

Über Wirkung und Verhalten von Silikonen auf Glasoberflächen I

VON HANS-ERNST SCHWIETE, THEODOR LANGAUER UND GERD AUCHTER

(Mitteilung aus dem Institut für Gesteinshüttenkunde, Lehrstuhl für Glas und Keramik der Rhein.-Westf. Technischen Hochschule, Aachen)

(Eingegangen am 25. September 1961)

Es wird berichtet über die Versuchsbedingungen und über die ersten vorliegenden Ergebnisse einer noch nicht abgeschlossenen Arbeit über die Wirkung eines Silikonfilms auf die Innendruckfestigkeit von Flaschen und die Schlagfestigkeit von Flachgläsern sowie über die Widerstandsfähigkeit des Silikonfilms gegenüber Flußsäure.

Es wurde festgestellt, daß die Silikonisierung der Glasoberfläche die Berstdrucke, z. B. für braune Verpackungsflaschen, nach einem um etwa 10% höheren Wert hin verschiebt und die Bruchquote von Flachgläsern gegenüber Schlagbeanspruchung auf die Hälfte absinken läßt.

0,5 bis 5%ige Flußsäure zerstört den Silikonfilm innerhalb 1 bis 30 s.

1. Die Bedeutung der Silikone für die Glasindustrie

Für die Silikone gibt es heute in der glaserzeugenden und in der glasverarbeitenden Industrie drei große und verschiedenartige Anwendungsgebiete:

1. Oberflächenvergütungsmittel,
2. Schmier- und Trennmittel,
3. „Schlichte“ und „Finish“.

Bei dem vorliegenden Aufsatz richtet sich das Interesse ausschließlich auf die Möglichkeit, mit Hilfe der Silikone die Oberfläche eines Werkstoffs und damit den Werkstoff selbst in bestimmter Weise zu vergüten; ein Vorgang, der in den spezifischen Eigenschaften dieser Stoffgruppe, wie z. B. Wärmebeständigkeit, ausgezeichnete dielektrische Eigenschaften, geringe Oberflächenspannung, hohes Orientierungsvermögen auf silikatischen Oberflächen, begründet ist und auch aus ihrer chemischen Konstitution und ihrem strukturellen Aufbau abgeleitet werden kann.

Es wird hier nur ein sehr grobes Bild dieser Zusammenhänge, soweit sie zum Verständnis der weiteren Ausführungen nötig erscheinen, gegeben und im übrigen auf die neueste Spezial-Literatur verwiesen [1].

Chemisch gesehen sind Silikone Polysiloxane. Für sie charakteristisch ist die $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\dots$ -ketten- bzw. -netzbildung aus mono-(M-), di-(D-), tri-(T-) und vier-(Q-) funktionellen Vorstufen. Je nach Länge der Ketten, Zahl der Brückenbildungen zwischen ihnen und dem Grad der Vernetzung unterscheidet man folgende drei Silikongruppen:

1. Silikonöle,
2. Silikon-Elastomere (Silikon-Kautschuk),
3. Silikonharze.

Ihre Struktur im Vergleich zu der des Kieselsäureglases zeigt Bild 1 nach NOLL [2]

Die bereits erwähnten Eigenschaften der Silikone ergeben sich auch aus der Verwandtschaft zu den Silikaten, aus den an das Silizium gebundenen organischen Gruppen und aus der überaus großen Beweglichkeit der $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -Bindung, dem „Gelenk“ der Polysiloxane.

Die Konstitution gibt Anlaß zur Ausbildung äußerst dünner und hydrophober Schichten, „Filme“ genannt. Die Möglichkeiten der Verankerung dieser Filme z. B. auf einer Glasoberfläche werden besonders von W. NOLL [2] diskutiert.

Vor allem Hohlglas, speziell Behälterglas, wird heute z. B. in den USA bereits in großem Ausmaß aus zweierlei Gründen mit einer dünnen Silikonschicht versehen, nämlich zum Zwecke der Erhöhung der mechanischen Festigkeit und der Hydrophobierung der Oberfläche der Gläser.

Unter Erhöhung der mechanischen Festigkeit ist zu verstehen: eine Erhöhung der Bruchfestigkeit und eine Verminderung der Schäden durch Abrieb, der die Bruchanfälligkeit von Gläsern erhöht und außerdem

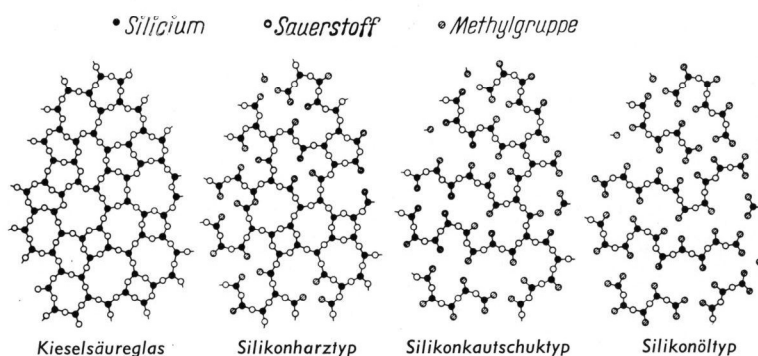


Bild 1. Ableitung von Silikontypen aus der Struktur des SiO_2 -Glases nach W. NOLL [2].

den Ausschuß infolge Unansehnlichwerdens der Gläser vermehrt.

Die Meßmethoden, deren man sich bedient, um die Wirkung solcher oberflächenvergütender Filme zu erfassen, reichen von der einfachen Notierung des Flaschenausfalls infolge Bruchs oder Beschädigung oder Abriebs innerhalb des natürlichen Flaschenwegs vom Erzcuger zum Verbraucher, über Gewichtsfallversuche, Flaschenfallversuche, Pendelschlagwerkversuche, Stabbiegefestigkeitsprüfungen, Berstdruckprüfungen bis zum Holzhammerversuch.

