wischphosphatierung mit Surtec 608 und bei den Proben mit SAM durch den üblichen nachfolgenden Tauchprozess.

Als kommerzielle Zwischen- bzw. Decklacke wurden folgende Lacke untersucht :

- Ein einfacher Nolan – Abdecklack gelb (Fa. Schramm Coatings GmbH)
- Icosit CorroTop Lack (lufttrocknender 1K-Lack d. Fa. Sika Chemie GmbH)
- Icosit EG 120“ 2K – PU Lack (Sika Chemie)
- Lacksystem der Firma *PPG Industries GmbH* mit Wasserbasis-Zwischenlack schwarz und farbloser 2K PU – Decklack. Dieses Lacksystem ist Teil einer derzeit verwendeten Automobillackierung.

Bei den meisten einfachen Abdecklacken war die Haftung zum passivierten Stahl bereits wesentlich stärker als die Stabilität des Lackes selbst. Das äusserte sich darin, dass bei den verwendeten lufttrocknenden 1K und 2K – Lacken der Abriss innerhalb der Lackschicht(en) und nicht an der Grenzfläche passiviertes Metall // Lack erfolgte. Nur bei den uns von der Firma *PPG Industries Lacke GmbH* zur Verfügung gestellten Lacken (Aushärtung bei 80⁰ C bzw. 140⁰ C) war die Stabilität (Reissfestigkeit) der Lacke ausreichend, um den Abriss zwischen Kleber und Lack bei hohen Haftzugwerten beobachten zu können.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Es zeigte sich, dass die Lackhaftung nach SAM-Bildung mit Terthiophen-Kopfgruppen (TTHPS) ähnlich hoch ist wie bei rein passivierten Stahlproben (ST 37 nach Wischphosphatierung). In beiden Fällen erfolgte kein Abriss am passivierten Metall, d.h., die Haftung zwischen Metall und Lack war hier immer stärker als die Stabilität der Lackschichten bzw. die Verbindung zwischen Kleber und Lack.

In der Praxis sollte die hohe Lackhaftung unter diesen Bedingungen mit und ohne TTHPS – SAM vollkommen ausreichend sein.

Die hier erreichten Haftzugwerte von $> 39 \text{ N / mm}^2$ (vgl. Tabelle 1) bedeuten, dass man an einem Blech der Grösse 2 cm x 2 cm (400 mm²) eine Last von 1.56 t (15600 N) aufhängen könnte (etwa das Gewicht eines kleinen PKWs), ohne dass Lackabriss an der Kontaktstelle eintritt !

Als Literaturvergleich sei hier der Haftzugwert für den Icosit EG 120 (2K-PU) Lack auf Stahl (sandgestrahlt und vorbeschichtet mit Icosit – Proxicolor SW) genannt, welcher im Prüfbericht PB320/47-4/98 des Instituts f. Korrosionsschutz Dresden GmbH mit $7.1 \pm 0.2 \text{ N / mm}^2$ (vgl. Haftwerte in Tabelle 1) angegeben wird.

Für andere Aryl – Kopfgruppen (als dem hier verwendeten Terthiophen - System) oder für polare Kopfgruppen (z.B. –OH) sind ähnlich hohe Haftzugwerte zu erwarten. Eine weitere Steigerungen der Lackhaftung macht auch messtechnisch wenig Sinn, da dann der Abriss immer innerhalb der Lackschicht bzw. zwischen Kleber und Lack bei sehr hohen Zugwerten erfolgen wird.

Bei weiteren Untersuchungen mit langkettigen Alkyl – SAM's (DPS) auf der wischphosphatierten Stahloberfläche zeigte sich eine vergleichsweise deutlich reduzierte Haftung der Lacke auf dem vorbehandelten Metall. Dabei fanden die Abrisse gut sichtbar stets an der Grenzfläche *passiviertes Metall // Lack* statt.

Dieser Befund und die beschriebenen Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen an SAM – beschichteten Proben zeigen, dass langkettige Alkyl – SAM's auf passivierten Stahloberflächen hoher Rauigkeit (z.B. Stahl mit Eisenphosphatierung) einen merklichen Anti – Haft Effekt bewirken im Gegensatz zu SAM's mit stärker polaren Kopfgruppen oder Aryl - Kopfgruppen.

Lack	Proben - Vorbehandlung	Durchschnitt Messwerte	Ergebnis / Kommentar
Wasserbasis - Lack (schwarz – metallic) + 2K – PU Decklack (PPG Industr. / Audi)	Ohne SAM	19,73 N / mm ²	<u>Abrisse in Lack-schichten !</u>
	TTHPS – SAM	18,38 N / mm ²	
	<u>DPS - SAM</u>	<u>8,87 N / mm²</u>	Abrisse zwischen pass. Metall u. Lack
Farbloser Decklack (2K – PU) (PPG Ind. / Audi)	Ohne SAM	39,57 N / mm ²	Abrisse zwischen Kleber und Lack
	TTHPS – SAM	39,85 N / mm ²	
	<u>DPS – SAM</u>	<u>11,90 N / mm²</u>	Abriss am Metall ! (=> Antihafteffekt !)

Tabelle 1 : Ergebnisse von Trockenhaftzugmessungen auf St 37 nach Wischphosphatieren (Surtec 608) mit verschiedenen Lacksystemen.

3.6 Korrosionsuntersuchungen an unlackierten SAM-beschichteten Stahlproben

Um den Einfluss der SAM – Bildung auf die Korrosionseigenschaften von passiviertem unlegiertem Stahl zu ermitteln, wurden einige Tauchversuche mit unlackierten Stahlproben (St 37 – Stücke mit 1,5 cm x 2 cm / 5 mm Dicke) mit und ohne SAM-Beschichtung in belüfteten NaCl – Lösungen durchgeführt.

In einem Dauertauchversuch in 3 % NaCl (0.5 M) und Acetatpuffer (pH = 4.6) über 3 Tage ergab sich auf St 37 nach Wischphosphatierung (Surtec 608) mit und ohne DPS – SAM keine signifikante Korrosionsschutzwirkung. In beiden Fällen war eine sichtbar starke Rostbildung zu erkennen. Ohne SAM waren sowohl eine lokale, punktförmige Rostbildung als auch die Bildung von Flächenrost erkennbar. In einer mit DPS behandelten Probe war neben wenig Flächenrost hauptsächlich eine relativ starke lokale Rostbildung zu erkennen. Die Gesamtrostmenge war dabei etwa die gleiche wie bei der Probe ohne SAM.

Auch dieses Ergebnis zeigt, dass durch ein SAM kein verbesserter Korrosionsschutz erreicht wird, wenn die vorhandene Passivierung die Fehlstellen auf der Stahloberfläche nicht vollständig abdeckt. Im Gegenteil, bei Vorhandensein nicht stabil abgedeckter Fehlstellen kann sogar ein verstärkter Lochfrassangriff an genau diesen Stellen auftreten (vgl. Kap. 3.7 / Abb. 18).

Weitere analoge Tauchversuche mit wischphosphatierten Stahlproben in 1 % NaCl zeigten zwar keinen ausgeprägten Lochfrass, aber auch hier war keine signifikante Verminderung der Rostbildung durch den DPS – SAM zu beobachten.

Es wurden auch analoge Dauertauchversuche nach Passivierung in 10 % HNO₃ durchgeführt. Auch hierbei zeigte sich wieder eine verstärkte lokale Rostbildung (Lochfrass) bei den Proben mit DPS – SAM nach 3 Tagen in 3% NaCl.

Lediglich zu Beginn der sichtbaren Rostbildung war bei den DPS – Proben nach 6 - 8 Stunden eine geringere Rostbildung erkennbar, was auf einen verringerten Korrosionsangriff hinweist, solange Passivschicht und SAM stabil sind. Bereits nach einem Tag war die Rostmenge bei den Proben mit DPS – SAM jedoch ähnlich hoch wie bei den Proben ohne SAM.

Es wurden weitere Dauertauchversuche mit St 37 – Proben nach Passivierung mit 10 % HNO₃ in 1 % NaCl durchgeführt, wobei hier neben DPS auch verschiedene andere SAMs (HDF – DPS , TTHPS und DDPS ; Strukturen vgl. Abb. 4) untersucht wurden. Hier trat im Unterschied zu den Versuchen mit 3 % NaCl kaum noch sichtbarer Lochfrass auf und bereits nach 24 h waren alle Proben mit und ohne SAM etwa gleich stark angerostet (grossflächige Braunrostbildung).

Auch hier zeigte sich zu Beginn der sichtbaren Rostbildung nach ca. 7 h Tauchzeit eine erkennbar reduzierte Korrosionsgeschwindigkeit bei den SAM – beschichteten Proben. Von den verwendeten Phosphonsäuren zeigte ein DDPS – SAM den besten Blankkorrosionsschutz (vgl. Abb. 16). Die SAM-Bildung erfolgte hier durch einminütiges Tauchen der passivierten Stahlprobe in eine Lösung von 10⁻³ M DDPS – Monokaliumsalz in 15% Ethanol bei 40⁰ C .

Die Diphosphonsäure DDPS (Struktur vgl. Abb. 3) hatte bereits in früheren Untersuchungen an Aluminiumoberflächen neben der Hydroxydodecanphosphonsäure HDPS (Abb. 3) den besten Blankkorrosionsschutz gezeigt und war dort einfachen Alkylphosphonsäuren wie DPS ebenfalls deutlich überlegen gewesen [41]. Hinzu kommt der praktische Vorteil der besseren Wasserlöslichkeit von DDPS oder HDPS.

