

Nichthaften erwünscht

Leichtreinigungsschichten auf der Basis der Sol-Gel-Technologie

Wilfried Weigt, Wolfen und Friedrich Auer-Kanellopoulos, Nagold

Die Sol-Gel-Technologie stellt eine interessante Alternative zu etablierten Beschichtungstechnologien wie Lackierung mit organischen Polymeren, Galvanik oder Dünnschicht-Technologie dar. Sie verbindet die spezifischen Vorteile organischer und anorganischer Überzüge.

Die hohe Beständigkeit anorganischer Schichten und die Vielseitigkeit und einfache Verarbeitbarkeit organischer Schichten wird kombiniert, indem man anorganisches Material (vor allem Siliciumdioxid) und organisches Material im molekularen Maßstab kombiniert, wodurch anorganisch/organische Mischpolymere, so genannte Hybridpolymere entstehen (Tab. 1) [2-6]. Der Schlüssel zur Herstellung solcher Materialien ist das Sol-Gel-Verfahren.

Beim Sol-Gel-Verfahren [7-9] geht man von Silicium- oder Metall-Alkoxiden aus. Im ersten Reaktionsschritt werden diese, meist in einem organischen Lösemittel, in Gegenwart einer Säure oder Base hydrolysiert, wodurch sich die entsprechenden Hydroxid-Verbindungen bilden. Diese kondensieren im nächsten Reaktionsschritt untereinander unter Wasserabspaltung und Ausbildung von Oxidbrücken.

Tab. 1: Typische Eigenschaften organischer und anorganischer Beschichtungen [1]

Organische Beschichtung		Anorganische Beschichtung
Lack	Typischer Vertreter	Keramische Glasur
einfach	Prozessierbarkeit	aufwändig
niedrig	Härtungstemperatur	hoch
flexibel	Flexibilität	spröde
empfindlich	Abrieb	beständig
empfindlich	Hitze	beständig
empfindlich	Lösungsmittel	beständig
teils empfindlich	Chemischer Angriff (Säure, Lauge, Oxidation)	i.A. beständig
variabel	Hydrophilie der Oberfläche	weniger variabel

Dieser Prozess schreitet fort, bis alle monomeren Hydroxide verbraucht sind (siehe Abb. 1). Ein Zusammenwachsen der Oxidpartikel findet aber zunächst nicht statt, da sich diese aufgrund von Oberflächenladungen abstoßen (Solzustand).

Einheitliche Größe der Polysiloxan-Partikel durch Reaktionsführung bei Sol-Herstellung

Die Größe der Solpartikel liegt meist im Bereich weniger Nanometer, weshalb sol-

che Sol-Gel-Beschichtungen in letzter Zeit auch mit der Bezeichnung Nano-Lacke versehen wurden (siehe Abb. 2). Gezielte Reaktionsführung bei der Solbildung ermöglicht die Herstellung von Solen mit relativ einheitlicher Größenverteilung der Polysiloxan-Partikel.

Bei geeigneter Rezeptgestaltung eignen sich die so gebildeten Polysiloxan-Sole zur direkten Verarbeitung als nasschemisches Beschichtungsmaterial. Nach dem Auftrag auf eine Oberfläche verdampft das Lösemittel-Wasser-Gemisch und die Polysiloxan-Partikel nähern sich zwangsläufig

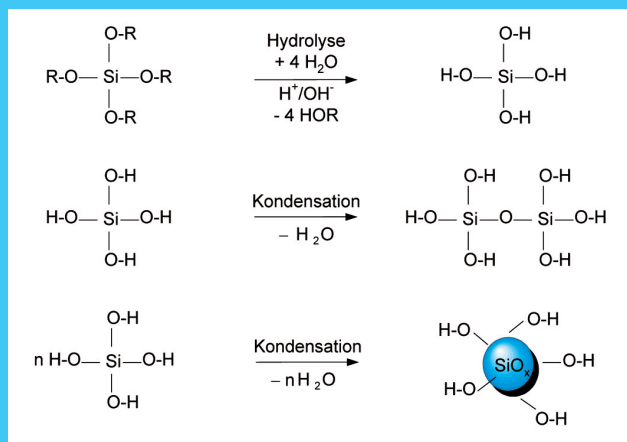


Abb. 1: Hydrolyse und Kondensation eines Tetraalkoxysilans

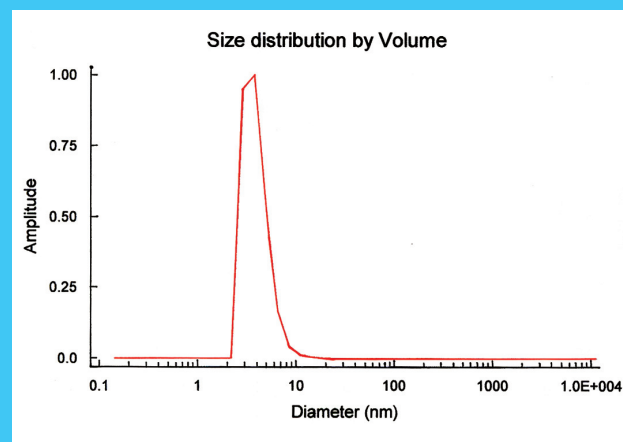


Abb. 2: Teilchengrößen-Verteilung eines Polysiloxan-Soles

einander an, schließlich vernetzen sie auch untereinander, wieder unter Kondensation (siehe Abb. 3). Man erhält zunächst noch ein mit Flüssigkeit durchtränktes Gel. Dieser Übergang ist der Sol-Gel-Übergang, der für die gesamte Technologie namensgebend war [7-10].

Anschließendes Tempern führt zum Verdampfen der restlichen Lösemittel/Wasser-Mischung und zur stärkeren Vernetzung der Partikel, wodurch sich schließlich eine kompakte, widerstandsfähige, transparente Schicht bildet.

Die Eigenschaften der resultierenden Schichten werden neben Menge und Art der eingesetzten Verbindungen auch noch von einer Vielzahl weiterer Parameter wie Konzentration, pH-Wert, Art des Lösemittels, Temperatur und Solalter beeinflusst [7].

Wurden als Ausgangssubstanzen ausschließlich vierfach vernetzende Silane (Tetraalkoxysilane) verwendet, so erhält man nach Erhitzen auf hohe Temperaturen eine reine SiO_2 -Schicht. Durch Zugabe von Metallalkoxiden (Al(OR)_3 , Ti(OR)_4 , Zr(OR)_4 , etc.) vor oder bei der Hydrolyse lassen sich homogene Mischoxide herstellen [11]. Solche Schichten sind sehr hart, bilden aber bei Dicken über 1 μm Risse und sind somit zur Beschichtung flexibler Substrate ungeeignet.

Härte der Beschichtung zwischen Siliconöl und Quarz einstellbar

Sind bei der Hydrolyse und Kondensation neben den vierfach vernetzenden auch dreifach oder zweifach vernetzende, organisch modifizierte Silane anwesend, so entstehen Polysiloxane mit geringerem Quervernetzungsgrad und höherer Flexibilität. Auf diese Weise lässt sich die Härte von Polysiloxan-Schichten beliebig zwischen Silicon-Öl und Quarz einstellen. Bei diesen organisch modifizierten Polysiloxanen ist das Polymer-Netzwerk ausschließlich aus Siloxan-Bindungen aufgebaut.

Zur Herstellung von Hybridpolymeren, bei denen auch der organische Anteil zum Zusammenhalt des Polymer-Netzwerks beiträgt, setzt man Silane mit funktionalisierten organischen Resten ein, die entweder untereinander vernetzen oder mit Polymeren oder Polymersequenzen reagieren können.

Polysiloxan-Partikel mit gängigen Bindemitteln kombinierbar

Mit größer werdendem organischen Anteil werden die Beschichtungen den „klassischen“ organischen Lacken ähnlicher: Die Härte ist geringer als diejenige

Abb. 3: Vernetzung von Polysiloxan-Partikeln [1]

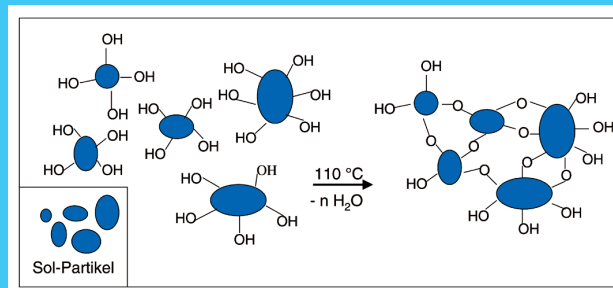
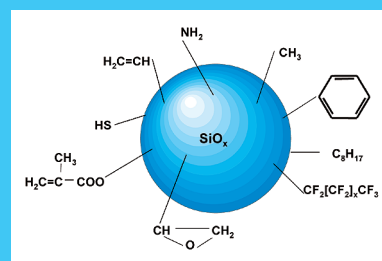


Abb. 4: Mögliche Funktionalitäten bei der Gestaltung von Polysiloxan-partikeln



von Schichten mit hohem SiO_2 -Gehalt, die Flexibilität und (u. U.) Hydrolysestabilität werden besser. Das in Abb. 4 symbolisch dargestellte nanoskalige Polysiloxanpartikel zeigt die Vielzahl der Möglichkeiten bei der Modifizierung. Da man diese Polysiloxan-Partikel mit praktisch jedem in der Lacktechnik gängigen Bindemittel kombinieren kann, ergibt sich hier eine immense Bandbreite an Möglichkeiten.

Die Applikation der Sol-Gel-Beschichtungen erfolgt analog zur Verarbeitung organischer Lacke: Nach einer optionalen Reinigung bzw. Aktivierung wird das Sol mit gängigen Verfahren wie Sprühen, Tauchen, Gießen, Fluten, etc. auf das Substrat aufgebracht. Nach dem Ablüften

der Lösemittel wird die entstandene Gel-Schicht thermisch gehärtet, wobei die max. anzuwendenden Temperaturen im Wesentlichen vom beschichteten Substrat bestimmt werden. Je höher die möglichen Temperaturen, um so härtere und damit abrieb- und kratzbeständigere Schichten erhält man (siehe Abb. 5).

Auf oxidischen Oberflächen, wie auf Glas, Keramik oder unedlen Metallen, erfolgt die Anbindung der Polysiloxan-Schichten über die Bildung von kovalenten Metall-Sauerstoff-Silicium-Bindungen, die eine sehr hohe Haftfestigkeit auf solchen Materialien erreichen (siehe Abb. 6). Bei Substraten, die über keine geeignete Oxidschicht verfügen (z. B. Edelmetallen), wird eine stabile Haftung durch den Einsatz von Donorligand-Gruppen erzielt, die koordinative Bindungen mit den Oberflächenatomen des Metalls ausbilden (siehe Abb. 7).

Easy-to-clean durch minimale Oberflächenenergie

Eine besonders attraktive Anwendung von Sol-Gel-Beschichtungen besteht in so genannten Leichtreinigungsschichten („Easy-to-clean“-Schichten). Bei der Herstellung der Sole für diese Schichten wird eine Mischkondensation verschiedener Silane durchgeführt, wobei in relativ

Abb. 5: Beschichtungsprozess von Sol-Gel-Beschichtungen

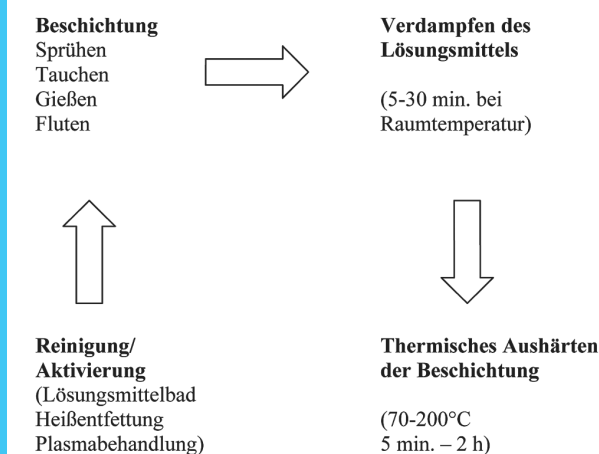


Abb. 6: Bindung von Sol-Gel-Schichten auf oxidischen Oberflächen [1]

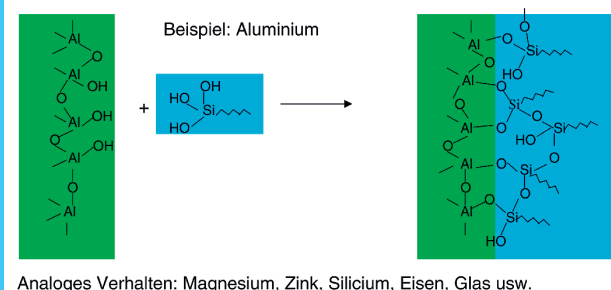
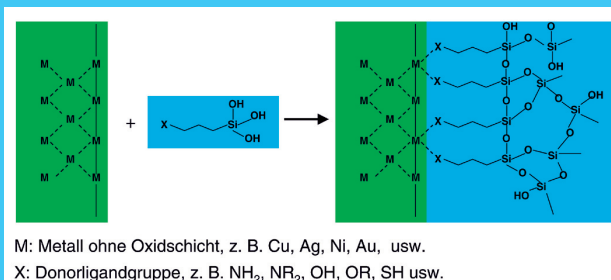


Abb. 7: Bindung von Sol-Gel-Schichten auf Metalloberflächen ohne Oxidschicht [1]



geringer Konzentration ein perfluororganisch modifiziertes Silan eingesetzt wird. Die besonderen Eigenschaften von perfluororganischen Gruppen sind ihre hohe thermische und chemische Stabilität, vor allem aber ihre minimale Wechselwirkung mit allen anderen Substanzen, d.h. ihre minimale Oberflächenenergie. Die Vernetzung der perfluororganisch modifizierten Solpartikel bei der Schichtbildung verläuft wie oben beschrieben, zusätzlich tritt aber ein besonderer und für die Funktion der Schicht entscheidender Effekt auf: Die Gruppen mit der minimalen Oberflächenenergie (in diesem Fall die Perfluororganyl-Gruppen) reichern sich stark an der Schichtoberfläche an, da das Gesamtsystem sein energetisches Minimum anstrebt (siehe Abb. 8).

Daraus resultiert nach dem Aushärten eine praktisch geschlossene Perfluororganyl-Phase auf der äußersten Schichtoberfläche. Die so entstandenen Beschichtungen vereinigen daher die relativ hohe Härte von Sol-Gel-Beschichtungen mit einer durch die Perfluororganyl-Gruppen bedingten minimalen Oberflächenspannung, die sogar noch unter derjenigen von Siliconen und Perfluorpolymeren wie Teflon liegt [12,13]. Weitere Vorteile gegenüber den Perfluorpolymeren liegen in der geringeren benötigten Schichtdicke (0,5 bis 5 μm) und völligen Transparenz der Schicht, wodurch die Optik und Haptik des Substrats so wenig wie möglich verändert wird. Auch feine Strukturen der Unterlage können abgebildet werden. Die Schichtbildung erfolgt bei geringeren Temperaturen (üblicherweise 110 bis

150 °C, mit speziellen Systemen auch unter 100 °C), so dass die Prozesskosten geringer sind und thermisch empfindliche Substrate für eine Antihafbeschichtung erschlossen werden.

Neben dieser Vielzahl von Vorteilen besitzen diese Schichtsysteme aufgrund ihres Aufbaus auch einen Nachteil: werden sie im Gebrauch stark abrasiven Bedingungen unterworfen, so wird zuerst die für die Wirkung entscheidende Perfluororganyl-Phase abgetragen. Dadurch lässt die Antihafwirkung nach. Diese Schichtsysteme sind für völlig glatte

Substrate, die unter starker abrasiver Belastung stehen, oft nicht dauerhaft genug. Die Dauerhaftigkeit des Effektes verbessert sich aber sehr stark, wenn anstelle eines völlig glatten ein mikrostrukturiertes Substrat beschichtet wird (z. B. rau galvanisierte Schichten, sandgestrahlte Oberflächen). Unter Abrieb wird zunächst die Schicht auf den Spitzen der Oberflächentopologie abgetragen, die aber für das Verschmutzungsverhalten der Oberfläche nur eine geringe Rolle spielt. Die Schicht in den Vertiefungen der Oberfläche ist entscheidend für deren Reinigungsverhalten und wird nicht abgetragen, bevor die gesamte Oberflächenstruktur abgerieben ist, was bei ausreichend harten Substraten (z. B. Chrom) extrem lange dauert.

Hydrophobe und oleophobe Eigenschaften sorgen für vielfältige Anwendungen

Aufgrund des beschriebenen Eigenschaftsprofils haben diese Schichten enormes Potenzial in den verschiedensten Bereichen. Im Haushalt sorgen Antihafschichten für geringeren Reinigungsaufwand, ansprechendere Optik und verbesserte Hygiene von häufig mit Wasser und Schmutz belasteten Oberflächen, besonders im Küchen- und Sanitär-Bereich. Neben den zuvor genannten Vorteilen spielt bei bestimmten Anwendungen auch der ästhetische Reiz eine große Rolle. Man stelle sich vor, ein edler Glasgegenstand wird regelmäßig von Wasser überspült und das Wasser läuft restlos ab und hinterlässt keine Tropfen und damit auch keine Kalkspur.



Wilfried Weigt, FEW Chemicals GmbH, studierte an der TH Leuna Merseburg Chemie und schloss 1979 als Diplomchemiker ab. Von 1976 bis 1995 entwickelte er bei der Firma Orwo Wolfen Fotopolymersysteme zur Bildaufzeichnung und dünne polymere Schichten. Seit 1996 ist er bei FEW Chemicals GmbH tätig und entwickelt Sol-Gel-Beschichtungssysteme.



Dr. Friedrich Auer-Kanellopoulos schloss 1998 sein Chemiestudium an der Universität Tübingen mit einer Dissertation über Polysiloxan-fixierte Übergangsmetall-Katalysatoren ab. Ab 1998 entwickelte er bei FEW Chemicals Sol-Gel-Antihafbeschichtungen für Metalle. Seit Mai 2004 arbeitet er bei Dienier Electronic, Nagold, im Bereich Prozessentwicklung von Plasma-Oberflächenbehandlungen.

Im industriellen Bereich eignen sich die Antihafschichten für verschmutzungsempfindliche Oberflächen, deren häufige Reinigung erheblichen Arbeitsaufwand, Stillstandszeiten und somit Kosten verursacht.

Eine flächenmäßig bedeutende Anwendung der Antihafschichten liegt im Schutz von Fahrzeugen und Gebäuden vor unerwünschten Schmierereien („Anti-Graffiti-Schichten“), wobei allerdings die spezifischen Nebenanforderungen der jeweiligen Oberflächen beachtet werden müssen (UV- und Wetter-Stabilität, Dampf-Permeation, Reinigungsmittel, etc.).