Einige der vielen Versuchsergebnisse, die nach verschiedenen Methoden durch verschiedene Experimentatoren, unter verschiedenen z. T. unvollständig angegebenen Versuchsbedingungen erhalten wurden, sind in Bild 2 dargestellt. Hierin bedeutet die Ordinate das Verhältnis des Flaschenausfalls in % von nichtsilikonisierten Flaschen zu silikonisierten Flaschen. Die Anzahl der untersuchten Flaschen schwankt von Methode zu Methode zwischen 60 und mehreren Tausend.

Obwohl die einzelnen Ergebnisse nicht unmittelbar miteinander verglichen werden können, ist die Tendenz

bei allen die gleiche im Sinne einer Verbesserung der mechanischen Festigkeit der untersuchten Gläser, die einer Erhöhung der „Verkaufsproduktion“ um durchschnittlich 0,5% der Gesamtproduktion gleichkommt.

Trotzdem besitzen die Ergebnisse keinen übertragbaren Aussagewert, da der Einfluß vieler möglicher Variabler auf die Ergebnisse nicht bekannt ist, wie z. B. der Chemie der Glasoberfläche, der Geometrie der Flaschenart, der Vorgeschichte der Flaschen, der Bruchursache, des Polymerisationsgrades des Silikonharzes, der Bildungsbedingungen und der Dicke des Films usw.

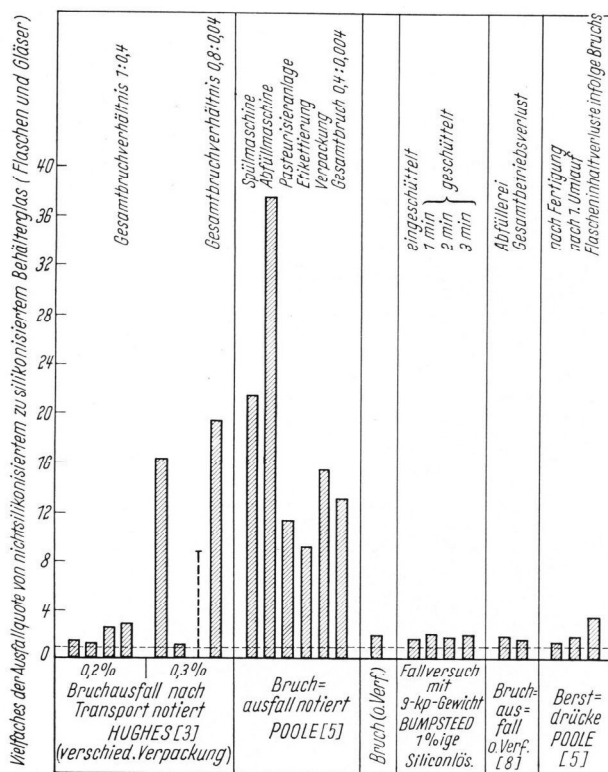


Bild 2. Verbesserung des Glaszustandes durch Silikonbehandlung, dargestellt als Quotient des Ausfalls in % vor und nach der Behandlung. (S. auch [3, 4 und 5].)

Die Hydrophobierung ist im Falle des Glases gekoppelt mit einer verminderten Reibung zweier hydrophober Glasflächen. Über den Grad der Hydrophobie und damit indirekt über das Vorhandensein solcher hydrophobierender Filme kann man Auskunft erhalten durch Messung

- des Kontaktwinkels,
- der Kondensationsneigung,
- des Durchmessers eines benetzenden Tropfens und
- des Gleitwinkels an einer Pyramide aus drei Flaschen.

Auch hier sind die Aussagen, die man der einschlägigen Literatur entnehmen kann, hinsichtlich des Verhaltens der Filme gegenüber Wasserkondensation, Tropfenbildung, Auslaugbarkeit des beschichteten Glases und der Haltbarkeit des Films weder eindeutig noch widerspruchsfrei.

Aus diesen offensichtlich unsicheren Kenntnissen über die Wirkung und das Verhalten von Silikon-Filmen auf Glasoberflächen entwickelt sich das Interesse an

weiteren Untersuchungen zu diesem Fragenkomplex, vor allem auch unter Berücksichtigung der Vorgeschichte des untersuchten Glases, bzw. der Glasoberfläche und der Konstitution der verwendeten Silikonpräparate.

Die im folgenden mitgeteilten Untersuchungsergebnisse sind einer noch nicht abgeschlossenen Arbeit entnommen, die zuverlässige Aussagen ermitteln soll, einmal über die Höhe der Festigkeitsänderungen an Hohlgläsern und an Flachgläsern, die mit Hilfe bestimmter Silikonfilme, unter definierten Bedingungen aufgebracht, zu erzielen sind, zum anderen über die chemische Widerstandsfähigkeit dieser Filme gegenüber praxisnahen Lösungsmitteln und mechanischen Belastungen.

2. Versuchsbedingungen

Für die Untersuchungen an Hohlgläsern dienten braune Verpackungsflaschen von 350 cm³ Inhalt mit Kronkorkmündung, die an einer IS-Maschine nach dem Speiserverfahren hergestellt wurden und abgesehen von der betriebsüblichen Sortierung nicht besonders ausgelesen wurden¹⁾. Die Flaschen wurden vom Band weg in Pappkartons mit Zwischenstegen verpackt, so daß eine Beschädigung während des Transports ausgeschlossen war.

Bei den Versuchsflachgläsern handelte es sich um rechteckige farblose Glasscheibchen²⁾ mit den Abmessungen 100 × 85 × 1,5 mm, die nach dem Libbey-Owens-Verfahren hergestellt wurden. Die Anlieferung dieser Versuchsgläser erfolgte in Einzelstößen zu je 100 Scheiben derart, daß die blanken Oberflächen aufeinanderlagen. Die einzelnen Plättchenstöße waren in einer Holzkiste in Holzwole weich eingepackt. Ein hydrolytischer Oberflächenangriff, der durch Feuchtigkeitsaufnahme während des Transports oder während der Lagerung vorweg nicht ausgeschlossen war, konnte nicht festgestellt werden.