Es ist für passivierten Stahl allerdings zu berücksichtigen, dass eine reine wässrige 10⁻³ M DDPS – Lösung (pH 3.6) zu einer schnellen Anätzung der passivierten Oberfläche führt. So werden z.B. Stahlbleche mit technischer Eisenphosphatierung bereits beim einminütigen Tauchen bei 40⁰ C sichtbar angeätzt (Farbaufhellung). Näheres zu diesem Ätzeffekt wird in Kap. 3.8 bei der Diskussion der REM – Bilder erläutert.

Um diesen ungünstigen Effekt möglichst zu vermeiden oder gering zu halten, wurde als Kompromiss eine 10⁻³ M Lösung des Monokaliumsalzes (DDPS – Kalium; pH 4.2) in 15 % Ethanol getestet (1 Minute Tauchen bei 40⁰ C). Diese Lösung zur SAM – Bildung scheint für den Korrosionsschutz von passivierten Stahloberflächen vergleichsweise gut abzuschneiden (vgl. Abb. 16 und Kap. 3.7).

Natürlich sind neben dem Test weiterer Phosphonsäuren (z.B. HDPS und EADPS ; vgl. Abb. 3) noch weitere Verbesserungen des Tauchprozesses nötig, um einen optimalen Korrosionsschutz auf passiviertem (z.B. phosphatierten) Stahl zu erreichen (vgl. Kap. 3.8 und 5). So wurde z.B. auch der Einfluss der Kettenlänge der SAM –

Moleküle (z.B. C18 - Ketten anstelle der meist verwendeten C12 - Ketten) auf die Korrosionsschutzwirkung noch nicht näher untersucht.

Weiter ist noch unklar, ob Diphosphonsäuren wie DDPS beim Tauchprozess auch dünne Multilayer bilden können durch eine Verkettung von zwei oder mehr Diphosphonsäuremolekülen zu entsprechend verlängerten Gesamtketten.

Neben ersten Literaturangaben [45] ergaben einige Versuche bei den anodischen Stromdichte - Potential Kurven bereits Hinweise auf ein solches Verhalten.

So zeigten analoge Polarisationskurven mit DDPS – SAM, wie sie in Kap. 3.2

(vgl. Abb. 8) für DPS – SAMs beschrieben sind, zunächst keine signifikante Verminderung der Stromdichten im Passivbereich (z.B. bei 800 mV vs. NHE). Dies kann möglicherweise mit der Ätzwirkung der aggressiven DDPS-Lösung (10^{-3} M in Wasser ; pH 3.6) erklärt werden, welche zu einer Oberflächenvergrößerung (vgl. Abb. 21) führen kann. Dieser Effekt wirkt der Inhibierung der Eisenauflösung durch den gebildeten SAM gerade entgegen, so dass insgesamt kein signifikanter Unterschied in den Stromdichten zu den Proben ohne SAM resultiert.

Wurde nach der Herstellung des DDPS-SAM dann aber noch ein zweiter Tauchgang zur Herstellung eines DPS – SAM durchgeführt, so wurde eine weitere Reduzierung der Stromdichte im Passivbereich beobachtet. Sie lagen (z.B. bei 800 mV vs. NHE) meist um den Faktor 3-5 niedriger als bei Proben, welche nur einmal mit DPS-SAM beschichtet waren. Im Vergleich zu den Proben ohne SAM bedeutet dies ein Abfall der Stromdichte im Passivbereich um etwa den Faktor 20, und dies trotz der eher ungünstigen Anätzung der Oberfläche beim ersten Tauchgang in der aggressiven DDPS - Lösung !

Auch aus Zeitgründen konnten diese gesteigerte Inhibitionswirkung nicht mehr verfolgt werden. Die derzeit plausibelste Erklärung für diese erhöhte Inhibierung der Eisenauflösung bei der Kombination eines DDPS-SAM mit nachfolgendem Tauchgang in der DPS – Lösung ist die Bildung eines aus zwei oder mehreren miteinander verknüpften Phosphonsäuremolekülen bestehenden Multilayer - SAM.



Abb. 16: St 37 Proben mit Passivierung in 10% HNO₃. Das Bild wurde nach 7 h Tauchen in 1 % NaCl + Acetatpuffer (10⁻³ M Essigsäure + 10⁻² M Na-Acetat ; pH 5.6) aufgenommen. V.l.n.r.: Ohne SAM, SAM mit HDF-DPS, DPS, TTHPS und DDPS. Gut erkennbar ist die deutlich reduzierte Korrosionsgeschwindigkeit bei der Probe mit DDPS – SAM (rechts).

3.7 Korrosionswechseltests an SAM – beschichteten Stahlblechen

Bei diesen Untersuchungen wurden zwei Serien von Testblechen aus passiviertem Karosseriestahl (10 x 10 cm bei Serie 1 und 5 x 10 cm bei Serie 2) mit und ohne SAM nach KTL – Tauchlackierung in Korrosionswechseltests untersucht. Dabei wurde die KTL – Tauchlackierung und die nachfolgenden Korrosionswechseltests extern bei der Fa. PPG Industries Lacke GmbH durchgeführt.

Passivierung

Als Passivierungsmethoden wurden in der ersten Testserie eine Wischphosphatierung (Surtec 608) sowie die Behandlung mit 10% Salpetersäure verwendet (vgl. Kap. 3.2)

In der zweiten Testserie wurden neben der Passivierung mit 10% HNO₃ auch Bleche mit einer technischen Eisenphosphatierung in die Untersuchungen einbezogen.

SAM – Bildung : In der ersten Testserie wurden neben Referenzblechen ohne SAM nur Proben mit DPS – SAM untersucht. In der zweiten Testserie kamen dann noch SAMs mit DDPS und TTHPS hinzu, wobei im letzten Fall bei einem Teil der Probebleche eine Elektropolymerisation der Terthiophen – Kopfgruppen (vgl. Abschnitt III) durchgeführt wurde.

Lackaufbau (Testserie 1) :

KTL – Elektrotauchlack (PPG 79777-79910) [20µm ; Basis Epoxid / 15 Min. bei 175 Grad C] .

Konventioneller Polyester-Füller [35-40 µm ; 15 Min. bei 165 Grad C] .

Wasserbasislack (Silber) [12-15µm ; 10 Min. bei 180 Grad C] .

2K-Klarlack (PU) [30-40 µm, 20 Min. bei 140 Grad C].

Lackaufbau (Testserie 2) :

KTL – Elektrotauchlack [PPG Powercron 8000 / Basis Epoxid / 20µm Schichtdicke; Einbrand 15 Min. bei 175⁰ C].

Automatisierter Wechselklimatetest : Nach Lackaufbau wurde mit einem Ritzstichel nach van Laar (Breite 0,5 mm) bis zum Untergrund geritzt. Der Korrosionswechseltest erfolgte in beiden Fällen gemäss VDA 621-415 mit 10 Wochencyclen.

Korrosionswechseltest – Serie 1

Die Ergebnisse der ersten Testserie lassen sich wie folgt beschreiben.

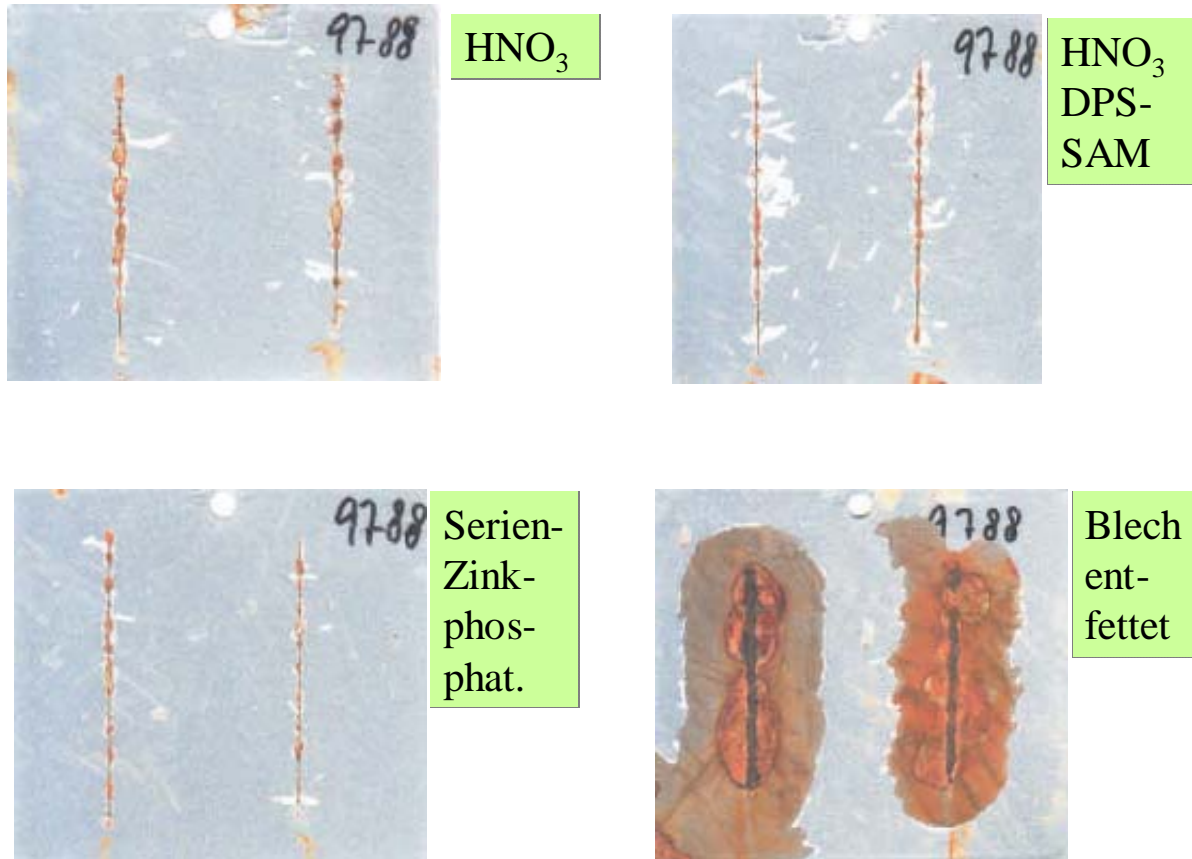


Abb. 17: Erste Testserie von vorbeschichteten und lackierten Stahlblechen im Korrosionswechseltest. Ein nur mit 10% HNO₃ pass. Blech ist oben links im Vergleich zu einem mit DPS – SAM beschichteten Blech (rechts) zu sehen.

Als Referenz sind unten Bleche mit einer hochwertigen technischen Zinkphosphatierung + Zirkonfluoridbehandlung (links) und einem nur entfetteten Stahlblech (rechts) zu sehen.

Die Versuche zeigten einen evtl. leicht verbesserten Korrosionsschutz bei den HNO₃ – passivierten Blechen durch den zusätzlichen DPS – SAM (rechts oben). Die SAM – Bildung erfolgte durch 2 Minuten Tauchen bei 40⁰ in eine 10⁻³ M DPS – Lösung in 60% Ethanol.



Abb. 18: Karosseriestahlbleche (vgl. Abb. 14) mit Wischphosphatierung (Surtec 608) als Vorbehandlung nach Korrosionswechseltest. Links ist ein Probeblech ohne SAM und rechts ein entsprechendes Blech mit DPS – SAM nach dem Test zu sehen.

Bei den Probeblechen in Abb. 18 war nur ein leichter Korrosionsschutzeffekt durch die Wischphosphatierung zu erkennen (vgl. mit entfettetem Stahlblech in Abb. 17). Bei Proben mit zusätzlicher DPS – SAM Bildung war der Schutzeffekt noch schlechter und nur noch geringfügig besser als beim unbehandelten Blech (Abb. 17 unten rechts). Als Erklärung für die Verschlechterung der Korrosionsschutzwirkung durch den DPS – SAM kommen zwei verschiedene Effekte in Frage.

Zum einen besteht die bereits in Kap. 3.2 angesprochene Vermutung, dass Passivierungen, welche die inhomogene Stahloberfläche nicht ausreichend stabil abdecken, zu Fehlstellen in der passivierenden Schutzschicht führen. Grössere Fehlstellen können vermutlich auch durch eine nachfolgende SAM-Bildung nicht behoben werden und dies führt dann unter Korrosionsbedingungen später zu einer verstärkten Eisenauflösung an diesen Fehlstellen analog der Lochfrassbildung.

Zum anderen haben optische- und spätere REM – Untersuchungen an Stahlproben mit verschiedenen Passivierungen gezeigt, dass bei dem Tauchprozess zur SAM – Bildung ein mehr oder weniger starker Ätzeffekt auf die Passivschicht durch die saure

Phosphonsäurelösung (pH 3.6 – 4.4) stattfindet, sodass hierdurch bereits ein Korrosionsangriff initiiert wird.

Näheres hierzu wird im Kapitel zur Auswertung der REM – Bilder und im Kapitel Diskussion der Ergebnisse erläutert.

Für die weiteren Untersuchungen bedeuteten diese Resultate und die Ergebnisse der Stromdichte-Potentialmessungen in Kap. 3.2 , dass die untersuchte Wischphosphatierung mit Surtec 608 keine ausreichende Korrosionsstabilität besitzt, um erfolgreich als Teil einer Vorbeschichtung für den Korrosionsschutz eingesetzt werden zu können. Hierzu sind neben der technisch weniger attraktiven Passivierung mit Salpetersäure qualitativ hochwertige Eisen- oder Zinkphosphatierungen nötig.

Korrosionswechselltest – Serie 2

Analog zur ersten Testserie wurden hier einige Karosseriestahlbleche mit 10% HNO_3 passiviert, anschliessend mit und ohne SAM – Beschichtung lackiert (KTL) und schliesslich dem Korrosionswechselltest unterworfen. Zur SAM-Beschichtung wurde nicht mehr die weniger effektive Alkylphosphonsäure DPS verwendet, sondern SAMs mit den Phosphonsäuren TTHPS (Terthiophen – Kopfgruppe) und der Diphosphonsäure DDPS. Bei den Blechen mit TTHPS – SAM wurde zum Teil eine Kopfgruppen - Elektropolymerisation (vgl. Kap. 3.3) durchgeführt, um zu sehen, ob das ursprüngliche Ziel eines vernetzten Monolayers eine Verbesserung der Korrosionseigenschaften zur Folge hat.

Neben den Versuchen mit der Passivierung durch 10% HNO_3 wurden auch noch Karosseriestahlbleche mit bereits aufgebrachtener technischer Eisenphosphatierung getestet, wobei hier zur SAM – Bildung die Phosphonsäuren DPS, DDPS und TTHPS verwendet wurden.

Die wesentlichen Ergebnisse der zweiten Testserie lassen sich wie folgt zusammenfassen :

Die Passivierung mit 10% HNO₃ (vgl. Abb. 19 links) erreichte bereits ohne zusätzlichen SAM eine gute Korrosionsbeständigkeit, die zwischen einer verbesserten technischen Zinkphosphatierung (Triktion^R ; vgl. Abb. 20 rechts) und einer technischen Eisenphosphatierung (vgl. Abb. 20 links) liegt.

Eine zusätzliche SAM-Bildung mit TTHPS oder DDPS brachte hier nur noch eine geringe Verbesserung der Korrosionseigenschaften (vgl. Abb. 19 mitte und links).

Eine nachfolgende Elektropolymerisation der Kopfgruppen (TTHPS – SAM) führte zu keiner weiteren Verbesserung, sondern eher zu einer leichten Verschlechterung im Vergleich zu Proben ohne Elektropolymerisation (vgl. Abb. 19 rechts). Dies könnte vielleicht damit erklärt werden, dass bei der Elektropolymerisation der Terthiophen – Kopfgruppen bisher noch eine relativ starke anodische Polarisation bei ca. 1.25 V vs. NHE nahe dem Transpassivbereich erforderlich war, was bereits zu einem Angriff der Passivschicht geführt haben könnte.



Abb. 19 : Karosseriestahlbleche aus der Korrosionswechseltest - Serie 2. Alle 3 Probebleche wurden mit 10% HNO₃ passiviert. Blech mit Nr. 17 (links) war ohne SAM, Blech Nr. 1 (mitte) mit TTHPS – SAM ohne Elektropolymerisation und Blech Nr. 11 (rechts) war mit TTHPS – SAM und nachfolgender Elektropolymerisation vorbehandelt.

Die Testbleche mit der technischen Eisenphosphatierung zeigten im Vergleich zur Triktion - Zinkphosphatierung oder Passivierung mit 10% HNO₃ nur eine mässige Korrosionsbeständigkeit (vgl. Abb. 20 links). Leider wurde die Testserie erst nach 10 Wochen abgebrochen, was bei den zinkphosphatierten Proben sinnvoll ist, aber den Vergleich verschieden behandelteisenphosphatierter Bleche erschwert, da unter diesen hohen Belastungen bereits alle eisenphosphatierten Bleche relativ stark korrodiert waren.

Dennoch liessen sich auch hier beim Vergleich von Proben mit unterschiedlicher SAM – Beschichtung qualitativ folgende Tendenzen erkennen :

Ein zusätzlicher DPS – SAM brachte nur eine sehr geringe Korrosionsschutzwirkung, während TTHPS – SAMs oder DDPS – SAMs (vgl. Abb. 20 Mitte) schon deutlich erkennbare Verbesserungen zeigten.



Abb. 20: Rechts ist als Referenz ein Probeblech mit einer verbesserten technischen Zinkphosphatierung zu sehen (Triktion[®]). Das linke Blech war mit einer technischen Eisenphosphatierung vorbehandelt und in der Mitte bestand die Vorbehandlung aus einer technischen Eisenphosphatierung plus einem DDPS – SAM.

3.8 Rasterkraftmikroskopie (REM)

In einigen Tauchversuchen zur SAM –Bildung waren beim visuellen Vergleich der passivierten Stahlproben vor und nach dem Tauchgang sichtbare Veränderungen aufgefallen. Besonders gut war dies bei den Stahlblechen mit technischer Eisenphosphatierung zu sehen, wo die typische blaue Oberfläche nach dem Tauchen deutlich aufgehellt war. Am stärksten war dieser Effekt beim Tauchen in der aggressiven wässrigen 10^{-3} M DDPS – Lösung (pH 3.6) nach 1-2 Minuten bei 40° C zu sehen. Dies war ein Hinweis auf Veränderungen in der Passivschicht bei Einwirkung der sauren Phosphonsäurelösungen (Ätzeffekt). Um diese Effekte näher zu untersuchen, wurden bei mehreren unterschiedlichen Vorbehandlungen / Passivierungen von Stahlproben (St 37 und Karosseriestahl) Tauchversuche mit unterschiedlichen 10^{-3} M Phosphonsäurelösungen bei unterschiedlichen Temperaturen und Tauchzeiten gemacht und anschliessend REM – Bilder aufgenommen.

