

Zur Entwicklung festigkeitserhaltender Beschichtungen auf Glasflaschen

A. Gier, D. Anschütz, M. Mennig, H. Schmidt
Institut für Neue Materialien INM; gem. GmbH; Saarbrücken

Einleitung und Zielstellung

Die im Vergleich zur theoretischen Festigkeit geringe praktische Festigkeit von Glas wird durch Mikrorisse in der Glasoberfläche hervorgerufen. Diese bei der Herstellung oder im Gebrauch entstehenden Defekte sind oft der Grund für überdimensionale Glasstärken bei Gebrauchsglas wie z.B. Hohlglas. Aus dem Stand der Technik sind Polymerbeschichtungen bekannt, die die Glasoberfläche vor diesen Defekten schützen und die Gleiteigenschaft der Flaschen verbessern [1-3]. Um einen ausreichenden Schutz zu gewährleisten, müssen diese kohlenstoffreichen Schichten so dick aufgebracht werden, daß es Probleme beim Glasrecycling gibt. Ziel der Untersuchung war es daher, eine Beschichtung zu entwickeln, die Gläser wirksam vor mechanischen Schäden schützt, ohne die Recyclingeigenschaften negativ zu beeinflussen.

Experimentelles

Ausgangspunkt für die Untersuchungen war Floatglas der Dicke 4 mm (10 mm x 10 mm). Die Biegebruchfestigkeit wurde im Doppelringbiegeversuch (DIN 52292) bestimmt und mittels Weibullstatistik hinsichtlich Biegebruchspannung σ_0 (63,2 % Summenbruchwahrscheinlichkeit) und Weibull-Parameter m ausgewertet. Es wurde eine Nanomer[®]-Beschichtung auf Organosilanbasis entwickelt, die über einen Tauchprozeß aufgetragen und bei 120 °C für 10 min verdichtet wurde. In einem Praxisversuch bei der Fa. Oberlandglas wurden heißendvergütete 1 l Softdrinkflaschen einer Formnummer am Ende des Abkühlofens vor der Kaltendvergütung aus der Linie entnommen und über ein Tauchbeschichtungsverfahren beschichtet. Die Flaschen wurden mittels trockener und nasser Liniensimulation (Reibung der Flaschen gegeneinander auf einem Förderband) geschädigt und anschließend einer Berstinnendruckprüfung unterzogen.

Ergebnisse und Diskussion

Für die Ausgangsbruchfestigkeit σ_0 der untersuchten Flachglas-Substrate wurde ein Wert von 174 MPa (Vertrauensbereich 163 – 186 MPa) mit einem Weibull-Parameter (m) von 4,9 (3,7 - 6,0) gefunden. Um die Gläser einer praxisnahen Schädigung zu unterziehen, wurde ein Sandrieseltest mit 500 g Korund (DIN 52348) durchgeführt. Die geschädigten Scheiben zeigten einen Abfall der Biegebruchfestigkeit auf $\sigma_0 = 60$ MPa (59 – 61 MPa), wobei der Parameter auf $m = 33,4$ (25,0 - 40,7) stieg. Die Synthese- und Prozeßparameter der entwickelten NANOMER[®]-Beschichtung wurden so variiert, daß bei minimaler Schichtdicke eine optimale Schutzwirkung im Sandrieseltest erreicht werden konnte. Die erhaltenen Bruchspannungswerte sind in Bild 1 dargestellt.

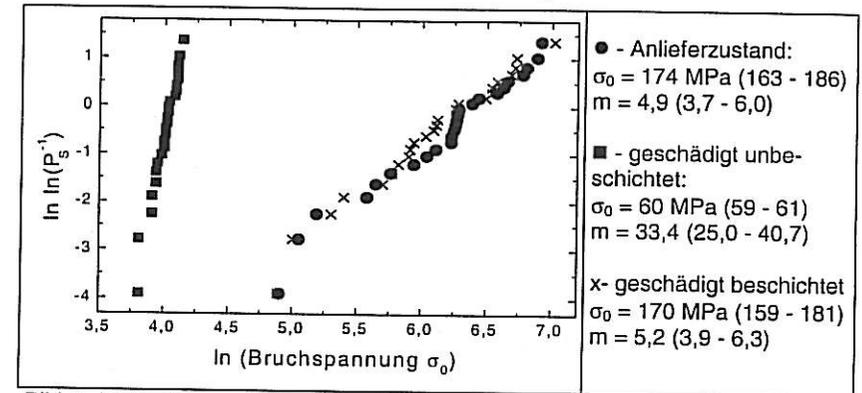


Bild 1: Weibull-Plot der Biegebruchspannungsuntersuchungen (Doppelringbiegeversuch) für Floatglas im Anlieferungs-, im unbeschichteten, geschädigten und im beschichteten geschädigten Zustand (100 mm x 100 mm x 4 mm).