2.1. Vorbehandlung

2.1.1. Hohlgläser

Die den Kartons entnommenen Flaschen wurden für die Dauer von 30 min in einen mit einer Waschlösung von 65 °C (100 ml handelsübliches Waschmittel „Lux“ auf 50 l Wasser) gefüllten Behälter gestellt. Dabei wurden die Flaschen, um unnötige Berührungen zu vermeiden, mit Gummihandschuhen an den Flaschenmündungen angefaßt und zur Füllung vorsichtig gegen den mit einer Gummiplatte bedeckten Behälterboden gedrückt.

Nach Ablauf der Waschzeit wurden die Flaschen in der gleichen Reihenfolge der Wanne entnommen, wie sie hineingestellt worden waren, in einen zweiten Blechbehälter eingesetzt, 10 min im umlaufenden Leitungswasser von 12 bis 18 °C gespült, anschließend mit destilliertem Wasser nachgespült. Dann konnten sie 10 min stehend abtropfen.

Für besondere Versuchsreihen wurde dem Waschprozeß eine Rüttelbehandlung vorgeschaltet. Hierbei wurden 19 Versuchsflaschen in eine zylindrische, an einer

¹⁾ Die Flaschen wurden von den Gerresheimer Glashüttenwerken AG., Düsseldorf-Gerresheim, in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

²⁾ Ebenfalls gedankt sei der DELOG, Gelsenkirchen, für die Herstellung und Überlassung der Versuchsgläser.

Seite offene Blechtrommel (Bild 3) der Abmessung 32 cm \varnothing und 26 cm Höhe, deren Achse einen Winkel von 36° mit der Horizontalen bildete, eingelegt und durch anschließendes Drehen (5 min) der Trommel bei einer Drehgeschwindigkeit von 1 U/s einer durch kaskadenartiges Abrutschen und Aneinanderschlagen der Flaschen bewirkten mechanischen Beanspruchung

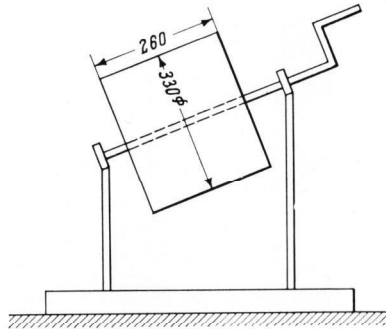


Bild 3. Rütteltrommel zur mechanischen Beanspruchung (schematische Skizze). Die Maße sind in mm angegeben.

ausgesetzt, ähnlich der in der Praxis beispielsweise bei Flaschenspülmaschinen, Waschanlagen usw.

Die Lage der Flaschen in der vollbesetzten Rütteltrommel zueinander ändert sich während des Drehens laufend. Es ist somit schwierig, ein exaktes Maß der Beanspruchung anzugeben. Wie aus Bild 4 hervorgeht, das eine der möglichen Flaschenverteilungen in der Trommel maßstäblich wiedergibt, kann mit grober An-

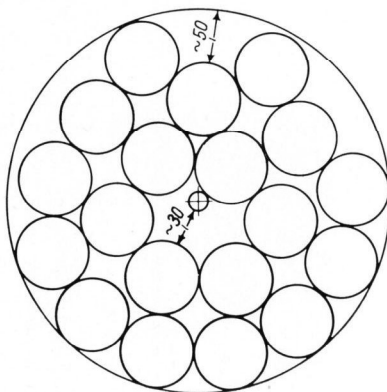


Bild 4. Maßstabsgetreue, schematische Darstellung einer möglichen Flaschenverteilung in der Rütteltrommel während der Rotation. Die Maße sind in mm angegeben.

näherung der Schluß gezogen werden, daß unter Berücksichtigung günstigster Momente die freie Fallhöhe der Einzelflasche 5 cm nicht überschreiten kann.

2.1.2. Flachgläser

Die Versuchsgläser wurden in der in Bild 5 angedeuteten Weise in Drahtkörbe gestellt und zu je 17 bis 18 Scheiben unter den gleichen Bedingungen, wie unter 2.1.1. beschrieben, gewaschen, gespült und abtrocknen gelassen.

2.2. Silikonisieren

2.2.1. Hohlgläser

Die gewaschenen, gespülten und getrockneten Flaschen (vgl. 2.1.1.) wurden unter gleicher Sorgfalt

in eine 0,5%ige Silikonölemulsion (20°C) „Bayer H“ getaucht und dabei gefüllt, 60 s darin belassen, dann

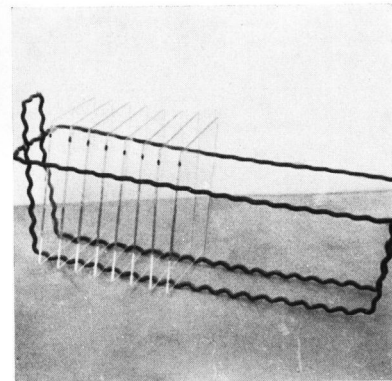


Bild 5. Transportkorb aus Wellendraht und Flachgläser.

entleert und in einem in Bild 6 gezeigten Transportrahmen aus Profileisen in die passend gekerbten Messing-

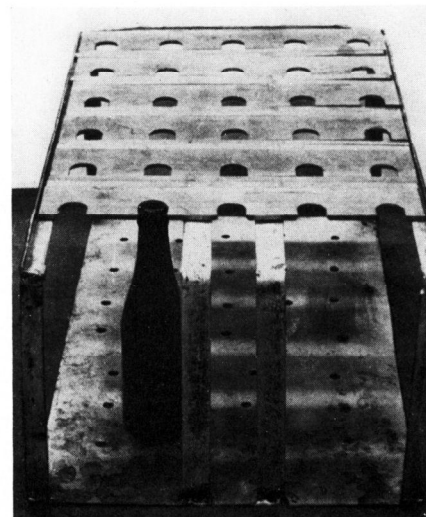


Bild 6. Transportvorrichtung für 34 Flaschen.