Folgende Phosphonsäurelösungen (10^{-3} M) wurden hierbei verwendet :

- Dodecanphosphonsäure (DPS) in 60% Ethanol mit 2 Minuten Tauchen bei 40° C.
- Heptadecafluor-decanphosphonsäure (HDF-DPS) in 50% Ethanol mit 2 Minuten Tauchen bei 40° C oder mit 5 Minuten Tauchen bei 45° C .
- 1,12-Dodecandiphosphonsäure (DDPS) in Wasser mit 1 Minute Tauchen bei 40° C.
- Dodecandiphosphonsäure – Monokaliumsalz (DDPS-K) in 15% Ethanol mit 1 Minute Tauchen bei 40° C.

Im folgenden soll nur ein kurzer Überblick über die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen gegeben werden. Allgemein lässt sich sagen, dass der chemische Angriff der sauren Phosphonsäurelösungen auf die Passivschicht bzw. Schutzschicht des Stahls logischerweise von verschiedenen Parametern abhängt. Sinkende pH – Werte ($\text{pH} < 4$), höhere Tauchtemperatur und längere Tauchzeiten verstärkten die Ätzwirkung. Ein höherer Ethanolanteil der Tauchlösung führt zu einer Abschwächung des Ätzangriffes. Und auch die Art Passivierung (Stabilität der Schicht bei Säureeinwirkung) ist natürlich von grossem Einfluss. So scheint z.B. die Passivierung mit 10% HNO_3 bei Einwirkung der Phosphonsäurelösungen weniger empfindlich zu sein als etwa Eisenphosphatschichten.

Insgesamt scheint es aber bei Wahl milder Tauchbedingungen (Tauchzeit max. 1 Minute, Temperatur 30 - 40⁰ C, $\text{pH} > 4$ und Ethanolzusatz) möglich zu sein, den Ätzangriff für alle hier untersuchten Passivierungen gering zu halten. Selbstverständlich sind hier noch weitere Untersuchungen und noch weitere Optimierungsarbeit zu leisten.

Im folgenden sollen noch einige ausgewählte REM – Aufnahmen einen Eindruck von dem diskutierten Ätzeffekt vermitteln.

Abb. 21 zeigt eine mit 10% HNO_3 passivierte Stahloberfläche (St 37). Bereits visuell ist hier die durch den Ätzangriff der Säure erzeugte stark gekörnte Struktur gut zu erkennen. In Abb. 21 ist diese Oberfläche in 100-facher und in 5000-facher Vergrößerung zu sehen.

Abb. 22 zeigt die entsprechenden REM – Aufnahmen (5000-fache Vergrößerung) nach der SAM – Bildung mit DPS (a) und DDPS (b). Hier ist zu erkennen, dass im Falle des Tauchens in die DPS – Lösung nur ein leichter, im Falle des Tauchens in die aggressivere DDPS – Lösung jedoch ein deutlich stärkerer Ätzangriff erfolgt ist.

Abb. 23 und 24 zeigen prinzipiell ähnliche Verhältnisse für Karosseriestahl mit technischer Zinkphosphatierung ohne SAM und nach Tauchen in HDF-DPS – bzw. DDPS – Lösung. Tauchen in HDF-DPS Lösung führt zu einer leichten- und ein Tauchen in DDPS-Lösung zu einer starken Anätzung der Oberfläche.

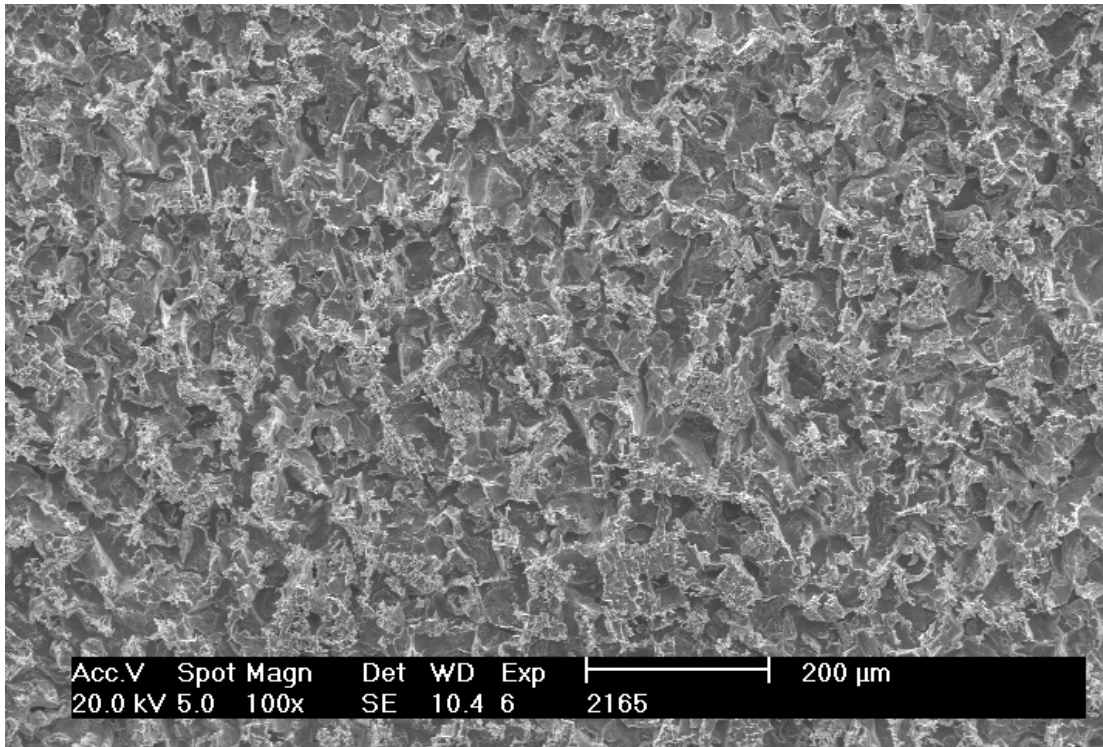
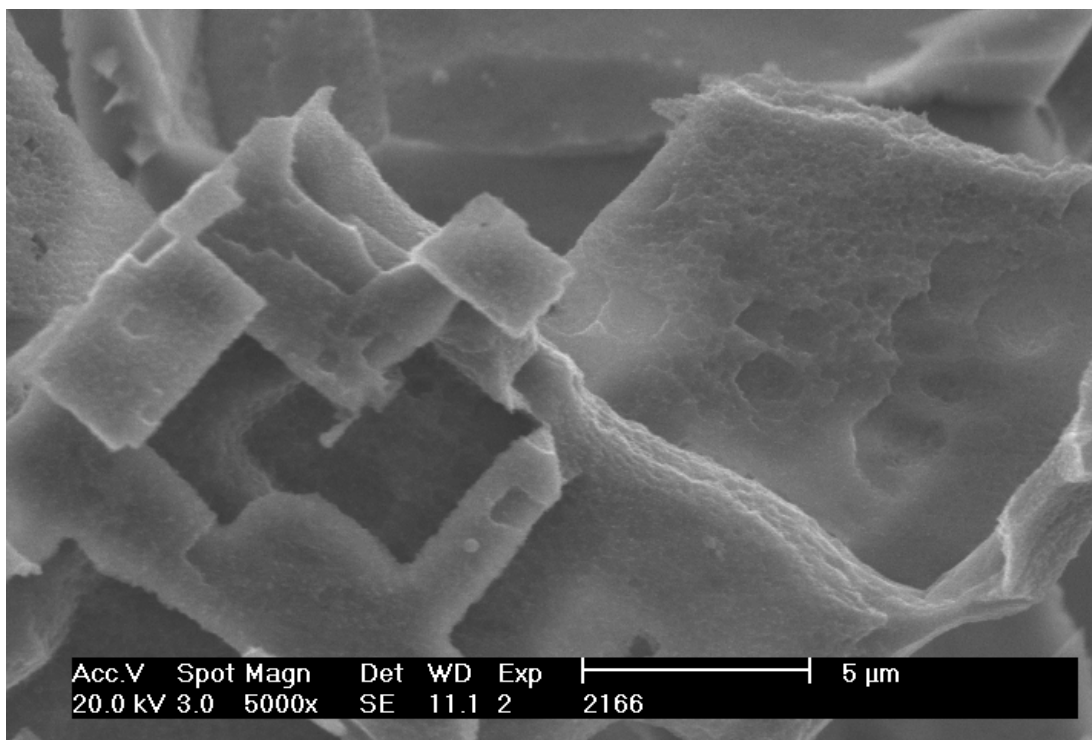


Abb. 21 a/b : REM – Aufnahmen von St 37 nach Passivierung mit 10 % HNO₃ . Deutlich ist hier die stark angeätzte körnige Oberfläche erkennbar. Oben (a) ist die 100-fache und unten (b) die 5000-fache Vergrößerung zu sehen.