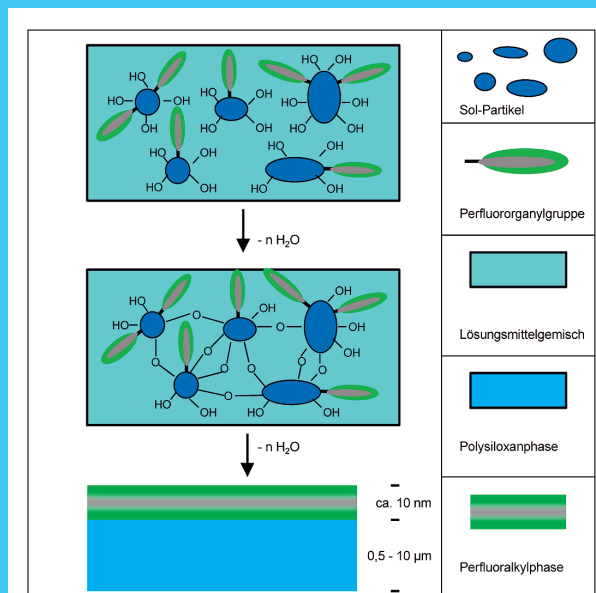
Die beschriebenen Leichtreinigungsschichten auf Basis nanoskaliger Polysiloxan-Partikel haben großes Potenzial in zahlreichen Anwendungen. Sie werden nach Einschätzung der Autoren etablierte Verfahren (Lackierung mit organischen Polymeren, galvanische Schichten, Dünnschichttechnik usw.) nicht verdrängen können, sondern stellen eine wertvolle Ergänzung zum derzeit bekannten Methodenspektrum der Oberflächenveredelung dar.

Als Nachteil ist der immer noch relativ hohe Preis des Beschichtungsmaterials zu nennen, der aus den hohen Kosten der Ausgangsmaterialien (funktionalisierte Silane) resultiert. Mit größer werdenden Absatzmengen werden auch diese Kosten niedriger, aber wann und ob das Niveau gängiger organischer Bindemittel erreicht wird, kann niemand vorhersagen.

Die am Markt erhältlichen Sol-Gel-Beschichtungen sind lösemittelhaltige Systeme. Bei der Erschließung neuer Einsatzfälle sind die Erfordernisse der aktuellen Gesetzgebung (VOC-Richtlinie) zu berücksichtigen, was sich erschwerend auswirken kann.

Ein weiterer Weg zum Erfolg der Sol-Gel-Chemie, kann in der Einbringung von nanoskaligen antiadhäsiven Additiven in

Abb. 8: Vernetzung von Perfluororganyl-funktionalisierten Polysiloxan-Sol-Partikeln [1]



die bestehenden Lack-Systeme gesehen werden. Schon eine Zugabe von 1 bis 5 % in dem üblicherweise verwendeten Lack ergibt eine Schichtoberfläche mit hydrophoben und oleophoben Eigenschaften, die mit denen der genannten Leichtreinigungsschichten vergleichbar sind.

Über die Sol-Gel-Technologie im Allgemeinen (nicht nur im Beschichtungs-bereich) lässt sich sagen, dass aufgrund der extremen Bandbreite an Möglichkeiten mit Sol-Gel-Materialien praktisch fast alles möglich ist, aber nicht alles gleichzeitig.

Literatur

- [1] F. Auer, J. Harenburg, Ch. Roth, Mat.-wiss. U. Werkstofftech. 2001, 32, S. 767
- [2] P. Judeinstein, C. Sanchez, J. Mater. Chem. 1996, 6, 511

- [3] K.-H. Haas, Adv. Eng. Mat., 2000, 2, 571
- [4] J. D. Mackenzie, E. P. Bescher, J. Sol-Gel Sci. Tech., 1998, 13, 371
- [5] J. Livage, C. Sanchez, F. Babenbeau, in Chemistry of Advanced Materials, (Eds. L.V. Interrante, M.J. Hampden-Smith) Wiley-VCH, New York 1998, 389
- [6] B. M. Novak, Adv. Mater. 1993, 6, 422
- [7] C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science, Academic Press, San Diego, 1990
- [8] L. L. Hench, J. K. West, Chem. Rev. 1990, 90, 33
- [9] H. K. Schmidt, Chemie i. u. Z. 2001, 35, 176
- [10] H. Schmidt, in Structure and Bonding, Springer Verlag Berlin 1992, 77, 119
- [11] J. M. Thomas, in Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibres, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes (Ed. L.C. Klein), Noyes Publications, Park Ridge 1988, 2
- [12] M. Yuyama, M. Futagami, E. Niihema, J.P.P. 102187-80, DE 3129298 A1
H. Schmidt, R. Kasemann, S. Brück Wo 9221729 A1