

**G. Jonschker, C. Bersin, H. Schmidt**

Institut für Neue Materialien, Saarbrücken

Die Verschmutzung von Glas verursacht im Architekturbereich erhebliche Reinigungskosten und Umweltbelastungen durch Freisetzung von Tensiden. Die Verschmutzungsneigung korreliert dabei mit der Oberflächenenergie: je niedriger die Oberflächenenergie ist, desto schwächer haftet Schmutz auf dieser Oberfläche an und desto einfacher ist die Reinigung (Easy-to-clean Effekt). Floatglas verschmutzt aufgrund seiner hohen Oberflächenenergie von ca.  $70 \text{ mJ/m}^2$  stark und die Reinigung erfordert einen erheblichen Aufwand. Daher erscheinen Beschichtungen, die eine niedrige Oberflächenenergie aufweisen, eine sinnvolle Lösungsmöglichkeit für diese Problematik zu sein. Perfluorierte Polymere zeichnen sich zwar durch eine niedrige Oberflächenenergie um  $20 \text{ mJ/m}^2$  aus, sind aber für eine Beschichtung ungeeignet, da sie nur schlechte Haftung auf Glas zeigen, nicht ausreichend transparent, kratz- und abriebbeständig sind. Beschichtungsmaterialien aus anorganisch-organischen Nanokompositen hingegen, die über den Sol-Gel-Prozeß hergestellt werden können, verbinden die geforderten Eigenschaften Transparenz, Kratz- und Abriebbeständigkeit mit guter Haftung auf Glas [1-4].

Ferner konnte in früheren Arbeiten gezeigt werden, daß Gradientenmaterialien mit niedriger Oberflächenenergie ( $20 \text{ mJ/m}^2$ ) durch Modifizierung mit perfluorierten Alkylsilanen (FTS) erhältlich sind [5,6]. Die Ausbildung der Gradienten erfolgt bei diesen Materialien durch eine thermodynamisch kontrollierte Entmischung während des Aushärtens. Für Außenanwendungen auf Flachglas war jedoch die UV-Beständigkeit und die mechanische Belastbarkeit zu gering. Hier bieten sich glasartige Beschichtungssysteme an, da sie mit Glas vergleichbare Härte und UV-Stabilität aufweisen können. Aus früheren Arbeiten zur Oberflächenmodifizierung von  $\text{SiO}_2$  Kolloiden [7,8] ist bekannt, daß mit Beschichtungssystemen aus methylmodifizierten Silanen und Kieselol glasartige  $\text{SiO}_2$  Schichten von bis zu  $10 \mu\text{m}$  Schichtdicke und sehr guter mechanischer Beständigkeit auf Glas in einem Beschichtungsschritt hergestellt werden können. Solche Schichten wurden bisher nicht mit perfluorierten Komponenten hergestellt. Daher ergab sich die experimentelle Zielsetzung der vorliegenden Arbeit, die perfluorierte Komponente FTS so in das anorganische Beschichtungssystem einzubauen, daß keine Beschichtungsfehler, wie z.B. Autophobierung

(Diffusion von mangelhaft angebundenen perfluorierten Komponenten an die Grenzfläche Substrat) oder die Destabilisierung der methylmodifizierten SiO<sub>2</sub> Sole ergibt. Darüberhinaus war es Ziel, an Hand eines Verschmutzungs- und Reinigungstest die Eigenschaften der Schichten im Vergleich zu unbeschichteten Scheiben zu messen.

Dazu wurde der Zugabezeitpunkt der perfluorierten Komponente FTS zu dem Basissystem und die erforderliche Menge an FTS ermittelt. Es zeigte sich, daß die Zugabe von FTS < 20 min nach Start der Hydrolyse des Basissystems, eine von ca. drei Wochen auf 3 bis 4 Tage reduzierte Topfzeit der Sole bewirkte, während die Zugabe > 90 min nach Start der Hydrolyse des Basissystems zu einer Autophobierung der Glasoberfläche während des Beschichtungsschrittes führte. Als günstiges Zeitfenster für die Zugabe von FTS wurde damit der Zeitraum 20 min bis 90 min nach Hydrolysestart ermittelt.

Um die minimal notwendige Menge an FTS für das Erzielen des Easy-to-clean Effekts zu ermitteln, wurden die Kontaktwinkel polarer und unpolarer Flüssigkeiten als Funktion des FTS Gehaltes untersucht. Es zeigte sich, daß ab 0,5 Mol% FTS sich die Kontaktwinkel nicht mehr veränderten. Die bestimmten Sättigungskontaktwinkel von 110° gegen Wasser, 100° gegen Glycerin, 59° gegen Octanol und 60° gegen Hexadecan, lagen dabei sogar etwas höher als die Kontaktwinkel einer PTFE- Oberfläche (Wasser 105°, Glycerin 95°, Octanol 54°, Hexadecan 54°). Dies kann auf das in FTS vorhandene und in PTFE fehlende Strukturelement der CF<sub>3</sub>-Gruppe zurückgeführt werden.

Die Anreicherung der perfluorierten Gruppen an der Grenzfläche zu Luft konnte mittels ESCA Messung bestätigt werden. Die unmittelbare Oberfläche zeigte dabei sehr deutliche Fluorsignale, während der Bulk (nach 2 min Ar<sup>+</sup> Sputtern, > 20 nm Tiefe) eine nur geringe Elementkonzentration an Fluor aufwies. Der Anreicherungsfaktor einer 1 Mol% FTS haltigen Schicht wurde auf ca. 10 gegenüber einer theoretischen Gleichverteilung ermittelt.

Perfluoralkylsilan-modifizierte Beschichtungen konnten mit einfachen Beschichtungsmethoden, wie Tauchen, Sprühen, Walzen oder Schleudern aufgetragen werden.

Wie aus früheren Untersuchungen bekannt war, ist der Vernetzungsgrad und damit die Abriebbeständigkeit der Beschichtungen von der Verdichtungstemperatur abhängig. So zeichneten sich bei 350°C aushärtete Schichten durch zu Glas vergleichbare Abriebbeständigkeit mit 1,5% Haze nach 100 Zyklen Taber Abrader aus (Glas ca. 1%), während bei 270°C ausgehärtete Schichten mit 4,0 % Haze etwas schlechter waren.

Die Untersuchung der Kontaktwinkel als Funktion der Verdichtungstemperatur ergab, daß erst ab Temperaturen ≥ 400°C eine Degradierung der perfluorierten Gruppen erfolgte, der Easy-to-clean Effekt damit wesentlich temperaturstabiler als bei PTFE (< 300°C) war.

Die Witterungsbeständigkeit, die Voraussetzung für die Außenanwendung der Schicht ist, wurde in verschiedenen Tests überprüft: a) in einem 14 tägigen Kondenswassertest, b) in

einem vierwöchigen Weatherometertest, c) in einem dreitägigen SUN Test. Die Schichten erwiesen sich dabei als völlig stabil gegen Kondenswasser und UV-Belastung.

Um die Verschmutzungsneigung bzw. den Easy-to-clean Effekt der beschichteten Scheiben im Verhältnis zu unbeschichteten Substraten zu untersuchen, wurden Verschmutzungs- und Reinigungstests durchgeführt (siehe Bild 2).

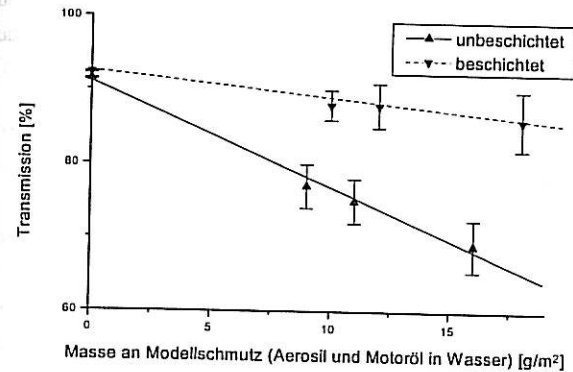


Bild 2: Transmission von unbeschichteten und mit Easy-to-clean beschichteten Glasproben in Abhängigkeit von der Masse an „Modellschmutz“ (Emulsion von Aerosil und Motoröl in Wasser)

Dabei wurde die Verschmutzung der Proben erzwungen, indem liegende Substrate mit Standardschmutz, einer Emulsion von Aerosil und Motoröl in Wasser, eingesprüht wurden. Die Masse an Schmutz wurde durch Differenzwägung nach waagerechter Trocknung ermittelt. Die Transmission von nicht verschmutzten, beschichteten Proben liegt mit 92,3 % um 1 % höher als die von unbeschichteten Proben (Bild 2). Die Schicht verfügt damit über Antireflexeigenschaften, die durch den im Vergleich zu Glas geringeren Brechungsindex von 1,42 erklärt werden kann. Die Transmission der beschichteten Proben geht im Vergleich zu unbeschichteten Glas bei Verschmutzung wesentlich weniger zurück, und zwar um einen Faktor vier. Dies ist auf eine stärkere Zusammenballung des Schmutzes zurückzuführen.

Weiterhin wurde der Reinigungsaufwand für beschichtete Scheiben im Vergleich zu unbeschichteten Scheiben untersucht. Hierfür wurden beschichtete und unbeschichtete 400\*400 mm Substrate 14 Tage lang (liegend) natürlicher Verschmutzung ausgesetzt. Anschließend wurde der Zeitbedarf für die Reinigung mit Handwischer bestimmt. Unter Verwendung von herkömmlichen Reinigungsmitteln wurde dabei zur Reinigung unbeschichteter Substrate die doppelte Anzahl von Wischbewegungen benötigt. Sauberreiben der Substrate unter Verwendung von Wasser und Alkohol ergab dreimal häufigere

Wischvorgänge der unbeschichteten Substrate, um die gleiche optische Qualität zu erhalten.

Es konnte gezeigt werden, daß durch Modifizierung eines anorganisch-organischen Nanokompositsystems mit perfluorierten Silanen eine transparente, witterungs- und abriebbeständige Easy-to-clean Beschichtung auf Glas erhalten werden konnte, die sich aufgrund ihrer Eigenschaften für eine Vielzahl von Anwendungen, wie z.B. auf Architekturverglasung, Sonnenkollektoren oder Autoscheiben eignet.

- [1] H. Schmidt: SPIE Vol. 1328 Sol-Gel Optics (1990), 249
- [2] H.Schmidt: In: Sol-Gel Science and Technology, M.A.Aegerter,...(ed.), World Scientific Publishing Co. PTE.Ltd., Singapore 1989, 432
- [3] H. Schmidt: Mat.Res.Soc.Symp.Proc. 180, Vol. (1990), 961
- [4] B.M. Novak: Adv. Mater. 1993. 5. No.6, 422
- [5] R. Kasemann, H. Schmidt, S. Brück: BOL.SOC.ESP.CERAM.VID: 31-C (1992), 7, 75
- [6] R. Kasemann, S. Brück, H. Schmidt: In: EUROGEL '91, S. Vilminot,...(ed.), Elsevier Science Publisher B.V. 1992, 353
- [7] M. Mennig, G. Jonschker, H. Schmidt: 66.Glastechnische Tagung Fulda 1992, 21
- [8] M. Mennig, G. Jonschker, H. Schmidt: SPIE Vol.1758, Sol-Gel Optics II, (1992), 125