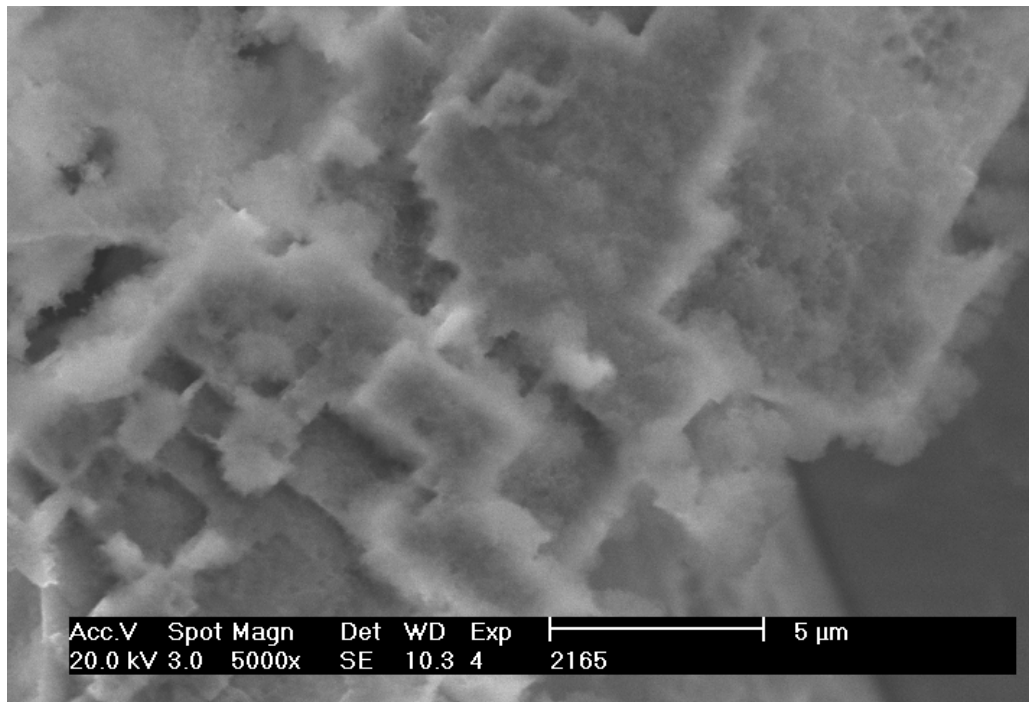
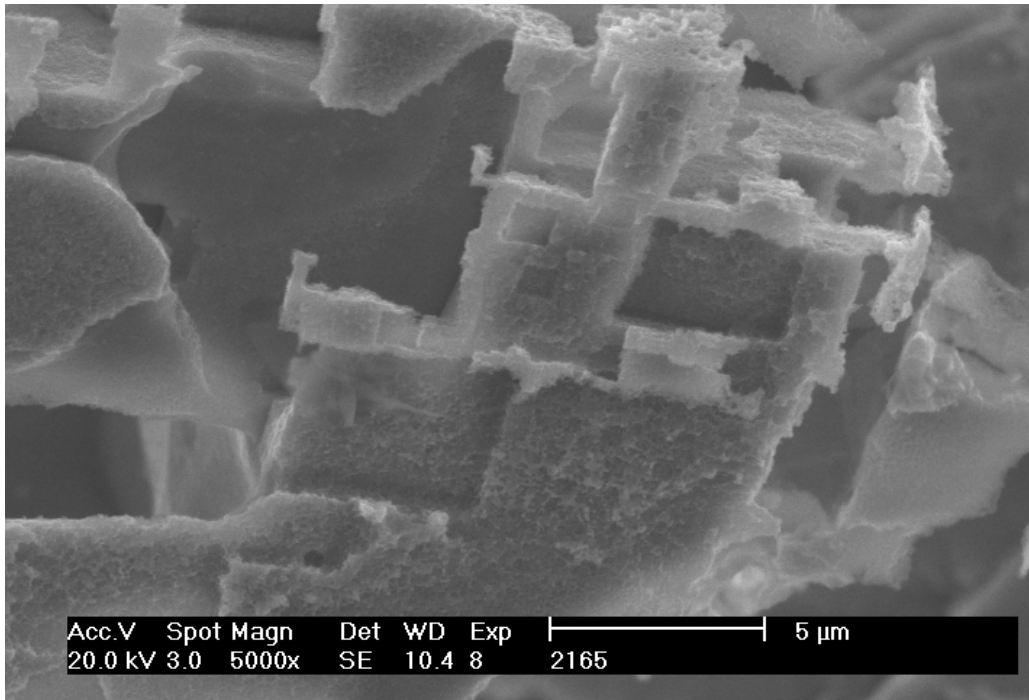


Abb. 22a/b: REM – Aufnahmen (Vergrößerung 5000-fach) von St 37 nach Passivierung mit 10 % HNO_3 . Oben (a) ist eine Probe mit DPS – SAM gezeigt und unten (b) eine Probe mit DDPS – SAM (Bedingungen für Tauchprozess siehe Angaben oben).

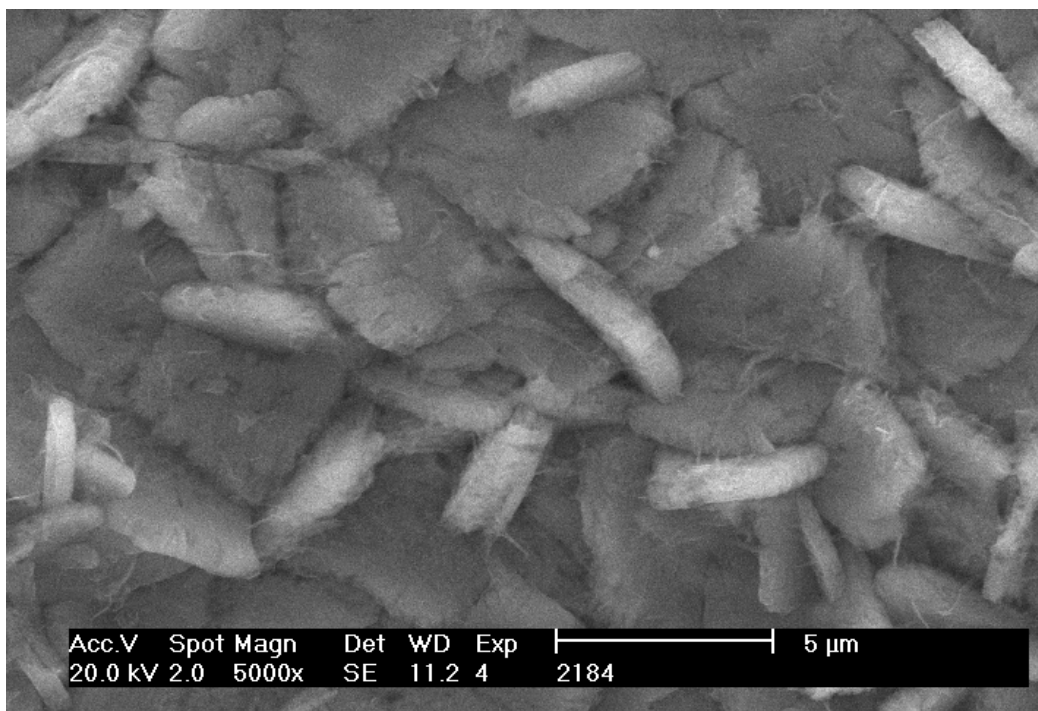
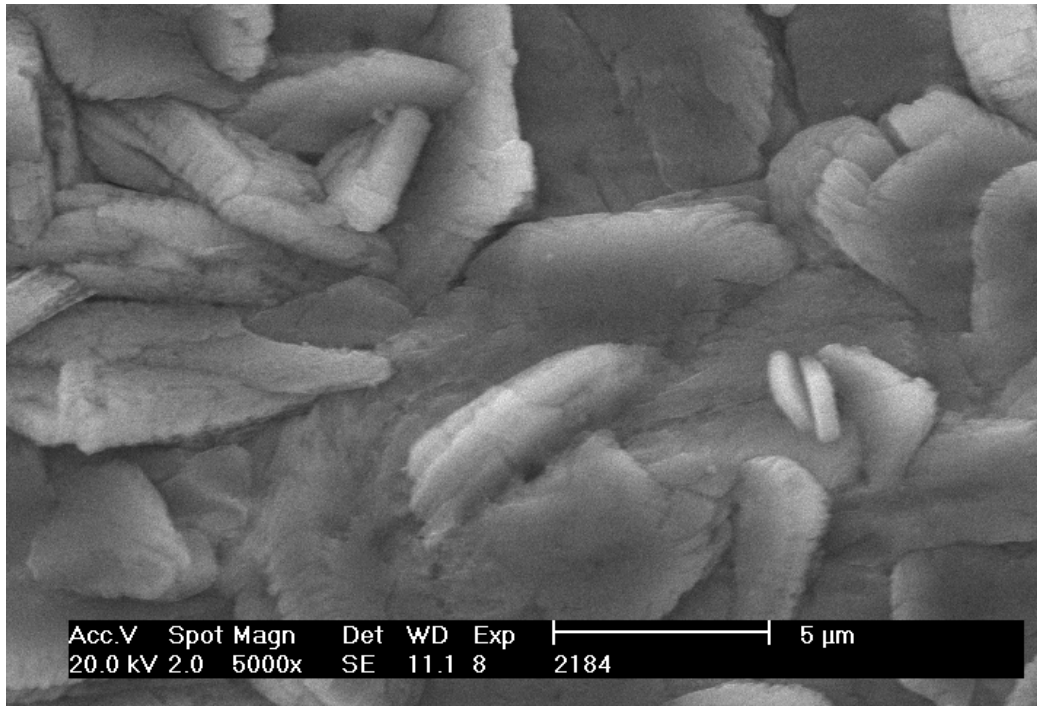


Abb. 23: REM – Aufnahmen (Vergrößerung 5000-fach) von Karosseriestahl mit technischer Zinkphosphatierung. Im Bild oben (a) wurde eine Probe ohne SAM und im Bild unten (b) eine Probe mit HDF- DPS SAM (Tauchbedingungen siehe oben) untersucht.