Man erkennt aus Bild 1, daß der durch die Sandrieselschädigung hervorgerufene Abfall der Biegebruchspannungswerte durch die Sandrieselschädigung von 174 MPa auf 60 MPa durch die entwickelte Beschichtung vollständig vermieden werden kann (170 MPa). Auch der Weibullparameter m wird bei der Schädigung nicht signifikant geändert. Dies wird darauf zurückgeführt, daß die ca. 30 μm dicke Beschichtung auf Grund ihrer elastischen Eigenschaften die Schäden vollständig auffängt, wobei die entstehenden Defekte bei einer anschließenden Zugbelastung an der Grenzfläche Schicht-Glas auslaufen und sich nicht ins Glas fortpflanzen. Um die Ergebnisse auf Hohlgläser zu übertragen, wurde in einem Praxisversuch 1 l-Softdrinkflaschen einer Formnummer beschichtet und getestet. Hierzu wurden

die Flaschen am Kühllofen entnommen, über dipcoating beschichtet, für 10 min bei 120 °C wärmebehandelt (HE+GAM in Bild 2) und anschließend in einem Liniensimulator (5 min, 7 min und 15 min trocken, sowie 5 min naß) getestet. Die erhaltenen Werte für den Berstinnendruck wurde mit den Bruchfestigkeiten von heißend vergüteten (HE) und heiß- und kaltend vergüteten (HE+KE) Flaschen verglichen. Die Ergebnisse der Berstinnendruckprüfungen sind in Bild 2 dargestellt:

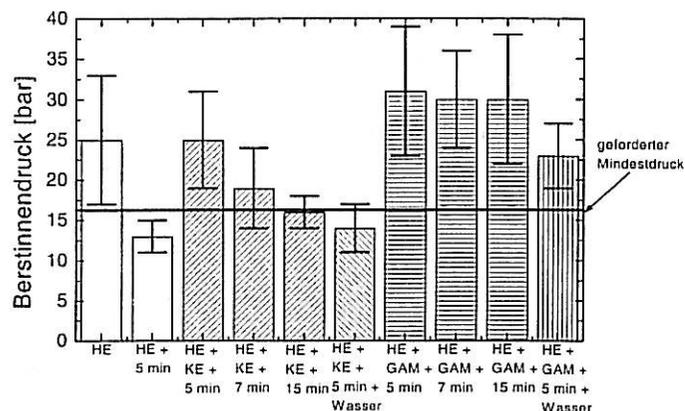


Bild 2: Ergebnisse der Berstdruckuntersuchungen an heißend (HE) heiß- und kaltend (HE+KE) und NANOMER® (HE+GAM) beschichteten Flaschen

Man erkennt aus Bild 2, daß die Flaschen mit herkömmlicher Kaltendvergütung bereits nach 7 Minuten einen inakzeptablen Verlust der Berstdruckfestigkeit zeigen, während im Fall der Nanomerschicht auch nach 15-minütiger Liniensimulation keine signifikante Abnahme der Berstdruckfestigkeit zu verzeichnen ist. Auch bei wäßriger Liniensimulation ist die Nanomerschicht der traditionellen Kaltendvergütung deutlich überlegen und erhält die geforderte Mindestberstdruckfestigkeit von 15 bar für mehr als 5 Minuten. Durch den hohen Siliziumanteil (ca. 55 % MA) und den sehr geringen Kohlenstoffanteil der Beschichtung erscheint ein Recycling der beschichteten Flaschen im Gegensatz zu rein polymerbeschichteten Flaschen unkritisch.

Die mit Nanomer® beschichteten Flaschen zeigten untereinander Haftreibung (Abgleitwinkel 80 ° gegenüber 20 ° bei herkömmlicher Kaltendvergütung), was erfahrungsgemäß zu Stau in Abfüllanlagen führt. Mit ²⁹Si bzw. ¹³C Festkörper NMR

Analysen konnte gezeigt werden, daß die zu hohe Haftreibung auf unzureichende organische Vernetzung der Beschichtung zurückzuführen war. Durch Zugabe von ca. 2,5 % (MA) ZrO₂-Nanopartikel bzw. 0,5 % (MA) Aluminiumalkoxid zum Sol konnte der organische Vernetzungsgrad von 60 % auf 90 % erhöht werden, wodurch sich der Abgleitwinkel auf 20 ° verringerte, was dem praxistauglichen Wert der herkömmlichen Kaltendvergütung entspricht.

Um die Haltbarkeit der Beschichtung in der Praxis zu untersuchen, wurden beschichtete Floatglasscheiben einem Klimatest unterzogen. Dabei wurde deutlich, daß durch die Erhöhung der organischen Vernetzung auch die Beständigkeit der Beschichtungen stark verbessert wurde. Die Lebensdauer bei Klimabedingungen von 70 °C und 85 % rel. Luftfeuchte stieg von < 1 h auf bisher mehr als 20 h. Die untersuchten Modifizierungen zeigten keine Verschlechterung der Schutzwirkung der Beschichtungen im Sandrieseltest.

Im Hinblick auf eine mögliche industrielle Anwendung wurde das Beschichtungsverfahren auf spray-coating umgestellt. Das Beschichtungssol wurde sowohl auf kalte, als auch auf ca. 80 °C warme Substrate aufgebracht. Dabei konnte gezeigt werden, daß bei Erreichen einer Schichtdicke von ca. 25 µm eine ausreichende Schutzwirkung auch bei Sprühapplikation erreicht werden kann.

Ausblick

In folgenden Untersuchungen soll die Klimabeständigkeit der Beschichtung weiter verbessert werden. Die chemische Zusammensetzung der Beschichtung erlaubt das Einbringen organischer Farbstoffe. Erste orientierende Untersuchungen zeigen die Möglichkeit, Flaschen mit Hilfe der festigkeitserhaltenden Beschichtung einzufärben, was diesen einen weiteren Marktvorteil gegenüber herkömmlichen Glasflaschen bietet. Diese optimierten, farbigen Schichten sollen in einem Versuch mit 0,33 l Einwegflaschen bei der Fa. Oberland Glas auf ihre Praxistauglichkeit untersucht werden.

- [1] Patent US 4232065 (1993, Ball Corp.)
 [2] Patent WO 9845217; 04. 07. 1998
 [3] Patent WO 9845216; 04. 06. 1998