

Sabine Greßler,
Ulrich Fiedeler*, Myrtil Simkó,
André Gzásó, Michael Nentwich

Selbstreinigende, schmutz- und wasserabweisende Beschichtungen auf Basis von Nanotechnologie

Zusammenfassung

Selbstreinigende, schmutz- und wasserabweisende Oberflächenbeschichtungen unterscheiden sich aufgrund ihrer Eigenschaften, Funktionsprinzipien und Herstellungsverfahren. Selbstreinigung nach dem „Lotus-Effect[®]“ basiert auf chemisch-physikalischen Prinzipien – derart ausgestattete Oberflächen weisen eine spezielle Oberflächenrauigkeit auf und sind stark wasserabweisend; zur Reinigung reicht im Idealfall Regen aus. „Easy-to-Clean“-Materialien haben demgegenüber eine besonders glatte Oberfläche, die daher sowohl wasser- als auch schmutzabweisend ist und deren Eigenschaften auf rein chemischer Grundlage beruhen. Obwohl sich der mechanische Reinigungsaufwand vermindern lässt, sind sie nicht selbstreinigend. Eine weitere Form der Selbstreinigung ist jene auf der Basis von Photokatalyse mittels Nano-Titandioxid. Auf derartig ausgestatteten Oberflächen entstehen unter UV-Strahlung Sauerstoffradikale, die organisches Material zersetzen, welches dann bei Regen über einen Wasserfilm abtransportiert wird. Selbstreinigende, schmutz- und wasserabweisende Oberflächen können den Reinigungsaufwand von Materialien reduzieren und so zur Entlastung der Umwelt beitragen. Ökobilanzen oder Lebenszyklus-Analysen fehlen jedoch noch. Umwelt- oder Gesundheitsgefährdungen durch nanoskalige Beschichtungen oder durch Nanopartikel, die fest in eine Beschichtungsmatrix eingebunden sind, gelten derzeit als unwahrscheinlich. Erste Untersuchungen weisen allerdings darauf hin, dass Titandioxid-Nanopartikel aus Fassadenfarben ausgewaschen werden und in die Umwelt gelangen können. Dieser Aspekt sollte im Sinne einer umfassenden Risikoabschätzung näher untersucht werden.

* Korrespondenzautor

Einleitung

Eine Oberfläche ist nicht nur die physikalische Trennfläche zwischen einem Objekt und seiner Umwelt, sondern sie erfüllt ihrerseits bereits eine Reihe von Funktionen, die beim Produktdesign oft eine entscheidende Rolle spielen. Oberflächen sollen sich gut anfühlen und möglichst lange gut aussehen, pflegeleicht sein und nicht durch Schmutz, Wasserflecken oder Fingerabdrücke entstellt werden. Die gestiegenen Anforderungen können oftmals durch traditionelle Beschichtungsmaterialien nicht mehr erfüllt werden – hier konnten in den letzten Jahren mittels jener Technologien, die der Nanotechnologie zugerechnet werden, Weiterentwicklungen erzielt werden¹. Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über die Grundlagen, die Herstellungsverfahren und die Anwendungsbereiche solcher Oberflächen gegeben sowie deren Umwelt- und Gesundheitsaspekte dargestellt werden.



Abbildung 1: Die Lotuspflanze (*Nelumbo nucifera*) (www.mystik-gedanken.ch)

Selbstreinigung I – Der „Lotus-Effect[®]“

Die Lotuspflanze (*Nelumbo nucifera*, Abb. 1) wird in Asien wegen ihrer außergewöhnlichen Reinheit verehrt. Obwohl sie in schlammigen Gewässern wächst, erscheinen ihre Blätter immer makellos sauber. Die Blätter dieser Pflanzen sind super-hydrophob (siehe Kasten), d. h. Wassertropfen perlen rückstandslos ab, und nehmen etwaige Verunreinigungen mit.

Untersuchungen der Oberfläche mittels Rasterelektronenstrahlmikroskopie (REM) zeigten, dass die Blattoberfläche nicht besonders glatt ist, wie man intuitiv vermuten würde, sondern eine spezielle Rauigkeit aufweist (Abb. 2): Systematisch angeordnete wasserabweisende Wachskristalle in Nanometergröße bilden dreidimensionale Strukturen, ähnlich kleinen Noppen, deren Größe im Nano- und Mikrometerbereich liegt. Diese Strukturen in Kombination mit den wasserabweisenden chemischen Eigenschaften der Wachse sind für die extreme Unbenetzbarkeit der Lotusblätter, Ultra- oder Superhydrophobie genannt, und für die Fähigkeit zur Selbstreinigung verantwortlich. Schmutzpartikel liegen nur auf den Spitzen der Wachskris-

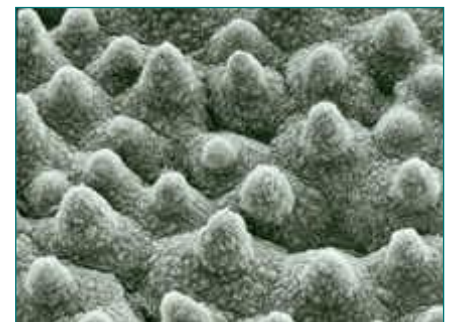


Abbildung 2: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des Blattes einer Lotusblume. Die Kombination aus Oberflächenrauigkeit und wasserabweisenden Wachskristallen sorgt für superhydrophobe Eigenschaften (www.lotus-effekt.de)

talle und haben dadurch nur eine sehr kleine Kontaktfläche zur pflanzlichen Oberfläche. Fällt Wasser auf eine solche Blattoberfläche, bildet sich auf Grund des Zusammenspiels von Oberflächenspannung und niedriger Anziehungskraft zwischen der Oberfläche und dem Wasser ein kugelförmiger Wassertropfen, der nur auf den Spitzen der Wachsstrukturen liegt. Bei der geringsten Neigung des Blattes perlt dieser sofort ab und nimmt die Schmutzpartikel mit (Abb. 3). Da auch die Anziehungskraft zwischen Schmutz und Blattoberfläche sehr gering ist, d. h. sie ist kleiner als jene zwischen Wasser und Schmutz, können sogar lipophile Verunreinigungen, wie z. B. Ruß, abgewaschen werden. Diese Form der Selbstreinigung soll in den meisten Fällen die Pflanze weniger vor Verschmutzungen schützen, sondern vielmehr vor Krankheitserregern (z. B. Pilzsporen, Bakterien). Superhydrophobie findet man aber nicht nur bei der Lotuspflanze, sondern bei ca. 300 weiteren Pflanzenarten. Auch bei Insekten, etwa bei Libellen und Schmetterlingen, findet sich diese Eigenschaft an den Oberflächen der Flügel.

Entdeckt wurde dieses Prinzip der Selbstreinigung 1973 vom Botaniker Wilhelm Barthlott und seinem Team an der Universität Bonn. Nachdem dieses einen rein physikochemischen Effekt darstellt, der nicht an ein lebendes System gebunden ist, erschien Barthlott eine technische Umsetzung denkbar. Das Interesse der Industrie war zunächst jedoch verhalten, sodass er selbst technische Oberflächen mit dieser Eigenschaft herstellte, seine Entwicklung zum Patent² anmeldete und den Markennamen „Lotus-Effect[®]“ registrieren ließ.

Das erste kommerzielle Produkt in Zusammenarbeit mit der Industrie war eine Silikonharz-Fassadenfarbe, die mittlerweile breite Verwendung findet und bei welcher Siliziumnanopartikel eine mikrostrukturierte Oberfläche aufbauen³. Weitere Produkte mit „Lotus-Effect[®]“ sind keramische Dachziegel, Architekturgläser und ein Spray für die industrielle Anwendung, der Oberflächen für eine gewisse Zeit unbenetzbar und selbstreinigend macht⁴. Fortschritte macht auch die Entwicklung von selbstreinigenden technischen Textilien. Kompositmaterialien aus

Nanopartikeln in einer Trägermatrix ermöglichen die Herstellung der für den „Lotus-Effect[®]“ notwendigen Oberflächenstruktur. Interessant sind derartige Polyestergerewebe insbesondere für Markisen, Sonnenschirme, Segel und Zelte⁵. Das Institut für Textil- und Verfahrenstechnik in Denkendorf (Deutschland), hat diese Gewebe aufgrund ihrer Fähigkeit zur Selbstreinigung mit dem Qualitätslabel „Selfcleaning inspired by nature“ ausgestattet⁶.

Herstellung

Die Herstellung von Oberflächen, die einen „Lotus-Effect[®]“ aufweisen, ist technisch anspruchsvoll und noch mit einigen Problemen behaftet. Bislang gibt es nur wenige kostengünstige Verfahren zur Strukturierung von Oberflächen in großem Maßstab. Eines dieser Beispiele ist das Aufbringen von „Lotus-Effect[®]“-Strukturen mittels Fassadenfarben. Weiters können die entsprechenden Oberflächenstrukturen bereits bei der Herstellung aus hydrophoben Polymeren geschaffen werden oder erst nachträglich durch Prägen, Ätzen bzw. durch das Aufbringen eines Pulvers aus hydrophoben Polymeren oder von Nanopartikeln (z. B. Siliziumdioxid). Ebenfalls möglich ist das nachträgliche Hydrophobieren einer zuvor mit den gewünschten Strukturen hergestellten Oberfläche⁷.

Möglichkeiten und Grenzen der Anwendung

Einer breiten Anwendung steht die Empfindlichkeit der Oberflächenstrukturen gegenüber mechanischen Belastungen entgegen. Während die Strukturen der Lotuspflanze laufend wiederhergestellt werden, verfügen technische Nachbildungen nicht über diese Fähigkeit. Aus diesem Grund gibt es bislang auch keine Bekleidungstextilien mit „Lotus-Effect[®]“ – das Waschen in der Waschmaschine würde die Oberflächenstruktur zerstören.

Zur Selbstreinigung ist weiters bewegtes Wasser, also z. B. Regen, notwendig – ein Einsatz in den meisten Innenräumen ist daher nicht sinnvoll. „Lotus-Effect[®]“-Oberflächen sind außerdem leicht matt und können

daher auf optischen Gläsern (z. B. Brillen) nicht verwendet werden. Tenside (z. B. Seife oder Spülmittel) setzen die Oberflächenspannung von Wasser herab und stören somit die Tropfenbildung. Werden selbstreinigende Oberflächen mit tensidhaltigen Reinigungsmitteln behandelt, bricht der „Lotus-Effect[®]“ zusammen und das Wasser benetzt die Oberfläche. Die Oberfläche wird dabei nicht zerstört, sondern ist nach dem Abspülen mit klarem Wasser wieder voll funktionsfähig. Allerdings macht diese Tatsache die Anwendung von „Lotus-Effect[®]“-Oberflächen auf Sanitärkeramiken (z. B. Waschbecken, Duschtassen, Badewannen etc.) wenig sinnvoll. Mehrjährige praktische Anwendungen von Fassadenfarben haben gezeigt, dass die Selbstreinigungsfähigkeit nur im beschränkten Maße erreicht wird. So verschmutzt beispielsweise der Spritzwasserbereich von Hausfassaden (Sockel) trotz „Lotus-Effect[®]“. Außerdem reicht ein schlichter Fingerabdruck aus, um den „Lotus-Effect[®]“ zum Verschwinden zu bringen, da Fett die Superhydrophobie zunichte macht⁸. Die technische Nachahmung der natürlichen Selbstreinigungsfähigkeit eines Lotusblattes stößt also noch auf Grenzen.