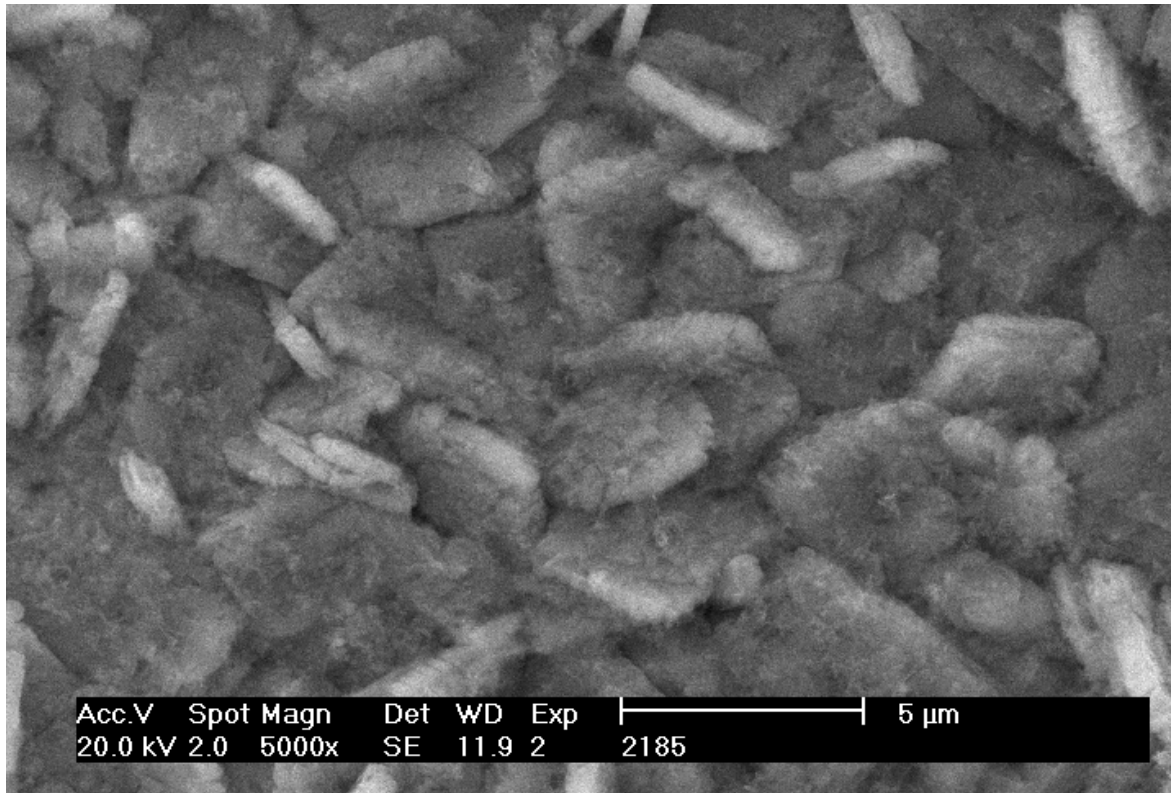


Abb. 24: REM – Aufnahmen (Vergrößerung 5000-fach) von Karosseriestahl mit technischer Zinkphosphatierung und DDPS – SAM (Tauchbedingungen siehe oben). Hier sind deutliche Veränderungen der Kristall – Oberflächen zu sehen (Ätzwirkung).

4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Ziel des Projektes ist die Entwicklung einer neuartigen Vorbeschichtung von Eisen und unlegiertem Stahl auf der Basis einer Kombination von Self-assembled Monolayers (SAM) und leitfähigen Polymeren (vgl. Kap. 2 und Abb. 2).

Dies beinhaltet zum einen Untersuchungen und Optimierungen zu den einzelnen Verfahrensschritten wie Passivierung, SAM – Bildung, Elektropolymerisation der SAM – Kopfgruppen und nachfolgende Lackierung (vgl. Abb. 2). Zum anderen waren auch verschiedene Grundlagenuntersuchungen zur Charakterisierung der erzeugten Vorbeschichtung durchzuführen. Weiterhin sollten Lack - Haftzugprüfungen und Korrosionsuntersuchungen erste Aussagen zur Wirkung der neuen Beschichtung ermöglichen.

Die wesentlichen Ergebnisse aus diesem Projekt lassen sich wie folgt zusammenfassen :

Ähnlich wie im Vorläuferprojekt (AiF- Vorhaben 12560 N) mit Armco – Eisen konnte die SAM – Bildung auf unlegiertem passiviertem Stahl durch ein kurzes Tauchen in wässrige Phosphonsäurelösungen einfach erreicht werden. Zur Passivierung des Stahls wurden dabei verschiedene Methoden eingesetzt, wie chemische Passivierung in 10% HNO_3 , Eisen- und Zinkphosphatierung, Brünierung und elektrochemische Passivierungen durch anodisches Polarisieren in wässrigen Elektrolytlösungen. Eine Charakterisierung der gebildeten SAMs gelang mittels Kontaktwinkelmessungen und Stromdichte-Potentialkurven. Bei den anodischen Stromdichte-Potential Kurven wurde in vielen Fällen eine deutliche Inhibierung der Eisenauflösung durch einen SAM beobachtet.

Kontaktwinkelmessungen zeigten in Abhängigkeit von der chemischer Struktur der verwendeten Phosphonsäure und der Oberflächenrauigkeit der passivierten Stahloberfläche Kontaktwinkel von stark polar (polare SAM-Kopfgruppe) bis superhydrophob (unpolare Kopfgruppe auf Oberflächen starker Makro- und Mikrorauigkeit).

Die Elektropolymerisation der SAM – Kopfgruppen gelang bei Verwendung von Terthiophen – Kopfgruppen (TTHPS ; Abb. 4) in Propylencarbonat als Lösungsmittel und konnte mittels cyclovoltammetrischer Versuche nachgewiesen werden.

Mehrere Messreihen zur Bestimmung der Trockenlackhaftung (Stirnabzugversuche) zeigten, dass durch funktionalisierte SAMs (z.B. TTHPS) auf unlegiertem Stahl sehr hohe Haftzugwerte ($> 35 \text{ N} / \text{mm}^2$) erreicht wurden, die den Werten bei bekannter Phosphatbeschichtung vergleichbar war. Weitere Verbesserung der Lackhaftung ist für technische Anwendungen nicht notwendig, sodass weitere Haftzugversuche nicht durchgeführt wurden. Bei Verwendung von SAMs mit reinen Alkylketten (DPS) wurde im Gegensatz hierzu eine deutlich verminderte Lackhaftung beobachtet.

Die Korrosionsuntersuchungen zeigten, dass bei einer ausreichend stabilen und dichten Passivierung des Stahls (z.B. mit 10% HNO_3) eine deutliche Reduzierung der Korrosionsgeschwindigkeit mittels SAM – Bildung erreicht werden kann. So sind die sichtbare Rostbildung durch SAMs im Dauertauchversuch (in 1% NaCl) deutlich verzögert. Bei Fortschreiten der Korrosion findet sichtbare Braunrostbildung statt, die auch durch SAM nicht signifikant reduziert wird.

Analoge Versuche mit Stahlproben (St 37) mit Wischphosphatierung in Dauertauchversuchen (z. B. 3% NaCl) zeigten, dass Proben mit DPS-SAM mindestens gleichstark korrodierten als Proben ohne SAM und dabei eine verstärkte punktuelle Rostbildung (Lochfrass) aufweisen. Dies war bereits ein weiterer Hinweis (vgl. auch anodische Stromdichte-Potential Kurven mit St 37 in 0.1 M NaClO_4) auf das grundsätzliche Problem beim unlegierten Stahl, dass hier (grössere) Fehlstellen in der Vorbeschichtung / Passivierung bei einer SAM – Bildung (Tauchprozess) nicht geschlossen werden und es so später an diesen Stellen unter Korrosionsbedingungen zu einer verstärkten lokalen Eisenauflösung (Lochfrass) kommt.

Die Korrosionswechsellasts auf passivierten Karosseriestahlblechen mit nachfolgendem Industrie-Lackaufbau ergaben ein ähnliches Bild. Im Falle der Passivierung mit 10% HNO_3 bzw. einer techn. Eisenphosphatierung zeigten Proben mit verschiedenen SAMs eine merkliche Verbesserung der Korrosionseigenschaften. Proben nach Tauchen in DDPS- oder TTHPS – Lösung schnitten dabei deutlich besser ab als solche mit einem einfachen Alkyl – SAM (DPS).

