

# Modifizierung textiler Oberflächen mittels Gasphasenfluorierung

Textilien wurden in den letzten Jahren verstärkt für technische Einsatzgebiete verwendet. Dadurch sind die Anforderungen an diese Materialgruppe kontinuierlich gestiegen. Sie sollen hydrophil oder auch hydrophob sein, müssen sich gut einfärben oder auch bedrucken lassen und aufgetragene Substanzen und Beschichtungen müssen haftfest auf der Materialoberfläche verankert werden können.

Für Naturfasern wie Wolle, Baumwolle oder Viskose sind diese Eigenschaften durch das Vorhandensein polarer Gruppen in der Molekülkette oft gegeben. Zunehmend werden aber gerade für die technischen Einsatzgebiete Synthesefasern auf Basis Polyester, Polyacryl oder Polyolefin verwendet. Besonders die Polyolefinfasern können auf Grund ihrer unpolaren Oberflächeneigenschaften ohne vorherige Modifizierung die oben genannten Anforderungen nicht erfüllen.

Bekannt für die Oberflächenmodifizierung und damit der Verbesserung von Benetzungsfähigkeit und Haftvermögen sind bisher Korona, Plasma oder Beflammung. Die mit diesen Verfahren erzielten Ergebnisse sind für technische Textilien jedoch oft unbefriedigend. Sie sind teuer oder werden anlagentechnisch noch nicht vollständig beherrscht (Plasma). Die Modifizierung unterliegt Alterungsprozessen (Korona, Plasma) und bei nicht fachgerechter Anwendung kann Materialschädigung eintreten.

## Die Gasphasenfluorierung

### Die Fluorierungsreaktion

Eine Alternative zu den bisherigen Vorbehandlungsverfahren ist die Gasphasenfluorierung, die für die Oberflächen-

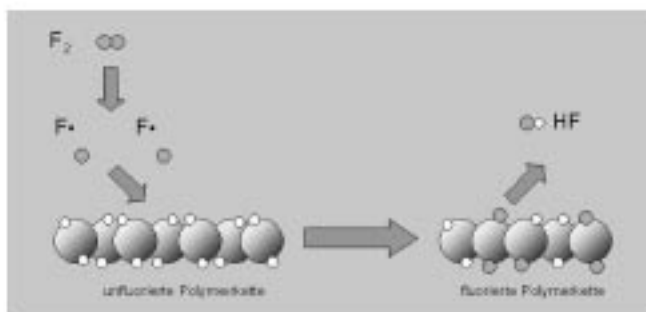


Abb 1: Substitutionsreaktion bei der Fluorierung

modifizierung von Kunststoff-Folien oder Stückgütern schon langjährig erfolgreich angewendet wird.

Im Gegensatz zu den anderen Verfahren werden hierbei Wasserstoffatome in der Polymeroberfläche durch Fluoratomgruppen substituiert. Somit werden durch diese Reaktion polare Gruppen an den äußeren Polymerketten erzeugt.

Da es sich bei den Kohlenstoff-Fluorbindungen um echte chemische Bindungen (Atombindungen/Bindungsdissoziationsenergie  $H_2C-F = 450 \text{ kJ/mol}$ ) handelt, resultiert daraus eine sehr gute Langzeitstabilität der Oberflächenmodifizierung.

### Die Anlagentechnik

Im Gegensatz zu den Plasmavorbehandlungsverfahren steht bei der Gasphasenfluorierung Anlagentechnik zur Verfügung, die ein kontinuierliches Arbeiten von Rolle zu Rolle ohne Evakuierungsprozess gestattet.

Bei der Fluorierung wird die vorzubehandelnde Warenbahn von der Abrollung in die Behandlungskammer geführt, beim Durchlaufen dieser aktiviert und anschließend wieder aufgerollt. Durch eine gezielte Absaugung wird im Kammerinneren ein geringer Unterdruck erzeugt, so dass kein Fluoridgas nach aussen dringen kann.



Abb 2: Infrarot-Anlage zur Fluorierung von Bahnware

Die Abluft der Behandlungskammer wird zum Absorber geleitet und durchströmt ein Calciumcarbonatbett ( $CaCO_3$ ). Hierbei entsteht das natürliche Mineral Flussspat ( $CaF_2$ ), das problemlos auf der Deponie entsorgt werden kann.