Schmutz- und wasserabweisende „Easy-to-Clean“-Oberflächen

Während es, wie oben erwähnt, erst wenige konkrete Anwendungen mit „Lotus-Effect[®]“ auf dem Markt gibt, sind bereits zahlreiche Produkte mit schmutz- und wasserabweisenden Eigenschaften erhältlich, die laut Herstellerangaben auf Nanotechnologie beruhen bzw. Nanopartikel enthalten. Dazu gehören etwa Sanitärkeramiken, Brillengläser oder Textilien. Oftmals wird in der Bewerbung solcher Produkte auf die Lotuspflanze Bezug genommen, selbstreinigende Eigenschaften weisen sie jedoch nicht auf. Das heißt, zur Reinigung solcher Oberflächen reicht bewegtes Wasser (Regen) alleine meistens nicht aus. Sie sind lediglich leichter zu reinigen, da Schmutz weniger gut an der Oberfläche haftet. Im Idealfall ersparen diese Oberflächenbeschichtungen die Verwendung von aggressiven Reinigungsmitteln.

Vielfach sind solche Produkte mit so genannten „Easy-to-Clean“-Oberflächen ausgestattet, die im Gegensatz zu Produkten mit „Lotus-Effect[®]“ eine glatte anstelle einer rauen Oberfläche aufweisen und nicht nur wasser-



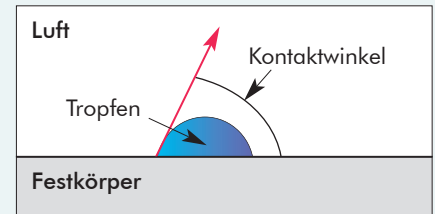
Abbildung 3:
Ein Tropfen nimmt beim Abrollen die lose auf dem Blatt aufliegenden Schmutzpartikel auf und reinigt so die Oberfläche.
(www.lotus-effekt.de)

sondern auch fettabweisend (lipophob) sind⁹. Viele häufig verwendete Materialien, wie z. B. Glas, weisen generell eine leicht raue Oberfläche auf, auch wenn sie optisch glatt erscheinen und sind wasser- und schmutzanziehend. Anders als beim „Lotus-Effect[®]“ wird die Rauigkeit bei „Easy-to-Clean“-Beschichtungen nicht noch erhöht, sondern durch das Aufbringen von hydro- und oleophoben chemischen Substanzen reduziert. Der Kontaktwinkel (siehe Kasten) zwischen Wassertropfen und Oberfläche ist jedoch kleiner als beim „Lotus-Effect[®]“ (< 140°), d. h. derart ausgestattete Materialien sind nicht superhydrophob. Während der „Lotus-Effect[®]“ sowohl auf physikalischen als auch auf chemischen Prinzipien beruht, basieren „Easy-to-Clean“-Beschichtungen rein auf chemischen Grundlagen. Eine Verwendung im Außenbereich, etwa auf Fensterglas, ist nur auf stark geneigten Flächen auf denen ausreichend Wasser auftreffen kann sinnvoll. Andernfalls können Wassertropfen punktuell trocknen und Schmutz hinterlassen. Bei einer geringen Wassermenge kann es auch passieren, dass sich die Laufbahnen der abrollenden Tropfen zeigen⁹. „Easy-to-Clean“ bedeutet nicht, dass man eine behandelte Oberfläche nie wieder reinigen muss, der Reinigungsaufwand kann aber im Vergleich zu herkömmlichen Produkten reduziert werden. Je nach Verschmutzungsgrad und Art der Verschmutzung reicht eventuell ein fester Wasserstrahl (z. B. bei Glasfronten) bzw. ist das mechanische Entfernen erleichtert.

Neuartige Produkte auf Basis der chemischen Nanotechnologie werden auch zum **Oberflächenschutz von Baustoffen** eingesetzt, etwa um Schäden durch eindringendes Wasser zu verhindern oder um Fassaden vor Schimmel, Moosen, Algen und Verschmutzungen zu schützen. Zusätzlich ermöglichen „Anti-Graffiti“-Schutzbeschichtungen das leichte Entfernen unerwünschter „Kunst“, da Sprayfarben auf solchen Oberflächen nicht anhaften. Auch Kaugummi lässt sich Dank solcher Beschichtungen leichter entfernen. Im Gegensatz zu den früher dafür verwendeten Anstrichen versiegeln neue Produkte auf Basis von Silanen nicht mehr die Oberfläche, so dass Feuchtigkeit entwei-

Hydrophobie und Hydrophilie

Je besser ein Festkörper benetzbar ist, desto stärker zerläuft ein Wassertropfen. Ursache ist das Verhältnis der Grenzflächenspannung von Flüssigkeit und Oberfläche. Die Benetzbarkeit wird physikalisch mit dem Kontaktwinkel beschrieben. Auf extrem gut benetzbaren Oberflächen zerlaufen Flüssigkeiten zu einem feinen, gleichmäßigen Film (Hydrophilie). Der Kontaktwinkel ist in diesem Fall 0°. Bildet das Wasser einen vollständig kugeligen Tropfen, der die Oberfläche nur mehr an einem Punkt berührt, dann beträgt der theoretische Kontaktwinkel 180°, der jedoch in der Natur nicht vorkommt. Wasserabweisende Materialien wie z. B. Teflon[®] erreichen einen Kontaktwinkel von max. 120° (Hydrophobie). Extrem wasserabweisende Oberflächen zeichnen sich durch Kontaktwinkel von 140° und mehr aus (Superhydrophobie) (www.nanotol.de).



chen kann¹⁰. Die Schutzwirkung solcher Beschichtungen ist meistens permanent und bleibt auch nach mehrmaligen Reinigungen erhalten. Stahl und Glas sind in der Architektur beliebte Materialien. Aufgrund ihrer lipophilen Eigenschaften kann es aber etwa durch Fingerabdrücke zu optischen Beeinträchtigungen kommen. Neuartige „Anti-Fingerprint“-Nanobeschichtungen wirken dem entgegen, da sie fettabweisend sind und die Lichtbrechung so modifizieren, dass die Abdrücke unsichtbar werden⁹.

Herstellung

Hergestellt werden können derartige transparente hydro- und oleophobe Beschichtungen mittels **Sol-Gel-Verfahren**¹¹. Vereinfacht dargestellt sind die Ausgangsmaterialien sogenannte Silane¹² mit einem Silizium-Basisatom, die durch Zumischung von bestimmten chemischen Stoffen (z. B. Fluorverbindungen) verändert werden können, um die gewünschten Eigenschaften zu erhalten. Aus diesen Silanen entstehen durch chemische Reaktionen in einer Lösung Teilchen in Nanometergröße (Kolloide). Diese Dispersion von Teilchen wird als Sol bezeichnet. Abhängig vom gewählten Sol verdampft das Lösungsmittel bei Raumtemperatur oder erst bei Erhitzung und das Sol wird zu einem zähflüssigen Gel, da sich die Teilchen aufgrund ihrer hohen Reaktivität zu einem dichten Netz

verketten. Nach dem Austrocknen entsteht eine kompakte Schicht. Das Sol-Gel-Verfahren wurde schon in den 1930er-Jahren entwickelt, wird aber seit einigen Jahren der chemischen Nanotechnologie zugerechnet. Einer der Vorreiter in diesem Bereich ist das Leibniz-Institut für neue Materialien (INM) in Saarbrücken¹³.

Aufgebracht werden kann das Sol auf verschiedensten Oberflächen mittels herkömmlicher industrieller Verfahren, wie etwa durch Tauchbeschichtung, Sprühen oder Spin-Coating. Die entstehenden Schichten sind nur wenige Nanometer dünn und durchsichtig – ein entscheidender Vorteil gegenüber anderen herkömmlichen Beschichtungsmaterialien wie etwa Teflon[®], das durch die Beimischung von Graphit dunkel gefärbt ist. Dadurch lassen sich derartige Beschichtungen auch z. B. auf Glas anwenden. Mittels Sol-Gel-Verfahren werden u. A. bereits wasserabweisende Beschichtungen von Windschutzscheiben oder Außenspiegeln im Automobilbereich hergestellt¹⁴. Bei industriellen Herstellungsverfahren wird die Beschichtung bei hohen Temperaturen in die Oberflächen eingebrannt, wodurch ihre Haltbarkeit erhöht wird. Da ein Sol auch bei Raumtemperatur zu einer festen Schicht austrocknen kann, ist auch eine nachträgliche Behandlung von Oberflächen, etwa von Fensterglas, durch KonsumentInnen oder gewerbliche Dienstleister (z. B. Reinigungsbetriebe) möglich. Im Handel werden dafür eine Reihe von Produkten in flüssiger Form oder als Spray angeboten. Diese Beschichtungen sind aber nicht dauerhaft und müssen nach einer gewissen Zeit erneuert werden. Informationen zu den genauen Inhaltsstoffen von Produkten für eine nachträgliche Oberflächenausstattung mit „Easy-to-Clean“-Eigenschaften, die im Handel oder über Online-Shops im Internet erhältlich sind, sind leider spärlich, da sich die Hersteller oft auf das Pro-

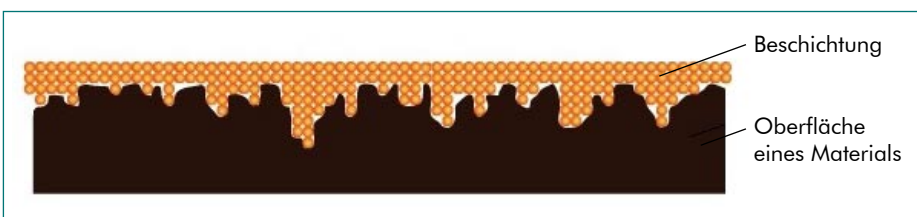


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer „Easy-to-Clean“-Oberfläche (www.nanoprotect.de, 30.4.10)

duktgeheimnis berufen. Ob es sich dabei in jedem Fall um Produkte der chemischen Nanotechnologie handelt, kann also meistens nicht nachvollzogen werden.

