

## **Photochrome Beschichtungen mit einstellbarer Kinetik**

**M. Mennig, K. Fries, H. Schmidt**

Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken

### **EINLEITUNG**

Unter Photochromie versteht man eine durch UV-Bestrahlung initiierte, reversible Farbänderung. Neben Metallhalogenidausscheidungen in Spezialgläsern [1] sind organische photochrome Farbstoffe wie Oxazine, Pyrane, Fulgide und Dihydroindolizine [2] bekannt, die technisch über einen thermischen Transferprozeß [3] in Kunststofflinsenoberflächen eingebaut oder dem Kunststoffmonomer beigemischt werden. Der photochrome Schaltvorgang ist mit einer strukturellen Änderung der Farbstoffmoleküle verbunden, die ein gewisses freies Porenvolumen der Wirtsmatrix erfordert, wenn kurze Schaltzeiten gewünscht werden. Andererseits können die photochromen Farbstoffmoleküle durch verschiedene äußere Einflüsse (Radikale und Ionen) zerstört werden [4], so daß man von der Matrix einen hermetischen Schutz der Farbstoffmoleküle fordert. Außerdem verlangt die praktische Anwendung hohe Verschleiß- und Abriebfestigkeit, die bei hochvernetzten Polymeren eine langsame Schaltkinetik (im Minutenbereich) bedingt, die für verschiedene Anwendungen (z.B. Automobilverglasung, Motorradhelmvisiere, Skibrillen) nicht akzeptabel sind. Organisch-anorganische Nanokomposite (Nanomere<sup>®</sup>) bieten dagegen die Möglichkeit, schnell schaltende photochrome Farbstoffe in einer Matrix mit ausreichend freiem Volumen mit makroskopisch "harten" Eigenschaften über den Einbau keramischer Nanopartikel zu kombinieren. Mit diesem neuen Lösungsansatz konnten, auf vorangegangenen Grundlagenuntersuchungen aufbauend [5,6], kratzfeste und beständige photochrome Beschichtungen für Glas- und Kunststoffsubstrate entwickelt werden [7], die für verschiedene bunte und neutrale Farben Schaltzeiten im Bereich  $\leq 10$  s besitzen. Die Beschichtungssole werden aus einem netzwerkbildenden Epoxysilan (3-Glycidoxypropyl-trimethoxysilan, GPTS), einem Bisepoxid als Spacer und einem Amin als Vernetzer synthetisiert.

Für spezielle Anwendungen wünscht man jedoch Schaltzeiten im Bereich von 30 s bis 1 min. Daher war es das Ziel der Untersuchungen, die Kinetik der Beschichtungen durch Variation der Matrixzusammensetzung einzustellen. Als Lösungsansatz wurde einmal der Gehalt und die Polarität des Spacers variiert [8], wobei durch Verwenden eines polaren Spacers über Wechselwirkungen mit den polaren Farbstoffmolekülen die Schaltzeiten von 1 s - 3 s auf bis zu 25 s erhöht werden konnten. Die hier beschriebenen Untersuchungen befassen sich alternativ mit dem Einfluß des Vernetzergehaltes auf die Schaltkinetik von vier handelsüblichen Spirooxazinen. Hierfür wurde analog zu dem Basissystem [8], GPTS als Netzwerkbildner eingesetzt. Um den Einfluß des Spacers auszuschließen, wurde auf dessen Einbau in die Matrix verzichtet. Als thermischer Vernetzer wurde IDA (Isophorondiamin) gewählt, weil es sich zur Synthese von Hartbeschichtungen gut eignet [7].

### EXPERIMENTELLES

Zur Sol-Synthese von photochromen Beschichtungen wird das GPTS-Vorhydrolysat [5] mit Tetraethoxysilan im Molverhältnis 5:1 versetzt und mit x mol% IDA pro Epoxidfunktion thermisch vernetzt, wobei für x = 10, 15, 20, 25 und 30 eingesetzt wurde. Vor Zugabe des Vernetzers wurde jeweils der photochrome Farbstoff zu 0,25 Gew% bzgl. Gesamtsolmenge unter Rühren bei Raumtemperatur gelöst.

Es wurden kommerziell erhältliche Spirooxazine eingesetzt [7].

Maschinengeschülte Glasobjektträger wurden mit den filtrierten (1,0 µm) Solen geflutet und die beschichteten Proben wurden für 2 h bei 130 °C thermisch verdichtet. Die Proben wurden mit Hilfe eines Diodenarray-UV-VIS-Spektralphotometers HP 8453 und einer Xe-Lampe zur Bestrahlung (Osram XBO 450W/1) kinetisch charakterisiert, wobei die Halbwertszeit für die Aufhellung  $t_{A,0.5}$  (Zeitspanne zwischen Bestrahlungsende und Hälfte der maximalen Eindunkelung) sowie für die Eindunkelung  $t_{E,0.5}$  (Zeitspanne zwischen Bestrahlungsbeginn und Hälfte der maximalen Eindunkelung) bestimmt wurden. Hierbei wurde die Probe zur Eindunkelung für 15 s mit einer Intensität von 5 mW/cm<sup>2</sup> (gemessen auf der Probenoberfläche) bestrahlt und der Vorgang des Eindunkelns sowie der Aufhellung spektroskopisch verfolgt.