Proben mit TTHPS – SAM (Passivierung mit HNO_3) und nachfolgender Elektropolymerisation der Kopfgruppen zeigten ein eher ungünstigeres Verhalten als analoge Proben ohne Elektropolymerisation.

Dies kann damit erklärt werden, dass aufgrund des zur Elektropolymerisation erforderlichen hohen anodischen Potentials (vgl. Kap. 3.3) bereits Schäden in der Passivschicht entstehen, was später zu einer beschleunigten Korrosion führt.

5 Diskussion und Ausblick

Da die Oberfläche des unlegierten Stahls naturgemäss viele Verunreinigungen aufweist (Einschlüsse von Kohlenstoff, Carbiden etc.), ist anzunehmen, dass auch die extrem dünnen Passivschichten, die bei elektrochemische Passivierungen gebildet werden, eine grosse Anzahl von Fehlstellen und Defekten enthalten.

Diese werden natürlich auch beim Tauchen in Phosphonsäurelösungen (SAM – Bildung) angegriffen und verursachen unter den gegebenen Korrosionsbedingungen einen mehr oder weniger verstärkten lokalen Korrosionsangriff (Lochfrass).

Daher ist es beim unlegierten Stahl in jedem Fall erforderlich, zunächst eine Schutzschicht / Passivschicht auf die Metalloberfläche aufzubringen, welche diese vorhandenen Verunreinigungen, Einschlüsse etc. stabil überdeckt, bevor weitere Schichten wie SAMs und Lackierungen aufgebracht werden.

Dies ist bei den heute für Stahl verwendeten Vorbehandlungen wie Phosphatieren oder Brünieren der Fall. Diese Schichten sind bei guter Haftung auf der Stahloberfläche stabil mit Schichtdicken unter $5\ \mu\text{m}$. Vermutlich ist auch die Passivierung mit 10% HNO_3 in der Lage, eine solche stabile und abdeckende Schutzschicht zu bilden, wie die Korrosionstests mit und ohne SAM / Lackierung gezeigt haben. Die ebenfalls eingesetzte Wischphosphatierung sowie elektrochemische Passivierungen scheinen diese Anforderungen hingegen nicht zu erfüllen und haben somit auch durch zusätzliche SAM – Bildung kaum Aussicht auf erhöhten Korrosionsschutz bei unlegiertem Stahl.

Im Endeffekt bedeutet dies, dass eine zusätzliche SAM – Bildung kaum als Ersatz für eine hochwertige Passivierung / Schutzschicht dienen kann, wohl aber eine deutliche Qualitätssteigerung geeigneter Vorbehandlungen (verschiedene Phosphatierungen, Brünierung, HNO_3 – Behandlung etc.) ermöglicht. Die hierbei erzielten Verbesserungen der Korrosionsbeständigkeit der Vorbeschichtung könnten technisch von Bedeutung sein und unterschiedlich genutzt werden.

Für einen erfolgreichen technischen Einsatz von SAMs auf vorbeschichtetem Stahl sind noch Vereinfachungen und Optimierungen des neuen Verfahrens nötig, welche neben weiteren Grundlagenuntersuchungen in einem Folgeprojekt geplant sind.

Zum einen muss der Prozess der SAM – Bildung (Tauchprozess) weiter verbessert werden, insbesondere im Hinblick auf eine Minimierung der beobachteten Ätzeffekte von Dabei sollte sich die Qualität der SAM – Bildung nicht merklich ändern.

Die wichtigste und schwierigste Aufgabe der Weiterentwicklung des angestrebten Verfahrens besteht jedoch in einer deutlichen Vereinfachung und Verbesserung der aufwändigen Elektropolymerisation der Kopfgruppen. Das bisherige Verfahren der Elektropolymerisation mit TTHPS in Propylencarbonat hat mehrere entscheidende technische Nachteile :

- Eine Elektropolymerisation in organischem Lösungsmittel (Propylencarbonat) mit organischem Leitsalz ($\text{NBu}_4 \text{ClO}_4$) ist viel zu aufwändig.
- Die Elektropolymerisation gelingt bisher nur auf Stahl nach einer Passivierung mit 10% HNO_3 und damit nicht auf den technisch bevorzugten Phosphatschichten.
- Trotz Verbesserungen im Vergleich zu dem zuvor verwendeten BTHPS haben SAM – Schichten mit TTHPS das Problem, dass immer noch eine hohe anodische Polarisierung nahe der transpassiven Eisenauflösung erforderlich ist, was neben der Notwendigkeit einer sehr perfekten Oberflächenvorbehandlung zur Folge hat, dass die Passivschicht hierbei vermutlich bereits geschädigt wird mit

entsprechenden Nachteilen für die Korrosionseigenschaften.

- Schliesslich ist bei einer technischen Nutzung trotz des geringen Substanzbedarfs die Synthese entsprechend grösserer Mengen der benötigten Phosphonsäure TTHPS vermutlich zu teuer, sodass für grosstechnische Anwendungen die Herstellung preisgünstigerer Phosphonsäuren notwendig ist.

Um diese Nachteile des bisherigen Verfahrens unter Verwendung von TTHPS – SAM zu vermeiden, sind folgende Alternativen bzw. Modifizierungen geplant :

- 1) Zum einen soll das bisherige Verfahren dahingehend weiterentwickelt werden, dass Phosphonsäuren mit leichter polymerisierbaren Kopfgruppen (z.B. EDOT- oder Anilin-Derivate als Kopfgruppen) synthetisiert und untersucht werden. Ziel dabei ist, die Kopfgruppen-Polymerisation unter deutlich mildereren Bedingungen zu ermöglichen. Dies kann z.B. eine elektrochemische Polymerisation bei deutlich niedrigeren anodischen Potentialen in wässrigen Lösungen sein oder eine chemische Polymerisation unter milden Bedingungen oder eine photochemische Polymerisation mittels UV – Bestrahlung.
- 2) Alternativ dazu soll die Idee geprüft werden, ob nicht bereits synthetisierte Oligomere von leitfähigen Polymeren mit einer oder mit mehreren Ankerketten direkt im Tauchprozess auf den passivierten Stahl aufgebracht werden können und dort als teilvernetzte Strukturen bereits günstige stabilisierende Wirkung auf die Schutzschicht ausüben können. Neben Kopfgruppen aus Oligothiophenen ist hier auch an Oligomere des Anilins gedacht, welche in anderer Einsatzform als Komponente von Lackpolymeren bereits gute korrosionsinhibierende Effekte in Salzsprühtests gezeigt haben.
- 3) Und nicht zuletzt sollen natürlich auch SAM's mit verschiedenen polaren Kopfgruppen ohne Polymerisation untersucht werden. Bisherige Versuche mit unvernetztem TTHPS – SAMs und mit DDPS – SAM haben teilweise

bereits gute korrosionsinhibierende Eigenschaften gezeigt (vgl. Kap. 3.6 und 3.7). Dies ist nicht sehr verwunderlich wenn man bedenkt, dass bei einer starken Anbindung der SAM – Kopfgruppen an Lackpolymere (polare bzw. reaktive Kopfgruppen) die SAM – Moleküle letztlich mit dem Lack vernetzt werden können.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass es schon mit diesen einfachen, billigen und meist auch relativ gut wasserlöslichen Phosphonsäuren gelingt, die korrosionshemmenden Eigenschaften geeigneter Vorbeschichtungen (Phosphatierungen, Brünierungen etc.) wesentlich zu verbessern. Die aufwändige Kopfgruppen-Elektropolymerisation entfällt ganz, sodass nur ein einfacher Tauchgang zur SAM – Bildung genügt.

Bei einer entsprechenden Optimierung des Tauchprozesses (Minimierung der Ätzwirkung) und der Auswahl der am besten geeigneten Phosphonsäuren scheint diese Methode aufgrund ihrer einfachen Anwendung und geringen Kosten schon heute gute Aussichten für einen technischen Einsatz zu haben.

6 Nutzen für kleinere und mittlere Unternehmen (kmU)

Die Entwicklung eines neuen Primersystems für Eisen und Stahl eröffnet für spätere industrielle Anwendungen mehrere aussichtsreiche Möglichkeiten.

Zunächst ein Überblick über die wichtigsten technischen Merkmale und Vorteile der neuen Vorbeschichtung von Stahloberflächen :

Für verschiedene Vorbeschichtungen / Passivierungen von Stahloberflächen lassen sich stabile SAM's durch kurzes Tauchen in verdünnte wässrige Phosphonsäurelösungen einfach herstellen.

Bei geeigneten Passivierungen wie dem heute üblichen Phosphatieren oder Brünieren und optimierten Tauchbedingungen sollten bereits SAMs mit polaren Kopfgruppen ohne Vernetzung durch Elektropolymerisation in Verbindung mit den üblichen Lackierungen eine deutliche Verbesserung der Korrosionseigenschaften des Beschichtungs-

systems ermöglichen. Eine gute Lackhaftung wird mit solchen SAMs ebenfalls erreicht, die allen technischen Anforderungen genügen sollte.

Im Falle von polymerisierbaren Kopfgruppen kann diese Verbesserung der Korrosionsschutzwirkung vermutlich nochmals gesteigert werden, wenn die Polymerisation unter milden Bedingungen ohne Beschädigung der Passivierung erreicht wird.

Für die industrielle Anwendung ergeben sich daraus drei grundsätzlich mögliche Strategien :

- Zum einen können bisherige Vorbeschichtungen (z.B. Phosphatierungen) beibehalten werden und der Korrosionsschutz durch einen zusätzlichen einfachen Tauchgang zur SAM – Bildung weiter verbessert werden.
- Andere Einsatzmöglichkeiten könnten sich aber auch daraus ergeben, dass in verschiedenen Bereichen kostengünstigere Beschichtungen mit geringerer Korrosionsbeständigkeit als derzeit benötigt, eingesetzt werden können in Verbindung mit einer Qualitätsteigerung durch einen SAM.
So könnte es z.B. in einzelnen Bereichen möglich sein, die bisher verwendete qualitativ hochwertige aber auch aufwändige Zinkphosphatierung durch eine Eisenphosphatierung mit SAM – Beschichtung zu ersetzen. Damit könnte der gesamte Einsatzbereich der Eisenphosphatierung und Brünierung, der heute aufgrund der eingeschränkten Korrosionsschutzwirkung begrenzt ist, deutlich erweitert werden.
- Desweiteren könnte durch SAM – Beschichtung der Aufwand für nachfolgende Lackierungen reduziert werden, z.B. Wegfall einer Lackschicht .

7 Veröffentlichungen / Literaturverzeichnis

Über unsere Internetpräsentation (Dechema – Homepage / Karl-Winnacker Institut) mit <http://kwi.dechema.de/> ist auch die Projektseite mit einer Übersicht zur Zielsetzungen und zu aktuellen Ergebnissen des Projektes veröffentlicht.

Die Seite ist auch direkt unter :

<http://kwi.dechema.de/Monolagen.html> erreichbar und wird jährlich aktualisiert.

Weitere Veröffentlichungen :

- W. Fürbeth, U. Harm, K. Jüttner, K.M. Mangold, H.Q. Nguyen, M. Schütze
Elektrochemie und Materialforschung
GdCh – Monographie, **2003**, 29, 145 (ISBN 3-936028-32-0).
- U. Harm, W. Fürbeth, K.-M. Mangold, K. Jüttner
Jahrbuch Oberflächentechnik **2004**, 60, 155 (Leuze Verlag).

Literaturverzeichnis

1. S.P. Sitaram, J. O. Stoffer, T. J. O'Keefe, *J. Coatings Technology*, **1997**, 69, 65.
2. B. Wessling, *Adv. Mater.*, **1994**, 6, 226.
3. W.-K. Lu, R.L. Elsenbaumer, B. Wessling, *Synth. Met.*, **1995**, 71, 2163.
4. J.L. Camalet, J.C. Lacroix, S. Aeiyaeh, K. Chane-Ching, P.C. Lacaze, *Synth. Met.* , **1998**, 93, 133.
5. C.A. Ferreira, S. Aeiyaeh, J.J. Aaron, P.C. Lacaze, *Elektrochim. Acta*, **1996**, 41, 1801.
6. V. Chechik, R. M. Crooks, C. J. M. Stirling, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 1161.
7. S. Flink, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 1315.
8. L. Duan, S. J. Garrett, *J. Phys. Chem.*, **2001**, 105, 9812.
9. K. V. Gothelf, *Elektroanal. Chem.* , **2000**, 494, 147.
10. Hun-Gi Hong, Wonchoul Park, Euykyung Yu, *Elektroanal. Chem.* ,**1999**, 476, 177.

11. G. Kalyuzhny, A. Vaskevich, G. Ashkenasy, A. Shanzer, I. Rubinstein, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 8238.
12. O. Dannenberger, K. Weiss, C. Wöll, M. Buck, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2, 1509.
13. H.-J. Adler, E. Jähne, F. Simon (Institut für Polymerforschung Dresden e.V.) ,
Ergebnisbericht zum Sonderforschungsbereich 287 / Teilprojekt B1 .
Der Ergebnisbericht ist derzeit im Internet unter <http://www.chm.tu-dresden.de/sfb/b/b1/b1.htm> als PDF – Datei zu erhalten.
14. I. Mäge, E. Jähne, A. Henke, H.-J. Adler, C. Bram, C. Jung, M. Stratmann, *Macromol. Symp.*, **1997**, 126, 7.
15. E. Kalman, *Electrochim. Acta*, **2001**, 46, 3607.
16. I. Felhösi, Z. Keresztes, E. Kalman, Proc. 2001 Joint International Meeting, San Francisco, 2-7 September, 2001 (Abstract Nr. 499).
17. Y. Chen, W. Liu, C. Ye, L. Yu, S. Qi, *Materials Research Bull.* , **2001**, 36, 2605.
18. a) R. J. Willicut, R. L. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.* ,**1994**, 116, 10823.
b) R. J. Willicut, R. L. McCarley, *Adv. Mater.*, **1995**, 7, 759.
19. Z. Mekhalif, A. Lazarescu, L. Hevesi, J. – J. Pireaux, J. Delhalle, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 545.
20. P. Bäuerle, F. Würthner, S. Heid, *Angew. Chem.* **1990**, 102, Nr. 4, 414.
21. J. N. Ashley et al. , *J. Chem. Soc.* **1958** , 3298.

22. W. Nincham, *J. Chem. Soc.* **1953** , 2601.
23. Novak et al. , *J. Phys. org. Chem.* , **1991**, 4 , 675.
24. U.Dahlmann, R. Neidlein, *Helv. Chim. Acta*, **1996**, 79, 755.
25. J. Fröhlich et. al, *Progr. Heterocycl. Chem.* , **1994** , 6 , 1.
26. J. Fröhlich, R. Bobrovsky, Artikel „First selective mono- und double-halogen migrations on 5,5-Dibromo-2,2'-bithiophene“ ; derzeit unter www.ch.ic.ac.uk/ectoc/echet96/papers/075/index.htm zu erhalten.
27. F. Garnier et. al. , *J. Am. Chem. Soc.* ,**1993**, 115, 8716.
28. Carpita, R. Rossi, *Gazz. Chim. Ital.* , **1985** , 115 (11-12), 575.
29. N. Jayasuriya, J. Kagan, *Heterocycles* , **1986** , 24 , 2901.
30. Organikum, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1986, S.206 (Allg. Vorschrift zur Darstellung v. Thiolen über S-Alkyl-Thiuroniumsalze).
31. Dissertation Michael Wedel : „Synthese von Porphyrin- und Chlorinderivaten zur Immobilisierung auf Elektrodenoberflächen und Darstellung von Porphyrin-Fulleren-Dyaden“ (Bremen 2000) , S. 76 .
32. K.Sasse, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl. Band 12/1 (Teil 1), S. 433 – 439 , Georg Thieme Verlag Stuttgart 1963.
33. A. Giumanini et al. , *J.Org. Chem* , **1976** , 41 , 2187 .

34. I. Maegerle, E. Jaehne, A. Henke, H.-J. P. Adler, C. Bram, C. Jung, M. Statmann, *Progress in Organic Coatings* **1998**, 34, 1.
35. W. Plieth, U. Rammelt, W.-J. Fischer, (Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Polymerforschung Dresden e.V.),
Ergebnisbericht zum Sonderforschungsbereich 287 / Teilprojekt C2/ C10 .
Der Ergebnisbericht ist derzeit im Internet unter http://www.chm.tu-dresden.de/sfb/c/c2_10.html als PDF – Datei zu erhalten.
36. P. Bäuerle, E. Emge, *Adv. Mater.*, **1998**, 3 (No. 4), 324 .
37. R. H. J. Schmitz, K. Jüttner, *Synth. Met.*, **1999**, 101, 102 .
38. R. H. J. Schmitz, K. Jüttner, *Synth. Met.*, **1999**, 101, 579 .
39. R. H. J. Schmitz, K. Jüttner, *Elektrochim. Acta*, **1999**, 44, 1627.
40. U. Rammelt, P.T. Nguyen, W. Plieth, Korrosionsschutzeigenschaften dünner Polymethylthiophenfilme auf Eisen, GDCh-Monographie, **2000**, Bd. 21, 275-283 ; (ISBN : 3-924763-90-9) .
TU Dresden (Institut für Physikalische und Elektrochemie) .
41. Abschlussbericht für das Projekt : “Entwicklung Molekularer Haftvermittler für reaktive Gebrauchsmetalle“ (BMBF - Verbundprojekt Nr. 03N8005) .
42. D. Pfaff (Afotek GmbH), SAM bewährt sich in der Praxis, *JOT*, **2003**, 1, 22.
43. U. Harm, W. Fürbeth, K.-M. Mangold, K. Jüttner,
Jahrbuch Oberflächentechnik **2004**, 60, 155 (Eugen G. Leuze Verlag) .

44. T.W. Jelinek, Jahrbuch Oberflächentechnik **2004**, 60, 161 (Eugen G. Leuze Verlag)
45. I. Felhösi, J. Telegdi, G. Palinkas, E. Kalman, Electrochim. Acta **2001**, 47, 2335.

Gewerbliche Schutzrechte

Es wurden keine gewerblichen Schutzrechte aus dem Vorhaben erworben und es ist derzeit auch keine Anmeldung solcher gewerblicher Schutzrechte geplant.

Danksagung

Das Forschungsvorhaben (AiF-Nr. 13474) wurde durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V. gefördert.