Im Handel werden auch **Imprägnierungsmittel** für Textilien und Leder angeboten, um diese schmutz- und wasserabweisend zu machen, die laut Herstellerangaben Nanopartikel beinhalten oder auf Nanotechnologie basieren. Oftmals werden allerdings herkömmliche oberflächenaktive Substanzen, wie Fluorkarbonharze oder Silikonöle eingesetzt, die eine nanoskalige Imprägnierungsschicht erzeugen. Gemäß dem derzeitigen Verständnis von Nanotechnologie fallen darunter wohl auch eindimensionale Nanostrukturen, allerdings erscheint ein wesentliches Kriterium der Nanotechnologie – nämlich jenes der neuen Eigenschaften des Materials – im Falle vieler Produkte nicht gegeben. Am Markt finden sich jedoch auch Imprägnierungsmittel, die laut Herstellerangaben mit Bezug zur Lotuspflanze durch Nanopartikel Oberflächenrauigkeit und Hydrophobie auf Materialien erzeugen und so einen schmutz- und wasserabweisenden Effekt herbeiführen.

Selbstreinigung II – Photokatalytisches Nano-Titandioxid (TiO₂)

Die photokatalytische Selbstreinigung¹⁵ ist wahrscheinlich die bisher im Bauwesen am weitesten verbreitete Anwendung, die der Nanotechnologie zugerechnet wird. Weltweit gibt es bereits eine große Anzahl von Gebäuden, die damit ausgestattet sind. Bereits 1967 wurden die photokatalytischen Eigenschaften von TiO₂ von Akira Fujishima, Wissenschaftler an der Universität von Tokyo, entdeckt und das Phänomen wurde als „Honda-Fujishima Effect“ bekannt. Das erste Haus mit selbstreinigenden Außenflächen war jenes von Fujishima selbst⁹.

Titandioxid verhält sich aufgrund seiner hohen Oberflächenenergie hydrophil, deshalb bildet Wasser auf einer damit beschichteten Oberfläche keine Tropfen, sondern einen geschlossenen Wasserfilm. Eine derartige Beschichtung verhält sich also genau Gegenteilig zu einer Oberfläche, deren Selbstreinigung auf dem „Lotus-Effect[®]“ basiert. Außerdem ist sie transparent und lässt sich somit auch auf Glas anwenden. TiO₂ wirkt zudem photokatalytisch, das heißt in Gegenwart von UV-Licht und Wasser entstehen Sauerstoffradikale, die wiederum organische

Substanzen, wie z. B. Fette, Öle, Ruß oder Pflanzenmaterial zersetzen können. Besonders reaktiv ist TiO₂ in seiner Nanoform. Bei der Katalyse wird es nicht selbst verbraucht, so dass die Wirkung dauerhaft anhält. Organischer Schmutz wird auf derart selbstreinigenden Oberflächen im Wasserfilm gelöst, zersetzt und die Rückstände werden beim nächsten Regenguss abtransportiert. Allerdings bedeutet das nicht, dass solche Oberflächen nie mehr gereinigt werden müssen. Der Verschmutzungsgrad wird lediglich vermindert, so dass diese weniger oft gesäubert werden müssen¹⁶. Verfahrenstechnisch sehr aufwändig ist die Beschichtung mit TiO₂ auf organischen oder Polymeroberflächen (z. B. Kunststoffe), weil diese Trägermaterialien selbst, wie jedes andere organische Material, angegriffen und oxidativ zerstört werden. Um dies zu vermeiden, müssen anorganische Barrierschichten aufgebracht und die TiO₂-Nanopartikel oberflächenbeschichtet werden, damit die verschiedenen Schichten aneinander haften¹⁷.

Photokatalytische Selbstreinigung funktioniert nur im Außenbereich, da dafür UV-Licht und die Rückstände abtransportierendes Wasser notwendig ist. Derzeit werden Möglichkeiten erforscht, die Eigenschaften von TiO₂ dahingehend zu modifizieren, dass es schon bei sichtbarem Licht photokatalytisch wird. Dies wird durch Dotierung mit Metallatomen wie z. B. Chrom, Vanadium¹⁸, Wolfram¹⁹ oder mit Kohlenstoff²⁰ erreicht. Bisherige Forschungsergebnisse konnten bereits in kommerzielle Produkte umgesetzt werden, etwa photokatalytisch aktive Innenraumfarben zum Abbau von gasförmigen Schadstoffen in der Luft, z. B. zur Verbesserung der Luftqualität in geschlossenen Büroräumen²¹. Da durch Photokatalyse auch Mikroorganismen zerstört werden können, sind in Zukunft auch antimikrobielle Beschichtungen z. B. für den klinischen Bereich denkbar und Gegenstand der Forschung.



Der ultradünne Wasserfilm, der sich durch die hydrophilen Eigenschaften des nanoskaligen Titandioxids auf Oberflächen bildet, verhindert auch das Beschlagen von Glas, da sich keine Wassertröpfchen bilden können. Dieser als „Anti-Fog“ bezeichnete Effekt ist etwa besonders vorteilhaft bei Glasflächen von Wintergärten, bei Außenspiegeln von Autos oder auch bei Badezimmerspiegeln oder Brillen.

Herstellung

Aufgebracht werden photokatalytische Beschichtungen mit Nano-TiO₂ üblicherweise durch chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition, CVD²²) gleich bei der Herstellung der Materialien. Neben Glasflächen werden auch bereits Kunststoffe (PVC), Lärmschutzplatten, Fliesen, Dachziegel oder Betonplatten mit diesen Beschichtungen versehen. Eine nachträgliche Beschichtung dieser Materialien ist derzeit allerdings noch nicht möglich. Bei Verglasungen ist darauf zu achten, dass keine Silikondichtungen verwendet werden, da deren Öle über das Glas kriechen und die hydrophile Oberflächenbeschaffenheit zerstören, wobei es zu unangenehmer Schlierenbildung kommt⁹. Neben der Beschichtung mittels CVD besteht auch die Möglichkeit zur Oberflächenfunktionalisierung durch Sol-Gel-Verfahren, etwa für Auto-Windschutzscheiben oder Außenspiegel. Diese Variante ist wesentlich günstiger für die Hersteller, da sie bei niedrigen Temperaturen abläuft, weniger zeitaufwändig ist und Energiekosten einspart²³. Im Handel erhältlich sind auch Fassadenfarben mit photokatalytisch aktiven TiO₂-Nanopartikeln, sowohl mit selbstreinigenden Eigenschaften²⁴ als auch zum Abbau von Stickoxiden und Ozon²⁵.

Abbildung 3:
Hydrophile Beschichtung (rechts) mit TiO₂ auf Floatglas
(www.wopag.uni-bayreuth.de)

Umwelt und Gesundheit

Selbstreinigende bzw. leicht zu reinigende Oberflächen können den Reinigungsaufwand reduzieren. Insbesondere bei der Gebäudereinigung können damit Arbeitskosten eingespart und die Lebensdauer eines Materials verlängert werden. Umweltentlastung wird vor allem durch verringerten Energie- und Reinigungsmiteleinsetz erwartet. Auf Grund dieser Erwartungen hat die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU) Wilhelm Barthlott 1999 mit dem renommierten Umweltpreis für seine Entdeckung des „Lotus-Effects®“ ausgezeichnet²⁶. Allerdings gibt es derzeit keine verlässlichen quantitativen Studien zu den tatsächlichen Entlastungspotenzialen. In der Regel fehlt bei der Beschreibung von Umweltvorteilen von Produkten eine Analyse und Bewertung des Ressourcen- bzw. Energieverbrauchs bei deren Herstellung. Weiters wäre auch der Verbleib und das Verhalten von Materialien nach Ablauf ihrer Lebensdauer (Abfallphase) in eine Bewertung mit einzubeziehen²⁷.

Eine Umwelt- oder Gesundheitsgefährdung durch Beschichtungen, in denen Nanopartikel fest in eine Trägermatrix eingebunden sind, wie im Falle von „Easy-to-Clean“-Beschichtungen, wird derzeit als sehr unwahrscheinlich eingeschätzt. Bislang gibt es auch keine Hinweise auf eine mögliche Umwelt- oder Gesundheitsgefährdung durch „Lotus-Effect®“-Oberflächenbeschichtungen. Eine Untersuchung zur Abriebbeständigkeit von Teststrukturen, die mit Zinkoxid-Nanopartikelschichten versehen wurden, zeigte keine signifikante Freisetzung aus dem Trägermaterial²⁸. Möglich erscheint es jedoch, dass Nanopartikel durch Verwitterung der Trägermatrix, etwa bei biologisch abbaubaren Materialien, freigesetzt werden. Dass aus Fassadenfarben geringe Mengen synthetischer TiO₂-Partikel in Größen von 20 bis 300 nm durch Verwitterungsprozesse freigesetzt und durch Regenwasserablauf in den Boden gelangen können, zeigte eine Untersuchung von Kaegi et al.²⁹. Durch die photokatalytische Aktivität von TiO₂ entstehen freie Sauerstoffradikale, die toxisch für aquatische Organismen sind, sollten derartige Nanopartikel in Gewässer gelangen³⁰. Schwellenwerte sind bislang nicht bekannt. Durch entsprechendes Design der Nanobeschichtungen und -materialien kann ein Eintrag in die Umwelt jedoch verringert oder vermieden werden³¹.

Während eine gesundheitliche Gefährdung der AnwenderInnen und KonsumentInnen durch Oberflächenbeschichtungen mit fest in eine Matrix eingebundenen Nanomaterialien nach derzeitigem Wissensstand als

sehr gering eingeschätzt wird, bedarf der Schutz der ArbeitnehmerInnen in den Unternehmen, welche die nanopartikulären Ausgangsstoffe herstellen einer erhöhten Aufmerksamkeit. Das Öko-Institut Darmstadt konstatiert in seinen Handlungsempfehlungen für die Herstellung und Verwendung von Nanomaterialien in der Lack- und Farbenbranche im Auftrag des Hessischen Ministeriums für Wirtschaft, Verkehr und Landesentwicklung signifikante Wissens- und Informationslücken hinsichtlich der Expositionsdaten sowie der human- und öko-toxikologischen Effekte und empfiehlt den Unternehmen die Orientierung am Vorsorgeprinzip. Die Vermeidung der inhalativen Exposition wird als vorrangiges Ziel definiert. Sollte dies nicht möglich sein, dann sind entsprechende effektive Schutzmaßnahmen (z. B. Filter, Absauganlagen, Atemmasken etc.) zu ergreifen. Auch ein Eintrag in die Umwelt muss so gering wie möglich gehalten werden³².

Imprägnierungsmittel in Form von Treibgas-sprays können die Gesundheit von VerbraucherInnen gefährden, wenn sie nicht sachgemäß angewendet werden. Dies ist allerdings unabhängig davon, ob sie herkömmliche oberflächenaktive Substanzen beinhalten oder laut Herstellerangaben auf Nanotechnologie beruhen. Im Jahr 2006 mussten etwa mehr als 100 Personen nach Anwendung eines sogenannten „Nano-Sprays“ zur Oberflächenbehandlung von Glas und Keramik in Badezimmern mit schweren Atemwegsproblemen in ärztliche Behandlung. Als Ursache wurden zunächst Nanopartikel vermutet. Chemische Analysen ergaben jedoch, dass die Produkte keine Nanopartikel enthielten. „Nano“ in den Produktbezeichnungen bezog sich nur auf die durch die Sprays erzeugte nanoskalige Schutzschicht. Als wahrscheinliche Ursache der gesundheitlichen Probleme wurden oberflächenaktive Substanzen (Fluorsilane) in Kombination mit anderen chemischen Bestandteilen der Sprays vermutet³³. Treibgassprays produzieren Aerosole (feinste Flüssigkeitströpfchen) in der Größe von einigen Dutzend Nanometern bis zu rund hundert Mikrometern. Die größeren Tröpfchen können beim Einatmen bereits in der Nase und in den oberen Atemwegen aufgehalten werden. Tröpfchen kleiner als 10 Mikrometer können jedoch tief in die Lunge eindringen, unter Umständen bis zu den Lungenbläschen (Alveolen), die durch das Einwirken oberflächenaktiver Substanzen aus Imprägnierungssprays kollabieren können³⁴. Ein Einatmen des Sprühnebels aus solchen Produkten ist daher auf jeden Fall zu vermeiden und die Anwendungsvorschriften sind genau zu beachten. Eine Anwendung in geschlossenen Räumen (etwa im Badezimmer)

ist keinesfalls anzuraten. Hersteller sollten bereits durch entsprechende Einstellung des Sprühsystems dafür Sorge tragen, dass keine Tröpfchen kleiner als 10 Mikrometer versprüht werden können. Generell ist die Verwendung von Imprägnierungsmitteln – ob mit „nano“ beworben oder nicht – in Form von manuellen Zerstäubern ohne Treibgas (Pumpsprays) oder in flüssiger Form (z. B. als Schaum) ratsamer³⁵.

Anmerkungen und Literaturhinweise

- ¹ Veith, M./Schubert, M., 2009, Innovativ und Smart – Funktionale Oberflächen schaffen hohen Nutzen, *Lippe Wissen & Wirtschaft*, 4, 34-35.
- ² Europäisches Patent EP 0772514, 15.2.96, Selbstreinigende Oberflächen von Gegenständen sowie Verfahren zur Herstellung derselben.
- ³ www.sto.de, 24.3.10.
- ⁴ www.degussa-household-care.com, 24.3.10.
- ⁵ www.basf.de/science_around_us, 24.3.10.
- ⁶ www.itv-denkendorf.de, 24.3.10.
- ⁷ Europäisches Patent EP 0772514 (Endnote 2). Ramaratnam, K. et al., 2008, Ultrahydrophobic Textiles Using Nanoparticles: Lotus Approach, *Journal of Engineered Fibres and Fabrics* 3(4) www.jeffjournal.org/papers/Volume3/3.4.1_Brown.pdf.
- ⁸ www.maler-kempff.de/html/thema_lotusan.html, 4.3.10.
- ⁹ Leydecker, S., 2008, *Nanomaterialien in Architektur, Innenarchitektur und Design*: Birkhäuser Verlag.
- ¹⁰ www.protectosil.com, 25.3.10.
- ¹¹ Siehe dazu NanoTrust Dossier 006, epub.oew.ac.at/ita/nanotrust-dossiers/dossier006.pdf.
- ¹² Die Bezeichnung Silane steht für eine Stoffgruppe chemischer Verbindungen, die aus einem Silizium-Grundgerüst und Wasserstoff bestehen.
- ¹³ www.inm-gmbh.de.
- ¹⁴ Aegerter, M.A., et al., 2008, Coatings made by sol-gel and chemical nanotechnology, *J Sol-Gel Sci Technol* (47), 203-236.
- ¹⁵ Photokatalytische Selbstreinigung bezeichnet die Eigenschaft von Oberflächen, die mit Nanopartikeln aus Titandioxid (TiO₂) beschichtet wurden. Titandioxid (TiO₂) ist ein Halbleiter; Licht erzeugt darin Elektron-Loch-Paare, wenn die Energie der Photonen größer als die Bandlücke E_g ist (innerer photoelektrischer Effekt). Die Elektronen oder Löcher können im Titandioxid an die Oberfläche diffundieren und erzeugen dort Radikale, die zur Zersetzung organischer Substanzen führen. Insbesondere die Löcher haben eine hohe oxidative Wirkung; aus Wasser werden OH-Radikale gebildet. Organische Substanzen werden dadurch zersetzt; Endprodukte sind in vielen Fällen CO₂ und Wasser. Die Bandlücke E_g ist bei Anatas, der

- für Photokatalyse effizientesten Form von TiO₂ 3.2 eV (bei der weniger effizienten Kristallstruktur Rutil ca. 3.0 eV). Da diese Energie einer Licht-Wellenlänge von ca. 390 nm entspricht, ist also nur ultraviolettes Licht wirksam. Die super-hydrophilen Eigenschaften der Oberflächen kommen durch Sauerstoff-Leerstellen an der TiO₂-Oberfläche zustande. An diesen Stellen werden OH-Gruppen gebunden, die zur guten Benetzung mit Wasser führen.
- 16 Fujishima, A./Zhang, X., 2006, Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches, *Comptes Rendus Chimie* 9(5-6), 750-760.
 - 17 Quilitz, M. et al., 2008, Innovative Schichtsysteme – Neue Entwicklungen der chemischen Nanotechnologie, *Journal für Oberflächentechnik* 7, 8-10.
 - 18 Anpo, M., 2000, Utilization of TiO₂ photocatalysts in green chemistry, *Pure Appl. Chem.* 72(7), 1265-1270
old.iupac.org/publications/pac/2000/7207/7207pdf/7207anpo_1265.pdf.
 - 19 Lorret, O. et al., 2009, W-doped titania nanoparticles for UV and visible-light photocatalytic reactions, *Applied Catalysis B: Environmental* 91, 39-46.
 - 20 Sakthivel, S./Kisch, H., 2003, Tageslicht-Photokatalyse durch Kohlenstoff-modifiziertes Titandioxid, *Angewandte Chemie* 115, 5057-5060.
 - 21 www.sto.de/evo/web/sto/27762_DE-Innovationen-StoClimasan_Color.htm, 10.6.10.
 - 22 Bei der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) werden mindestens zwei flüchtige Verbindungen mit einem Gasstrom in eine Reaktionskammer eingeleitet, in der sich das zu beschichtende Werkstück befindet. Bei Zufuhr von Reaktionsenergie findet auf der Oberfläche des Werkstücks eine chemische Reaktion statt. Damit die Abscheidung einer Schicht an der Oberfläche gegenüber der Bildung von festen Partikeln in der Gasphase bevorzugt wird, muss die CVD bei sehr niedrigen Drücken stattfinden.
 - 23 Aegerter, M.A. et al., 2008, Coatings made by sol-gel and chemical nanotechnology, *J Sol-Gel Sci technol* (47), 203-236.
 - 24 www.nanprom.de/fassadenfarbe.htm, 24.3.10.
 - 25 www.stophotosan-nox.de, 24.3.10.
 - 26 www.dbu.de/575.html, 10.6.10.
 - 27 Becker, H. et al., 2009, *Nanotechnik für Mensch und Umwelt – Chancen fördern und Risiken mindern*: Umweltbundesamt Dessau www.umweltbundesamt.de/uba-info-medien/mysql_medien.php?anfrage=Kennnummer&Suchwort=3765.
 - 28 Vorbau, M. et al., 2009, Method for the characterization of the abrasion induced nanoparticle release into air from surface coatings, *Aerosol Science* 40, 209-217.
 - 29 Kaegi, R. et al., 2008, Synthetic TiO₂ nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment, *Environmental Pollution* 156, 233-239.
 - 30 Battin, T.J., et al., 2009, Nanostructured TiO₂: Transport Behavior and Effects on Aquatic Microbial Communities under Environmental Conditions, *Environmental Science & Technology* 43(21), 8098-8104.
 - 31 Kölbel, M., 2008, Steckt der Teufel im Teilchen? Über die Risiken der Nanotechnologie, in: S. Leydecker (Endnote 9), 44-49.
 - 32 Hermann, A. et al., 2009, *Sichere Verwendung von Nanomaterialien in der Lack- und Farbenbranche – Ein Betriebsleitfaden*, im Auftrag von: Verkehr und Landesentwicklung Hessisches Ministerium für Wirtschaft: HA Hessen Agentur GmbH www.hessen-nanotech.de/dynasite.cfm?dsmid=5374.
 - 33 2. Sitzung der BfR-Kommission „Bewertung von Vergiftungen“, Protokoll vom 27./28.4.09. www.bfr.bund.de/cm/207/2_sitzung_der_bfr_kommission_bewertung_von_vergiftungen.pdf.
 - 34 Treibgassprays: ein Gesundheitsrisiko? Bundesamt für Gesundheit (BAG) Schweiz, 12/07. www.bag.admin.ch/themen/chemikalien/00228/04394/index.html?lang=de.
 - 35 Muntwyler, R., 2004, Nicht nur Leder, auch die Lunge wird imprägniert, *K-Tipp*, 16-17 www.ktipp.ch/downloadfile/1020525.

IMPRESSUM:

Medieninhaber: Österreichische Akademie der Wissenschaften; Juristische Person öffentlichen Rechts (BGBl 569/1921 idF BGBl I 130/2003); Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien

Herausgeber: Institut für Technikfolgen-Abschätzung (ITA); Strohgasse 45/5, A-1030 Wien; www.oeaw.ac.at/ita

Erscheinungsweise: Die NanoTrust-Dossiers erscheinen unregelmäßig und dienen der Veröffentlichung der Forschungsergebnisse des Instituts für Technikfolgen-Abschätzung im Rahmen des Projekts NanoTrust. Die Berichte werden ausschließlich über das Internetportal „epub.oeaw“ der Öffentlichkeit zur Verfügung gestellt: epub.oeaw.ac.at/ita/nanotrust-dossiers/

NanoTrust-Dossier Nr. 020 Juli 2010: epub.oeaw.ac.at/ita/nanotrust-dossiers/dossier020.pdf

ISSN: 1998-7293



Dieses Dossier steht unter der Creative Commons (Namensnennung-NichtKommerziell-KeineBearbeitung 2.0 Österreich) Lizenz: creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/at/deed.de