### ERGEBNIS

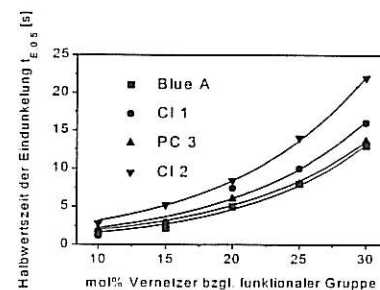
Es wurden transparente, farblose Beschichtungen erhalten, die entsprechend der eingearbeiteten Photosubstanz reversibel photochrom reagieren. In Tabelle 1 sind

die Halbwertszeiten für die Aufhellung der untersuchten Spirooxazine in ethanolischer Lösung und in der Beschichtungsmatrix mit einem minimalen Vernetzergehalt von 10 mol% pro Epoxidgruppe einander gegenübergestellt.

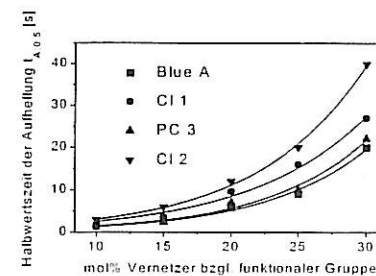
**Tabelle 1:** Halbwertszeiten für die Aufhellung von verschiedenen Spirooxazinen in ethanolischer Lösung und im gehärteten Beschichtungssystem (GPTS/TEOS/10 mol% IDA; 2 h bei 130 °C) auf Glasobjektträgern

Photosubstanz	Halbwertszeit für die Aufhellung $t_{A,0.5}$ [s]	
	in ethanol. Lösung (1x10 <sup>-4</sup> mol/l)	in der Matrix
Blue A	2,0	1,8
Cl 1	0,8	1,0
PC 3	1,0	1,6
Cl 2	1,4	2,8

Wie in Tabelle 1 zu erkennen ist, liegen die  $t_{A,0.5}$ -Werte der untersuchten Farbstoffe zwischen 1,0 s und 2,8 s (max. Meßfehler: ± 0,2 s) in der Matrix mit dem geringsten Vernetzergehalt und sind trotz „fester“ Einbettung in die Matrix in guter Übereinstimmung mit den Werten in ethanolischer Lösung. Man kann daraus schließen, daß diese Matrix ausreichendes Porenvolumen enthält, damit die Photosubstanzen ungehindert und ähnlich schnell wie im flüssigen Medium schalten können. Wird nun die Vernetzermenge in der Matrix erhöht, zeigt sich das in Bild 1 und 2 dargestellte Ergebnis.



**Bild 1:** Abhängigkeit der Halbwertszeit für die Eindunkelung verschiedener Spirooxazine in Sol-Gel-Beschichtungen auf Glas (2 h bei 130 °C verdichtet) von der Konzentration des Vernetzers



**Bild 2:** Abhängigkeit der Halbwertszeit für die Aufhellung verschiedener Spirooxazine in Sol-Gel-Beschichtungen auf Glas (2 h bei 130 °C verdichtet) von der Konzentration des Vernetzers

Wie in Bild 1 und 2 zu erkennen ist, nehmen die Halbwertszeiten sowohl der Eindunkelung als auch der Aufhellung mit zunehmendem Vernetzergehalt von ca. 1 s auf maximal 40 s zu (exponentieller Fit). Dies kann durch die Porenverkleinerung in der Matrix durch erhöhten Vernetzungsgrad erklärt werden,

die zu einer Behinderung des Schaltvorganges der Farbstoffe führt. Weiterhin ist zu erkennen, daß mit zunehmender Molekülgröße (Blue A < Cl 1 < PC 3 < Cl 2), die „Verlangsamung“ des Schaltens stärker wird, was nach der obigen Erklärung plausibel erscheint.

#### SCHLUßFOLGERUNG

Durch die Konzentration des Vernetzer in der Trägermatrix konnte die Schaltkinetik der untersuchten Spirooxazine von 1 s bis hin zu 40 s verzögert werden, ohne den reversiblen Vorgang zu blockieren. Das Schaltverhalten der Farbstoffe läßt sich also über die Matrixzusammensetzung stufenlos einstellen, was den Einsatz solcher Beschichtungen in den verschiedensten Anwendungsgebieten ermöglicht: schnell schaltend für ophthalmischen Einsatz, Automobilverscheibung sowie Sportbrille und langsam schaltend in der Architektur und im dekorativen Bereich.

---

#### LITERATUR

- [1] H. Bach, G. Gliemeroth, *Glastechn. Ber.* **44**, 40 (1971)
- [2] *Photochromism, Molecules and Systems*, H. Dürr, H. Bouas-Laurent, eds., Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1990)
- [3] J.-P. Crano, S. Weber, P. Tardieu, N. Lelard, WO 96/27488 (1996)
- [4] V. Malatesta, Book Chapter 10 for „Photochromic and Thermochromic Compounds“, Plenum Press, No.4, USA (1997)
- [5] L. Hou, M. Mennig, and H. Schmidt, *Proc. SPIE*, vol. 2288, p. 328 (1994)
- [6] L. Hou, B. Hoffmann, H. Schmidt, M. Mennig, *Sol-Gel Sci. Techn.* **8**, 923 (1997) und 927 (1997)
- [7] M. Mennig, K. Fries and H. Schmidt, *Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conf. Coatings on Glass*, ICCG Saarbrücken 1998, to be published in *Thin Solid Films*
- [8] M. Mennig, K. Fries, H. Schmidt, *Proc. MRS Spring Meeting*, San Francisco 1999, to be published