### Ergebnisse bei der Behandlung textiler Warenbahnen

Im Rahmen des Programmes „INNOvationskompetenz mittelständischer Unternehmen“ des Bundesministeriums für Wirtschaft wurden Untersuchungen durchgeführt (Förderkennzeichen KA 0008301 AGW 9), inwieweit das Gasphasenfluorierungsverfahren für die Oberflächenmodifizierung von Textilien geeignet ist.

\*Fluor Technik System GmbH, Lauterbach

\*\*Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen gGmbH, Fellberg

\*\*\*Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen gGmbH, Fellberg

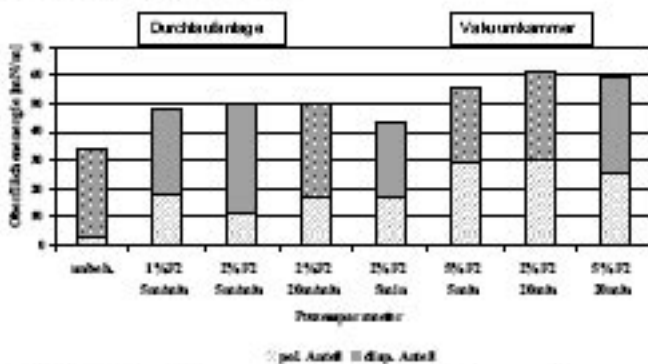
Als Basis für die Untersuchungen wurden Textilien auf Basis Polyester, Polypropylen und mit Polyethylen ummantelten Polyesterfasern ausgewählt. Für den Nachweis der Oberflächenmodifizierung wurden Analysemethoden wie ESCA, REM, Kontaktwinkel- und Tropfenstandsmessungen herangezogen. Ausserdem wurde die Beeinflussung der physiko-mechanischen Eigenschaften wie Zugfestigkeit und Dehnung untersucht. Die Veränderung des Haftvermögens wurde mittels Peeltest nachgewiesen.

### Einfluss der Prozessparameter auf die Oberflächenenergie und das Saugvermögen der Materialien

Als Prozessparameter wurde der Fluorgehalt zwischen 1 und 5% und die Fahrgeschwindigkeit zwischen 5 und 20m/min variiert. Die Oberflächenenergie der Materialien wurde durch die Messung des Kontaktwinkels von Wasser und Dijodmethan bestimmt.

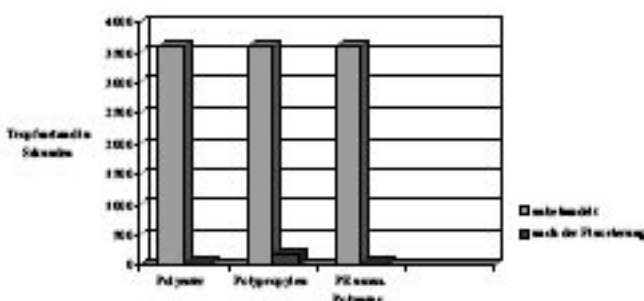
Die Berechnung des dispersen und polaren Anteiles der Oberflächenenergie wurde nach der Methode von Owens, Wendt und Kaelble vorgenommen.

Die Bestimmung der Oberflächenenergie war schwierig, da ein Grossteil der Textilien sehr offene Strukturen aufwies und dadurch der Tropfen sehr schnell in das Material eindrang und somit der Kontaktwinkel nicht erfassbar war. Der Einfluss der Prozessparameter kann deshalb nur an einem Polypropylenvlies dargestellt werden.



Grafik 1: Einfluss der Prozessparameter auf die Oberflächenenergie

Grafik 1 zeigt, dass mit Zunahme der Fluorierungsintensität der polare Anteil stärker angehoben wird. Das Saugvermögen wurde dadurch bestimmt, dass die Standzeit eines aufgetragenen Wassertropfens gemessen wurde.



Grafik 2: Einfluss der Prozessparameter auf das Saugvermögen

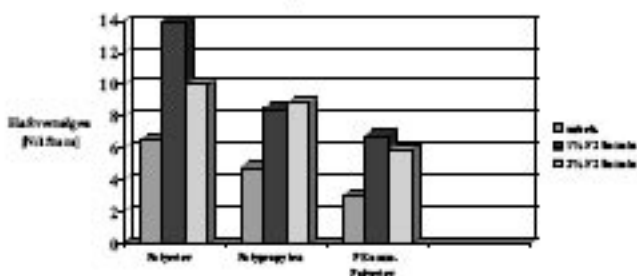
Grafik 2 zeigt, dass durch die Fluorierung das Saugvermögen erhöht wird und sich die drei Polymertypen etwas unterschiedlich verhalten.