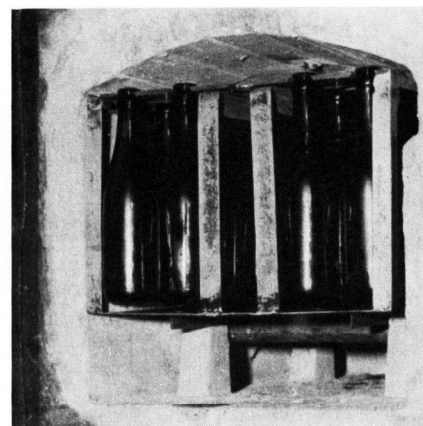


Bild 7. Ansicht der mit 34 Flaschen in Transportvorrichtung besetzten Einbrennkammer bei abgenommener Stirnwand.

querstreben mit dem Profil der Kronkorkmündung bodenfrei eingehängt.

Diese Transporteinheit, die 34 Flaschen aufnimmt, wurde in eine Einbrennkammer, die vorher elektrisch auf 310°C aufgeheizt worden war, eingeschoben (Bild 7)

und nach sofortigem Schließen des Ofenraums, währenddessen die Temperatur im Ofenraum auf 280 °C absank, 12 h ohne weitere elektrische Energiezufuhr belassen. Der durch Eintauchen in eine Silikonemulsion aufgebrauchte Silikonfilm wurde bei der in Bild 8 in

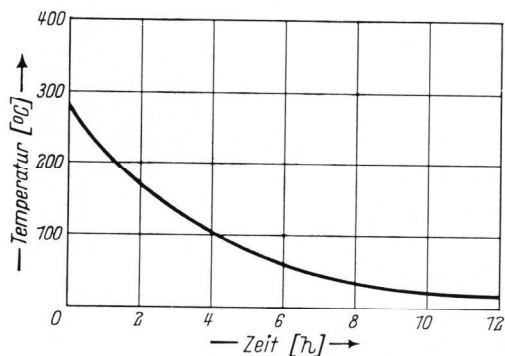


Bild 8. Temperaturänderung in der mit Flaschen beschickten und geschlossenen Einbrennkammer.

Abhängigkeit von der Zeit angegebenen Temperatur eingebrannt.

2.2.2. Flachgläser

Etwa hundert (d. s. 6 Drahtkörbe) der nach 2.1.2. vorbehandelten Gläser wurden mittels der Drahtkörbe

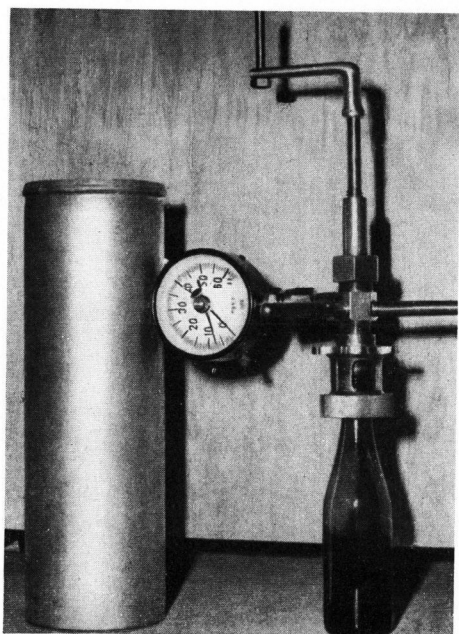


Bild 9. Prüfgerät für hydraulischen Druck nach BORCHARD.

in eine 1%ige Silikonölemulsion „Bayer H“ eingesetzt, dort je nach Versuchsreihe 1 bis 10 min belassen und dann in der wiederum auf 310 °C vorgeheizten Einbrennkammer in gleicher Weise wie die Hohlgläser thermisch behandelt.

2.3. Prüf- und Untersuchungsmethoden

2.3.1. Innendruckprüfung bei Hohlgläsern

Zur Charakterisierung der Festigkeit der Versuchsfaschen bzw. des Einflusses einer an den Flaschen vorgenommenen Behandlung, z. B. der Silikonisierung, auf

die Festigkeit der Flaschen wurde der „Berstdruck“ gewählt, das ist der kontinuierlich ansteigende Innendruck, dem eine ihm ausgesetzte Flasche nicht mehr standhalten kann. Hierzu diente das Prüfgerät nach Borchard [6], bei dem die mit Wasser gefüllte Prüfflasche frei hängt und die Anpreß- und Dichtungsvorrichtung am äußersten Flaschenmund ansetzt. Durch Ersatz des Drehrades durch einen Drehhebel, wie dies in Bild 9 ersichtlich ist, stieg der Druck stetig und reproduzierbar an (Bild 10).

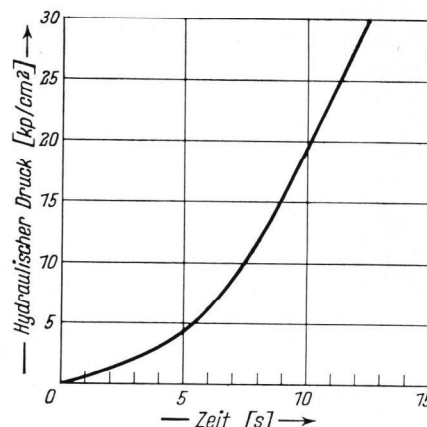


Bild 10. Anstieg des hydraulischen Drucks im Flaschenraum.

Jede zu prüfende Flasche wurde mit Wasser von 20 °C gefüllt, in das Innendruckprüfgerät eingespannt und der Berstdruck notiert. Jeweils zwei Transporteinheiten (d. s. etwa 68 Flaschen) wurden in der gleichen Weise behandelt und geprüft und stellten ein „Versuchskollektiv“ dar.

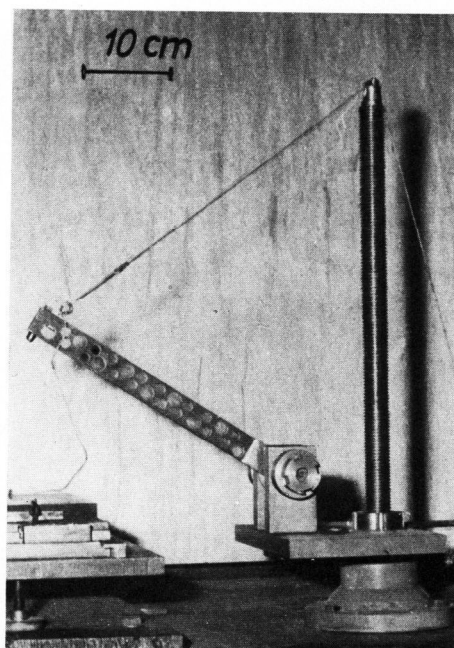


Bild 11. Pendelschlaggerät.

2.3.2. Pendelschlagprüfung für Flachgläser

Das Fehlen genormter Vorschriften zur Bestimmung der Schlag- oder Stoßfestigkeit von Gläsern führte zum Bau eines Pendelschlaggerätes (Bild 11), dessen stabile

Ausführung und möglichst reibungsfreie Lagerung des Pendelarms auch bei häufiger Verwendung stets gleiche Versuchsbedingungen garantierte. Die Stoßenergie wurde auf das Glas durch den zu einer Halbkugel geschliffenen Schlagbolzen aus gehärtetem Stahl am Ende des Pendelarms theoretisch punktförmig übertragen. Das Versuchsglas lag auf einer gehärteten Stahlplatte, die im Aufschlagpunkt mittels eines Schleifkegels, wie im Bild 12 wiedergegeben, vertieft worden war. Diese

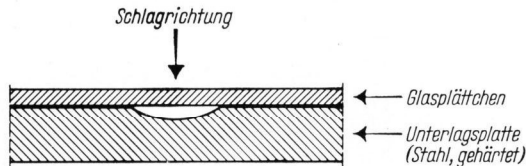


Bild 12. Vertikaler Schnitt durch die Probeauflage zum Pendelschlaggerät.

Maßnahme erwies sich als erforderlich wegen der bei Kontaktaufgabe unvermeidlichen Deformation auch des gehärteten Unterlagematerials im Aufschlagpunkt. Dadurch weicht zwar die eindeutige Druckbeanspruchung des Glases einer gemischten Druck- und Zugbeanspruchung, die aber wiederum der in der Praxis auftretenden Beanspruchung von Flachglas näherkommt.

Als Maß für die auf diese Weise ermittelte „Schlagfestigkeit“ der Versuchsgläser gilt der prozentuale Anteil an durch einen Schlag aus einem bestimmten Schlagwinkel zerstörten oder unzerstört gebliebenen Gläsern, wobei auch mit kleinsten, aber sichtbaren Sprüngen versehene Gläser als „zerstört“ gelten. Jede Glasplatte wurde nur einmal der Schlagprüfung unterworfen.

2.3.3. Widerstandsfähigkeit der Silikonschichten gegenüber Flußsäure

Zur Ermittlung der chemischen Widerstandsfähigkeit von Silikonfilmen auf Glasoberflächen wurde zur Flußsäure, dem schärfsten Angriffsmittel für silikatisches Material, gegriffen, aus der Überlegung, daß bei einem chemischen Angriff, der sich auch gegen das Silizium, dem Zentralatom der Silikone, richtet, die Schutzwirkung der organischen Radikale, die zugleich Träger der hydrophoben Eigenschaften der Silikone sind, sich am auffälligsten zeigen mußte.

Objektträger aus Libbey-Owens-Glas in den Abmessungen 100 × 15 × 0,8 mm wurden, wie unter 2.1.2. und 2.2.2. ausführlich beschrieben, gewaschen, gespült, mit einer Silikonschicht belegt und in verschiedenen konzentrierte, in Kunststoffbehältern stehende Flußsäure von 20 °C zwischen 1 und 50 s lang eingetaucht und dabei ständig um die Längsachse der Plättchen bewegt. Nach Herausnahme wurden sie sofort mit abs. Äthylalkohol aus einer Spritzflasche beiderseits dreimal kräftig abgespritzt und durch Bewegen an der Luft getrocknet, was höchstens eine Minute dauerte.

Die trockenen Versuchsgläser wurden auf einen horizontalen Objektisch gelegt und aus einer Mikrobürette aus geringster Höhe eine immer gleiche Menge dest. Wassers als Tropfen auf die Glasoberfläche in immer gleichem Abstand vom Glasrand aufgebracht. Mit Hilfe eines auf einer optischen Bank montierten Mikroskops, eines Adapters mit Winkelskala und drehbarem Fadenkreuz und einer Beleuchtungseinrichtung wurde der

Randwinkel zwischen Wassertropfen und Glasoberfläche mit einer Genauigkeit von ± 1° bestimmt, in Abhängigkeit von Flußsäure-Konzentration und Einwirkungsdauer der Flußsäure.

3. Versuchsergebnisse und Diskussion der Ergebnisse

3.1. Innendruckprüfung

Unter den in Kapitel 2.3.1. beschriebenen Bedingungen wurden verschieden behandelte (vgl. hierzu Kapitel 2.1. und 2.2.) Flaschen-Versuchskollektive auf ihre Innendruckfestigkeit hin untersucht.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungsreihen wurden mit den Mitteln der Großzahl-Methodik [7] ausgewertet, d. h. die Meßwerte jedes Kollektivs auf das Vorliegen normaler Häufigkeitsverteilungen hin grafisch untersucht und als Summen-Prozent-Geraden im Wahrscheinlichkeitsnetz im Bild 13a bis c wiedergegeben. Hieraus

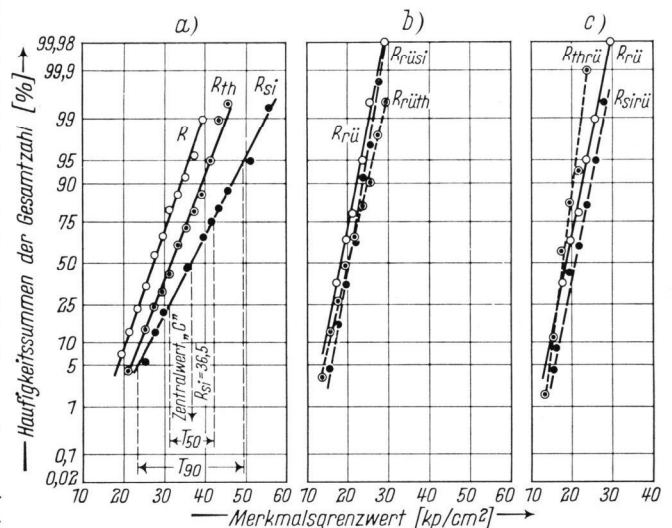


Bild 13. Häufigkeitssummenkurven der Berstdrucke aller Flaschen-Versuchskollektive im Wahrscheinlichkeitsnetz. Wegen der Bezeichnung der Kurven in den Bildern a bis c siehe Zusammenstellung im Text. Als Beispiel sind für R_{si} die Größen „C“ = Zentralwert, T50 und T90 (50% bzw. 90% Streubereich) eingezeichnet worden.

Abszisse: Oberer Grenzwert der Berstdruckklassen in kp/cm². Ordinate: Häufigkeitssumme in % der Gesamtzahl des untersuchten Kollektivs.

sind unschwer die zur vollständigen Beschreibung nötigen Kennwerte einer normalen Häufigkeitsverteilung, der Zentralwert „C“ und die „T 90“-Spanne abzulesen. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1, die auch den 90%-Streubereich und seinen relativen

Tabelle 1. Kennwerte der Berstdruck-Prüfreihen aus den Summen-Prozent-Geraden in Bild 13

Bez. d. Kollekt.	Zentralwert „C“	T90-Spanne	90%-Streubereich	150 T50/T90
R	27,0 (27,5)	18,5—36,0	17,5 ± 0,7	0,38
R _{th}	31,5 (32,5)	22,0—41,0	19,0 ± 0,7	0,40
R _{rü}	18,0 (19,5)	13,5—23,0	9,5 ± 0,3	0,43
R _{si}	36,5 (33,0)	24,0—50,5	26,5 ± 0,8	0,47
R _{rüth}	20,0 (19,5)	14,0—26,0	12,0 ± 0,5	0,42
R _{rüsi}	20,5 (19,5)	16,0—24,5	8,5 ± 0,4	0,44
R _{thrü}	17,5 (18,0)	14,5—21,0	6,5 ± 0,3	0,37
R _{sirü}	20,5 (20,0)	15,5—25,5	10,0 ± 0,4	0,42

Fehler für jedes untersuchte Kollektiv mit aufgeführt enthält, zusammengefaßt. Die eingeklammerten Zahlen hinter dem Zentralwert bedeuten das arithmetische Mittel des Kollektivs.

In Tabelle 1 geben die Indizes der Gruppenbezeichnung „R“ der Kollektive die Art der Vorbehandlung, und die Reihenfolge der Indizes die Reihenfolge der Behandlungsarten wieder.

Im einzelnen bedeutet dann die Kollektivbezeichnung „R“: ein Flaschenkollektiv ohne jede Vorbehandlung (Rohflasche, wie sie dem Anlieferungskarton entnommen worden ist).

„R_{th}“: Flaschenkollektiv, nur mit Waschlösung gewaschen und gespült, nicht in Silikonlösung getaucht, aber in der Einbrennkammer thermisch behandelt (d. h. behandelt nach 2.1.1. und 2.1.2.).

„R_{ri}“: Flaschenkollektiv, den Verpackungskartons entnommen und gerüttelt (s. auch 2.1.1.), d. h. weder gewaschen, noch silikonisiert, noch thermisch behandelt.

„R_{si}“: Flaschenkollektiv, gewaschen, gespült, silikongetaucht und thermisch behandelt zur Aushärtung des Films (vgl. 2.1.1. und 2.2.1.).

Dem Bild 13a bis c und der Tabelle 1 kann entnommen werden, daß die Kollektive, obwohl aus einer nur geringen Zahl von 68 Flaschen aufgebaut, eine durchaus normale Häufigkeitsverteilung aufweisen, wie die gute Übereinstimmung des Zentralwertes mit dem Wert für das arithmetische Mittel zeigt, wie auch insbesondere aus den Indexwerten I 50 (T 50/T 90) der letzten Spalte der Tabelle 1 hervorgeht, die nur geringfügig vom Sollwert einer normalen Häufigkeitsverteilung von 0,41 abweichen.

Damit ist gesichert, daß die z. B. den Summen-Prozent-Linien entnommenen Kennwerte „ihr“ Kollektiv eindeutig charakterisieren und zu Vergleichen der Kollektive untereinander herangezogen werden können.

Hier soll nicht jede der möglichen Vergleichsbeziehungen diskutiert, vielmehr nur versucht werden, die als wesentlich betrachteten Ergebnisse hervorzuheben und zu beleuchten.

Es fällt besonders auf, daß allein eine relativ geringgradige Wärmebehandlung der Flaschen bei 280 °C bis auf Raumtemperatur in 12 h eine Steigerung der Innendruckfestigkeit um fast 20 % gegenüber der nicht wärmebehandelten Flasche, bezogen auf den Zentralwert, bewirkt ($C_R = 27,0 - C_{R_{th}} = 31,5$). Ein Vergleich der Werte des Kollektivs R ($C_R = 27,0$) mit denen des Kollektivs R_{si} ($C_{R_{si}} = 36,5$) zeigt eine Erhöhung des Zentralwertes für Kollektiv R_{si} um über 30 % gegenüber dem des Kollektivs R, wovon knapp 20 % durch die thermische Behandlung bedingt sind, so daß sich der Einfluß der Silikonisierung auf eine etwa 10 %ige Erhöhung des Zentralwertes beläuft.

Der Vergleich der „C“-Werte von R und R_{ri} macht deutlich, wie sehr eine grobe, mechanische Beanspruchung die Berstdrucke von Flaschen herabsetzt. In dem hier gemessenen Falle nach einer Rüttelbehandlung über 5 min (vgl. 2.1.1.) sinkt der „C“-Wert von 27,0 auf 18,0, d. h. um ein Drittel des Ausgangswertes für unbeschädigte Flaschen.

Vergleicht man den Zentralwert des Kollektivs R_{ri} (18,0) mit dem Zentralwert des Kollektivs R_{si ri} (20,5), so erkennt man, daß eine einer solchen starken mechanischen Beanspruchung vorausgehende Silikonisierung unter den hier mitgeteilten Bedingungen eine zu erhöhter Bruchanfälligkeit führende Beschädigung nicht

verhindern kann. Aber auch eine Silikonbehandlung, die einer derartigen Beschädigung des Flaschenkörpers nachfolgt, ist nicht in der Lage, die Wirkung dieser Beschädigungen vollständig zu beseitigen (vgl. die Zentralwerte $R_{ri si} = 20,5$ mit $R_{ri} = 18,0$ und $R_{si} = 36,5$).

Man erkennt aber auch aus den Zentralwerten für $R_{si ri} = R_{ri si} = 20,5$, die um etwa 14 % höher liegen als der vergleichende Grundwert $R_{ri} = 18,0$, daß ein oberflächenschützender Silikonfilm offensichtlich in einem Falle einen Teil der möglichen Beschädigungen verhindern, im anderen Falle einen Teil bereits eingetretener Beschädigungen in bezug auf bruchverursachende Wirkung ausheilen kann.

Aus Tabelle 1 geht weiter hervor, daß sich die Zentralwerte und die 90 %-Streubereiche gleichsinnig ändern. Die Verringerung der Streubereiche mit abnehmenden „C“-Werten kann man unschwer mit der Annahme deuten, daß ein Großteil der auf die Innendruckfestigkeit einwirkenden Faktoren durch größere Verletzungen, wie sie den Flaschen aus der gewählten Rüttelbehandlung erwachsen, überlagert werden. Eine Verbreiterung der Streubereiche mit steigenden „C“-Werten hingegen läßt vermuten, daß mit der Beseitigung von normalerweise bruchverursachenden oder bruchauslösenden Faktoren durch z. B. Silikonisierung, andere Faktoren wirksam werden, über deren Natur aus den hier vorliegenden Untersuchungen keinerlei Aussagen gemacht werden können.

3.2. Pendelschlagprüfung

Unter den in 2.3.2. mitgeteilten Prüfbedingungen für Flachgläser wurden die in Tabelle 2 aufgeführten Ergebnisse an Gläsern erhalten, die gewaschen, gespült und silikonisiert worden waren (vgl. hierzu 2.1.2. und 2.2.2.).

Tabelle 2. Schlagfestigkeitswerte für Flachgläser mit dem Pendelschlaggerät (s. Bild 11)

Tauchzeit [min]*	Randwinkel n. Einbrand [°]	Schlagwinkel [°]	Anzahl der Gläser		
			gesamt [St.]	zerstört [St.]	zerstört [%]
0 (nicht silikon.)	0—5	7,2	104	66	64
1	88	7,2	106	31	29
10	98	7,2	106	9	8

* Getaucht in 1 %ige wäßrige Silikonölemulsion „Bayer H“.

Aus den in Tabelle 2 aufgeführten Werten geht einwandfrei hervor, daß die unter den hier gewählten Bedingungen ermittelte „Schlagfestigkeit“ von Flachgläsern durch eine Silikonschicht wesentlich verbessert werden kann, so z. B. von einer Bruchquote von 64 % bei unsilikonisierten Gläsern auf eine solche von 29 % bei einer Tauchzeit der Gläser in der Silikonemulsion von nur 1 min.

Je länger die Gläser der Silikonemulsion ausgesetzt werden, um so geringer ist die Bruchquote (8 % bei einer Tauchzeit von 10 min).

Der Erniedrigung der Bruchquote läuft eine Erhöhung des Wertes für den Randwinkel parallel (von etwa 5° über 88° gegen 98°), was auf eine zunehmende Dicke der aufgetragenen Silikonschicht mit zunehmender Tauchzeit der Gläser im Silikonbad hinweist.

3.3. Resistenz der Silikonschichten gegenüber Flußsäure

Die Ergebnisse der Versuchsreihen, die in der unter 2.3.3. beschriebenen Weise durchgeführt wurden, sind in Tabelle 3 und Bild 14 wiedergegeben:

Tabelle 3. Randwinkel zwischen Wasser und Glasoberfläche in Abhängigkeit von der Tauchzeit silikonierter Gläser in Flußsäure (s. auch Bild 14)

Tauchzeit [s]	Randwinkel [°]*					
	Reihe 1 (1a) (abgerieben) 0,5% HF		Reihe 2 (2a) (abgerieben) 1% HF		Reihe 3 (3a) (abgerieben) 5% HF	
0	102	97	102	96	103	95
1	100	92	101	89	101	8
5	97	90	99	90	6	5
10	96	90	100	90	abgebrochen	
20	96	89	60	37		
30	99	10	36	19		
40	69		abgebrochen			
50	20					

*) Die erste vertikale Spalte jeder Reihe stellt die Werte dar, wie sie an den aus der Einbrennkammer entnommenen Versuchsgläsern ermittelt werden, die jeweils zweite Zahlenreihe hingegen die Meßwerte an Gläsern, die vor dem Eintauchen in Flußsäure mit einem Leinenlappen kräftig abgerieben worden waren.

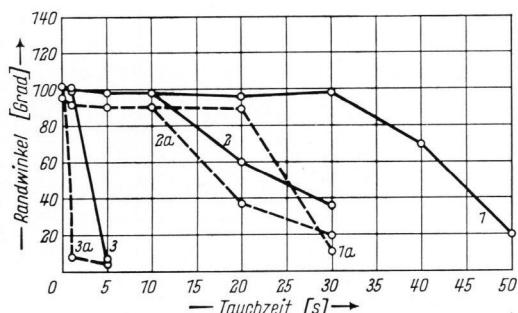


Bild 14. Abhängigkeit des Randwinkels von der Tauchzeit silikonierter Gläser in Flußsäure.

Die Zahlen an den Kurven entsprechen den Angaben in den Tabellen 3 u. 4.

Wählt man diejenige Tauchzeit als Kennwert der Widerstandsfähigkeit, nach welcher der Silikonfilm noch intakt ist, was man so lange annehmen darf, wie der Randwinkel 90° noch nicht unterschritten hat, so stellt sich der große Einfluß der Konzentration des angreifenden Agens auf die Haltbarkeit des Silikonfilms auch zahlenmäßig deutlich heraus, wie es in Tabelle 4 gezeigt ist.

Aus dem Unterschied zwischen den beiden Reihen bei jeweils gleicher Flußsäure-Konzentration (Tabelle 3

und Bild 14) geht hervor, daß man einen Teil des Silikonfilms, der sich unter den gegebenen Bedingungen auf dem Glase ausgebildet hatte, mechanisch wieder entfernen kann, ohne den hydrophoben Charakter der silikonierten Oberfläche aufzuheben. Der Verlust dieses mechanisch entfernten Teils macht sich aber in einer verkürzten Widerstandsfähigkeit gegen Flußsäure, besonders solcher geringer Konzentration, deutlich bemerkbar.

Tabelle 4. Kennwerte der Widerstandsfähigkeit von Silikonfilmen auf Glas gegenüber Flußsäure

Kennwert**)	Reihe*)					
	1 (1a) (abgerieben) 0,5% HF		2 (2a) (abgerieben) 1% HF		3 (3a) (abgerieben) 5% HF	
	30	20	10	10	1	0

*) Der Kennwert unter der in Klammern gesetzten Reihen-Nummer bezieht sich wieder wie in Tabelle 3 auf jene silikonierten Gläser, die vor dem Eintauchen in Flußsäure mit einem Leinenlappen abgerieben wurden.

***) Tauchzeit in Sekunden, nach welcher der Randwinkel noch größer als 90° ist.

Da nur ein geringer Bruchteil der dem Flußsäure-Angriff ausgesetzten Oberfläche mit der Randwinkel-messung erfaßt wird, erlaubt diese Methode keine Aussagen über die Art und den Mechanismus des Abbaus der gesamten Silikonschicht durch die angreifende Flußsäure.

4. Zusammenfassung

Die ersten Ergebnisse einer umfangreichen, noch nicht abgeschlossenen Arbeit über die Wirkung und das Verhalten von Silikonfilmen unterschiedlichen chemischen Aufbaus lassen es als gesichert erscheinen, daß mit Hilfe solcher Oberflächenfilme bestimmte Eigenschaften von Hohl- und auch Flachgläsern wesentlich verbessert werden können.

So werden die Berstdrucke z. B. von braunen Verpackungsfaschen um 10% und mehr nach höheren Werten hin verschoben.

Die Bruchquote von Flachgläsern gegenüber Schlagbeanspruchung fällt auf die Hälfte und darunter des ursprünglichen Werts ab.

Die Widerstandsfähigkeit der Silikonfilme gegenüber Flußsäure ist erwartungsgemäß schlecht. Widerstandswerte von 30 s in 0,5%iger Flußsäure lassen allerdings erwarten, daß weniger aggressiven Lösungen wesentlich länger standgehalten wird.

Der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG) Frankfurt (Main), sei an dieser Stelle gedankt für das Interesse an dieser Arbeit, für die stete Förderung und für die Mittel, die zur Durchführung der Arbeit bereitgestellt wurden.

5. Schrifttum

[1] NOLL, W.: Chemie und Technologie der Silikone. Weinheim/Bergstr.: Verl. Chemie 1960.
 [2] NOLL, W. und WEISSBACH, H.: Erzeugung und Wirkungsweisen molekularer Silikonfilme auf silikatischen Werkstoffen. Zement-Kalk-Gips. 1956, Nr. 11, S. 476—486. [Ref. Glastechn. Ber. 31 (1958) S. 71.]
 [3] HUGHES, D. A.: Early experiences in the use of silicon-treated glass ware. J. Soc. Glass Technol. 42 (1958) 214 T—225 T.
 [4] BUMPSTEED, D. T.: The application of silicon films to the surfaces of glass containers and a comparative study of their effect on mechanical strength. J. Soc. Glass Technol. 42 (1958) 204 T—210 T.
 [5] POOLE, J. P.: Surface protection of malt beverage bottles by silicones. Glass Ind. 37 (1956) Nr. 4, S. 195—200, 200, 222. [Ref. Glastechn. Ber. 31 (1958) S. 36.]
 [6] BORCHARD: Ein neues Innendruckprüfgerät für Flaschen. Glas-Email-Keramo-Techn. 3 (1952) Nr. 5, S. 161—163. [Ref. Glastechn. Ber. 25 (1952) S. 380.]
 [7] DAEVES, K. und BECKEL, A.: Großzahl-Methodik und Häufigkeitsanalyse. 2. Aufl. Weinheim/Bergstr.: Verl. Chemie 1958. [Ref. Glastechn. Ber. 32 (1959) S. 38.]
 [8] O. Verf.: Erfahrungen mit Silikonbelag auf Getränkeflaschen. Neue Verpackung 10 (1957) Nr. 3, S. 178.