Während bei Polyester und Polyethylen eine starke Hydrophilierung erreicht wird, ist diese beim Polypropylen geringer.

### Einfluss des Polymertyps und der Prozessparameter auf das Haftvermögen

Die Untersuchungen zur Beeinflussung des Haftvermögens durch den Prozess der Gasphasenfluorierung wurde mittels Peeltest vorgenommen.

Der Abzugswinkel betrug 90° und die Abzugsgeschwindigkeit des Klebandes 2mm/s.



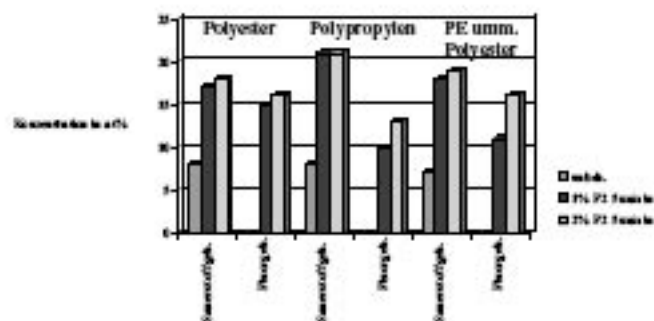
Grafik 3: Einfluss des Polymertyps und der Prozessparameter auf das Haftvermögen

Grafik 3 zeigt, dass durch die Oberflächenmodifizierung unabhängig von der Materialart, eine Erhöhung des Haftvermögens erreicht wird. Mit zunehmender Fluorierungsintensität wird bei den meisten Textilien das Haftvermögen nicht stärker angehoben bzw. bei Polyester sogar verringert.

### Einfluss der Prozessparameter und der Materialart auf Fluor- und Sauerstoffgehalt der Materialoberfläche

Zur Quantifizierung der erreichten Effekte wurde das oberflächensensitive ESCA-Verfahren herangezogen. Es wurde ermittelt, um wieviel Atomprozent sich der Sauerstoffgehalt und der Fluorgehalt in der Materialoberfläche verändern und welchen Einfluss die Prozessparameter ausüben.

Die Grafik 4 zeigt, dass der Sauerstoffgehalt, weitestgehend unabhängig von den Prozessparameter auf 15-20% ansteigt. Dagegen wird der Fluorgehalt entscheidend von den Pro-

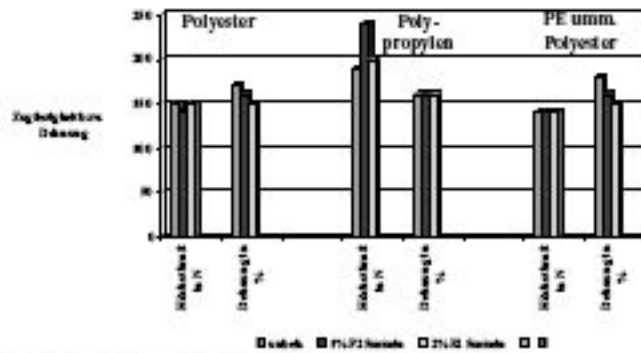


Grafik 4: Sauerstoff- und Fluorgehalt der modifizierten Oberfläche

zessparametern und dem Polymertyp bestimmt. Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf die obersten Moleküllagen (ca. 10nm). Gemessen an der Gesamtmatrix ist die Fluorkonzentration im Material sehr gering.

## Untersuchungen zu den physikalischen Faser-eigenschaften

Die Faseränderung wurde durch Bestimmung von Reißkraft und Dehnung vor und nach dem Fluorierungsprozess charakterisiert.



Grafik 5: Einfluss auf die physikalischen Fasereigenschaften

Die Grafik 5 zeigt, dass die Reißkraft und die Dehnung durch den Fluorierungsprozess nur unbedeutend beeinflusst werden.

## Langzeitstabilität der Oberflächenmodifizierung

Die Beständigkeit der Oberflächenmodifizierung wurde nach einer halbjährigen Lagerung durch ESCA (Bestimmung von Fluor- und Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche)