

Abschlussbericht

**„Ressourceneffiziente und umweltentlastende Hydrophob-
und Oleophob-Ausrüstung von Textilien mittels
Plasmatechnik als Alternative zu nasschemischen
Fluorkohlenstoffimprägnierungen“**

gefördert unter dem Aktenzeichen 30276/31 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Laufzeit: 01.08.2012 – 31.01.2016

Durchgeführt von: PLASMA ELECTRONIC GmbH
Otto-Lilienthal-Straße 2
79395 Neuenburg

Autoren: Dr. Armin Mohr
Dr. Jürgen Geng

Neuenburg im Januar 2016

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	30276-31	Referat	Fördersumme	284.741 €
----	-----------------	---------	-------------	------------------

Antragstitel **Ressourceneffiziente und umweltentlastende Hydrophob- und Oleophob-Ausrüstung von Textilien mittels Plasmatechnik als Alternative zu nasschemischen Fluorkohlenstoffimprägnierungen**

Stichworte

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
36 Monate	01.08.2012		
Zwischenberichte	30.06.2013	30.06.2014	

Bewilligungsempfänger	Plasma Electronic GmbH Otto-Lilienthal-Straße 2 79395 Neuenburg	Tel	07631/7017-21
		Fax	07631/7013-20
		Projektleitung Dr. Jürgen Geng	
		Bearbeiter	

Kooperationspartner Universität Stuttgart
Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik und Plasmatechnologie
Nobelstr. 12
70569 Stuttgart

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Ziel des Projektes war es, eine plasmagestützte Technologie und Anlagentechnik zu etablieren, die die ressourceneffiziente und umweltentlastende Ausrüstung von Textilien mit hydro- und oleophoben Funktionen im größeren Maßstab ermöglicht. Im Vordergrund stand dabei, die Plasmaverfahren als energie- und rohstoffeinsparende Alternative zu nasschemischen Verfahren zu etablieren. Besonderes Augenmerk lag auf der Waschbeständigkeit der Schichten, der Umweltverträglichkeit der eingesetzten Substanzen und der Emissionen sowie der Skalierbarkeit der Beschichtungsverfahren auf große industrietaugliche Anlagen. Entscheidend war somit die Optimierung der Ökobilanz (Energie- und Chemikalieneinsatz, Abfallmengen) sowie die Kosteneffizienz dieser Prozesse im Vergleich zu herkömmlichen, nasschemischen Beschichtungsverfahren.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Während der Projektlaufzeit wurden schwerpunktmäßig folgende Arbeiten durchgeführt:

- Herstellung von Hydro- und Oleophob-Ausrüstungen auf Textilien mittels Plasmatechnik
- Untersuchung der Schichtqualitäten, die mit unterschiedlichen Precursoren und unterschiedlichen plasmagestützten Verfahren erreicht werden können
- Darstellung der Schichten aus kostengünstigen Precursoren mit geringem (Umwelt-) Gefährdungspotential
- Untersuchung und Optimierung der Waschpermanenz
- Optimierung der zur Erzeugung von Fluorkohlenstoffpolymerbeschichtungen aus der Gasphase benötigten Prozesstechnik zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit der Plasmatechnik

Ergebnisse und Diskussion

Zu Projektbeginn wurden geeignete Textilien für das Versuchsprogramm ausgewählt und Beschichtungsversuche durchgeführt. Hierzu wurden vorhandene Plasmabeschichtungsanlagen der Partner genutzt und teilweise speziell umgerüstet. Es konnten erfolgreich wenige Nanometer starke hydrophobe und oleophobe Schichten auf kleineren Flachsubstraten mit einer Oberflächenspannung von unter 11 mN/m abgeschieden werden. Um neben gas- auch dampfförmige Precursoren verwenden zu können, wurde im ersten Schritt eine bestehende PEALD-Anlage von PE umgebaut und für die darauffolgende Skalierung des Prozesses auf Basis einer vorhandenen Anlage eine neue RF-Plasma-Anlage entwickelt und eine geeignete neue Prozessführung erarbeitet. Insbesondere im Fall der dampfförmigen Precursoren konnten geringe Emissionswerte erreicht werden. Hierzu trugen die Wahl des geeigneten Beschichtungsprinzips zur Reduzierung der Abgasmengen bei, außerdem die Aufspaltung und Behandlung des Abgases in einem Gaswäscher sowie die Erhöhung der Permeabilitätsdichtigkeit der Systeme.

Zur Erforschung geeigneter gasförmiger Precursoren besonders zur Hydro- und Oleophob-Ausrüstung der Textilien wurden am IGVP verschiedene Gase getestet. Ferner wurden die Beschichtungsparameter variiert und die Beschichtungsergebnisse analysiert. Es konnten sowohl Gase als auch Verfahrensparameter ermittelt werden, mit denen homogene Schichten erzeugt werden können.

Die beschichteten Muster wurden Waschtests unterzogen und die Oberflächen anschließend erneut bewertet. Es zeigte sich, dass der intensive Kontakt des Textils mit Wasser offensichtlich zu einer reversiblen Minderung der wasserabweisenden Wirkung der Beschichtung führt. Es konnten Schichten ermittelt werden, die eine gute Wasserabweisung und von allen Ausrüstungen die größte Waschpermanenz aufweisen. Durch eine anschließende Wärmebehandlung (Tempern) ließ sich die Funktionsminderung wieder vollständig rückgängig machen.

Es wurden auch Waschprozesse durchgeführt, mit denen gewerbliche Waschzyklen simuliert und der Einsatz verschiedener Waschmittel getestet werden können. Hierbei nahm die Wasserabweisung mit zunehmendem pH-Wert ab. Die hydrophobe Eigenschaft der Oberfläche blieb dem Test zufolge selbst bei höherem pH-Wert nach 15 - 30 gewerblichen Waschungen, abhängig von der eingesetzten Waschflotte, in verminderter Form bestehen. Die Ölabweisung aller Beschichtungen entsprach in den besten Fällen der Benotung 1 gemäß AATCC 118. Damit wurden die Werte alternativer erhältlicher kommerzieller Ausrüstungen auf Basis von Kohlenwasserstoffen übertroffen.

Die Aufskalierung mittels geeigneter Modifikationen der Anlagentechnik erfolgte, sodass auch größer flächige Textilien beschichtet werden können.

Die Ökobilanzierung zeigt, dass im Vergleich zu nasschemischen Verfahren Chemikalien mit geringerem Umweltgefährdungspotential eingesetzt werden und vor allem geringere Mengen an Chemikalien sowie ein geringerer Chemikalieneintrag in die Umwelt zu erzielen sind.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Auf der 14th International Conference on Plasma Surface Engineering in Garmisch-Partenkirchen wurden die vorläufigen Projektergebnisse einem breiten Fachpublikum präsentiert. Auszugsweise wurden die Ergebnisse auch im Vortrag „Plasmaverfahren zur Textilausrüstung“ bei der Fachtagung „Beschichtung von technischen Textilien“ des SKZ vorgestellt.

Im Rahmen der Projektlaufzeit wurden die Ergebnisse außerdem interessierten Anwendern und potentiellen Kunden vorgestellt. Es liegen bereits konkrete Kundenanfragen vor.

Fazit

Die Ergebnisse sind insgesamt positiv. Die wesentlichen Projektziele der erfolgreichen hydrophoben und oleophoben Beschichtung von Textilien basierend auf dampfförmigen und gasförmigen Precursoren und der hocheffizienten Umsetzung der Precursoren konnten erfolgreich umgesetzt werden. Die Eignung des PECVD-Verfahrens zur Beschichtung mit gasförmigen Precursoren hinsichtlich der Aufskalierung für größer flächige Textilien mittels geeigneten Anpassungen der Anlagentechnik konnte ebenfalls nachgewiesen werden. Eine Optimierung der Ökobilanz, vor allem hinsichtlich des Chemikalieneinsatzes wurde erreicht. Als Nachteil erweisen sich allerdings die gegenüber den etablierten Verfahren deutlich höheren Kosten, die vor allem dem relativ hohen Investitionsanteil geschuldet sind.

PLASMA ELECTRONIC liegen konkrete Kundenanfragen vor, sodass auch nach Projektabschluss an der Weiterentwicklung der Verfahren für die Vermarktung gearbeitet werden wird und somit ein Beitrag

zur Umweltentlastung zu erwarten ist, indem zukünftig nasschemische Verfahren durch die Plasma-basierte Beschichtung ersetzt werden können.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	6
Tabellenverzeichnis.....	8
Abkürzungen.....	9
1. Zusammenfassung.....	10
2. Einleitung/Motivation.....	11
3. Entwicklungsarbeiten und erreichte Ergebnisse.....	13
3.1 Projektablauf.....	13
3.2 Projektergebnisse.....	14
3.2.1 Arbeiten von PLASMA ELECTRONIC.....	14
3.2.2 Arbeiten des IGVP.....	32
3.2.3 Umweltbilanzierung.....	52
3.3 Öffentlichkeitsarbeit.....	59
4. Fazit/Ausblick.....	60
Literaturverzeichnis.....	61

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schichtdickenmessung an einer nur etwa 20 nm dicken Fluorkohlenstoffschicht	15
Abbildung 2:	Kontaktwinkelmessung (hydro- und oleophob)	15
Abbildung 3:	Vergleichende Kontaktwinkelmessung am unbeschichteten (links, 0 °) und beschichteten (rechts, > 150 °) Textil	16
Abbildung 4:	Software mit Druckverlauf im modifizierten PEMLD-Prozess.....	16
Abbildung 5:	Modifizierte PEALD – Prozesskammer (oben links), Verdampfeinheit (oben rechts) und gepulstes Remote-Plasma (unten) für PEMLD	17
Abbildung 6:	Verdampfeinheit der 3D-PEALD.....	18
Abbildung 7:	Modifizierte Matchbox (Impedanzanpassungsnetzwerk) für RF-ICP-Kopplung.....	18
Abbildung 8:	Versuchsbeschreibung (Position der Glassubstrate)	19
Abbildung 9:	Analyse der Beschichtungsergebnisse (Beispiel).....	20
Abbildung 10:	Vergleichstabelle nach AATTC 22 (aus [17])	20
Abbildung 11:	Konzept einer Pumpstandsmodifikation und Einbaulage des Mikrowellen-Abgasbrenner	22
Abbildung 12:	Absorberschema und Systemspezifikationen des Abgaswäschers für eine industrielle Perfluor-PEMLD-Anlage	23
Abbildung 13:	Permeationsvergleich für verschiedene Dichtmaterialien der Precursor-Zuführung... ..	24
Abbildung 14:	Benetzung eines Textils nach Behandlung „f“	25
Abbildung 15:	Einfluss der Kammerposition auf die Beschichtungsergebnisse: Parameter der durchgeführten Tests auf beschichteten Glasplättchen	26
Abbildung 16:	Wasserkontaktwinkelmessung an Beschichtungsmuster: Schichten nicht stabil	26
Abbildung 17:	PORTA-Anlage mit speziellen HF-Elektroden	27
Abbildung 18:	C _x F _y -Plasma in PORTA-Anlage	27
Abbildung 19:	Optimierter C ₃ F ₆ -Prozess in PORTA-Anlage.....	28
Abbildung 20:	Wasser- (links) und Diiodmethan- (rechts) – Benetzung der optimierten C ₃ F ₆ -Schicht	28
Abbildung 21:	Leistungsabhängigkeit der Abscheiderate von Trifluormethan	34
Abbildung 22:	Wasserberieselung an plasmaausgerüsteten Textilien gemäß AATCC 22. Das Ausgangstextil durchnetzt sofort (entspricht 0).	34
Abbildung 23:	Laborwaschtests zur Bewertung der Ausrüstungsstabilität	35
Abbildung 24:	Kontaktwinkelmessungen an wärmebehandelten gewaschener Textilien	36

Abbildung 25:	Einfluss unterschiedlicher von an kommerzielle Verfahren angelehnten Waschtests auf den Wasserkontaktwinkel	37
Abbildung 26:	Vergleich zweier Plasmaausrüstungen mit einer kommerziellen nasschemischen Ausrüstung auf Meditec C von Lauffenmühle.....	38
Abbildung 27:	Zwei Aufbauten für optimale Zündung und Homogenität. Links: Ringelektrode mit Hohlkathoden-artigen Gegenelektroden; rechts: planare Elektrodenkonfiguration.....	39
Abbildung 28:	Erreichte Schichtdicken im Hohlkathoden-artigen sowie im planaren Aufbau in Abhängigkeit von der Nachvernetzungsdauer.....	40
Abbildung 29:	Berieselungstest von Perfluoromethyldecalin-Beschichtungen. Die Plasmaleistung hat ebenso wie die Regenerationstemperatur einen deutlichen Einfluss auf die erzielten Spraynoten.....	41
Abbildung 30:	Berieselungstests vor und nach dem Waschen sowie nach Regenerieren der Beschichtung im Trockenschrank bei 200 °C.....	42
Abbildung 31:	Ergebnisse der Berieselungstests (Spraynote) mit weiteren perfluorierten und fluorfreien Verbindungen	43
Abbildung 32:	Konstruktionszeichnung der Vakuumkammer (1 m ³) mit Flanschen und Anschlüssen	44
Abbildung 33:	Kammer im von Rovak gelieferten Zustand.	45
Abbildung 34:	Gaszufuhr im Detail.	45
Abbildung 35:	links: Gasabsaugung des Prozessgases während des Prozesses, rechts: Absaugung zur Schnelleвакуierung der Kammer.....	45
Abbildung 36:	Kammer mit Plasmakomponenten.....	46
Abbildung 37:	RI-Fließbild der Anlage.	46
Abbildung 38:	Vollständige Auslegung mit Beschichtungseinheit.	47
Abbildung 39:	Vorgehen bei der Übertragung vom Batch- zum Kammerprozess.....	47
Abbildung 40:	Schichtdickenanalysen zur Elektrodenanordnung.....	48
Abbildung 41:	Positionierung der Wafer im Rotationsexperiment.	48
Abbildung 42:	Schichtdickenverteilung bei rotierendem Substrat.	49
Abbildung 43:	Waferpositionen während der Sprühversuche.	49
Abbildung 44:	Variation des Einsprühzeitpunktes, Auswirkung auf das Schichtdickenergebnis.	50
Abbildung 45:	Auswirkung von Aktivierung und Nachvernetzung auf das Schichtdickenergebnis. ...	51
Abbildung 46:	Bilanzierung Dr. Ott, Jena.....	53
Abbildung 47:	Abbildung aus M.A.A. Rani et al.: "The potential of methylsiloxanes as solvents for synthetic chemistry applications", Green Chem., 2014, 16, 1282 [16].	54

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Kontaktwinkelmessung an PECVD-beschichtetem Textil	25
Tabelle 2:	Chemische Zusammensetzung des Ausgangstextils	32
Tabelle 3:	Standard-Abscheidebedingungen der Reingase sowie resultierende Schichtdicken .	33
Tabelle 4:	Untersuchungsparameter der Sprühversuche.....	39
Tabelle 5:	Vergleich der Umwelteffekte der Plasmaverfahren mit den traditionellen Verfahren ..	57
Tabelle 6:	Vergleich der Umwelteffekte der Plasmaverfahren mit den traditionellen Verfahren ..	58

Abkürzungen

EHS	Environment, Health, Safety (Umweltschutz, Gesundheitsschutz, Arbeitssicherheit)
FTOH	Fluortelomeralkohol
HMDSO	Hexamethyldisiloxan
PEALD	Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition (plasmaverstärkte Atomlagenabscheidung)
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung)
PEMLD	Plasma Enhanced Molecular Layer Deposition (plasmaunterstützte Molekularlagenabscheidung)
PFC	Perflourcarbone
PFOA	Perfluoroctansäure
RF	Radio Frequency (Hochfrequenz)
VE	vollentsalzt
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)

1. Zusammenfassung

Innerhalb des vorliegenden Projektes wurden unterschiedliche Plasma-basierte Verfahren zur Beschichtung der Textilien mit hydrophoben und oleophoben Schichten untersucht. Dabei wurden unterschiedliche Anlagen für gas-, dampf- und aerosolförmige Precursoren entwickelt, geeignete Prozessführungen ermittelt und die Eigenschaften der beschichteten Textilmuster bestimmt. Die Anlagentechnik wurde modifiziert, um auch größer flächige Textilien beschichten zu können. Dabei wurden auch die Waschpermanenz und der Einfluss einer Wärmebehandlung auf die Oberflächeneigenschaften untersucht.

Es konnte gezeigt werden, dass mit geeigneten Prozessführungen und Precursoren Beschichtungen mit hydrophoben und oleophoben Eigenschaften erzielt werden konnten. Die wasserabweisenden Eigenschaften waren nach dem Waschen zwar geringer, durch eine geeignete Wärmebehandlung konnten diese Effekte jedoch revidiert werden, sodass eine gute Waschpermanenz erzielt werden konnte.

Für die Aufskalierung der Anlagentechnik, um auch größer flächige Textilien beschichten zu können, wurden Modifikationen an den Anlagen und der Prozessführung durchgeführt. Im Mittelpunkt standen die Homogenität der elektrischen Feldverteilung und die Verfügbarkeit von Monomer über die gesamte Fläche, um homogene Schichteigenschaften über größere Flächen zu erzielen.

Die Betrachtung der Umweltaspekte zeigte, dass mit den Plasma-basierten Beschichtungsverfahren wie erwartet eine hohe Effizienz der eingesetzten Chemikalien erzielt werden kann. Durch die Anpassung der Anlagentechnik, die Aufspaltung des Abgases in einem Hochleistungs-Mikrowellenplasma und den Einsatz eines Gaswäschers konnten die freigesetzten Abgasmengen effizient minimiert werden. Besonders beim PEMLD-Prozess war es durch den „layer-by-layer“-Charakter der Abscheidung möglich, eine sehr hohe Ausbeute der Precursoren zu erzielen. Allerdings ist eine Aufskalierung zu industriell und wirtschaftlich verwertbarem Maßstab im letzteren Falle (noch) nicht gelungen.

Die durchgeführte Wirtschaftlichkeitsberechnung für das PECVD-Verfahren zeigte, dass die Plasma-basierte Beschichtung durchaus wettbewerbsfähige Prozesskosten ermöglicht. Somit wird die Vermarktung für unterschiedliche Anwendungen von PLASMA ELECTRONIC weiterverfolgt.

Das Vorhaben wurde von der Firma PLASMA ELECTRONIC GmbH in Zusammenarbeit mit dem Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik und Plasmatechnologie (IGVP, ehemals Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik IGVT) der Universität Stuttgart durchgeführt. Es wurde unter dem Aktenzeichen 30276-31 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) gefördert.

2. Einleitung/Motivation

Die Ausrüstung textiler Oberflächen mit wasser- und ölabweisenden Eigenschaften ist in den Bereichen Sport-, Outdoor- oder Berufsbekleidung für den Regenschutz bzw. die Schmutzabweisung gewünscht, bei persönlicher Schutzausrüstung (PSA) und medizinischer Bekleidung (OP-Textilien) wegen der erforderlichen Schutz- und Barrierewirkung notwendig. Zumeist geschieht dies mit (Per)Fluorkohlenstoffpolymeren auf nasschemischem Wege [1-3].

In Deutschland werden zur Ausrüstung von Textilien insgesamt ca. 1000 t/a an Fluorkohlenstoffharz-Formulierungen verwendet. Zum Erzielen einer gleichzeitigen Hydro- und Oleophobierung kann auf fluorierte Wirkstoffe nicht verzichtet werden. Kommerziell erhältliche Perfluorkohlenstoffharze wie Fluortelomeralkohol (FTOH) werden hieraus über Telomerisation erzeugt [4]. Dabei kann PFOA (Perfluorooctansäure) als Verunreinigung entstehen, wodurch sowohl beim Hersteller als auch beim Verwender von Perfluorkohlenstoffharzen eine Gefahr der Emission von PFOA gegeben ist [2, 5, 6, 7].

Perfluorooctansäure wird als problematisch eingestuft, da sie sowohl persistent als auch bioakkumulativ ist und zudem kaum aus dem menschlichen Körper ausgeschieden wird. Jüngste Studien (Versuche an Nagetieren und epidemiologische Studien über Fabrikarbeiter) scheinen zudem auf toxische Wirkungen und möglicherweise krebserregende Eigenschaften hinzuweisen [8]. Die in Deutschland in Abwässer eingetragenen Mengen liegen bei ca. 20 g PFOA/a [9]. Eine Sensibilisierung für dieses Thema findet auch in einer breiten Öffentlichkeit statt [10]. Dabei wird ein Einfluss der Perfluorooctansäure auf Schilddrüsenkrebserkrankungen diskutiert.

An Monomer (Fluortelomeralkohol) gelangen aus textilen Restflotten in Deutschland ca. 5 kg/a ins Abwasser. Auf den Textilien verbleiben lediglich etwa 0,2 - 0,5 % der Einsatzmenge Perfluorkohlenstoffharz [4]. Die Restmenge muss aufgefangen werden. Bei FTOH tritt eine teilweise Wandlung in PFOA mit potenziell schädigender Wirkung auf [11]. Diese Gefahren erfordern strenge und kostenintensive Kontrollen der Abwässer ausrüstender Betriebe. Es sei hier auf die Verseuchung der Möhne und Ruhr mit Fluortensiden mit Folgen für Fische und Trinkwasser verwiesen [12].

Viele derartig ausgerüstete Textilien aus diesen Bereichen sind in gewerblichen Wäschereien wieder aufbereitbar und werden im Mehrwegsystem eingesetzt. Bei diesen wird jedoch direkt nach dem Waschprozess ein zum Teil erheblicher Effektverlust festgestellt.

Waschmittel bestehen hauptsächlich aus Tensiden. Diesen sind zudem Builder- und Co-Buildersysteme (Silikate, Citrate oder Phosphate) zur Wasserenthärtung zugesetzt. Außerdem finden Enzyme, Vergrauungsinhibitoren, Schaumregulatoren und Duftstoffe Einsatz. Zusätzlich können Bleichmittel, Bleichaktivatoren sowie optische Aufheller enthalten sein. Waschkalkalien

erhöhen den pH-Wert der Waschlauge, wodurch Faserquellung und Fettabbau begünstigt werden [13]. Die Quellung der Faser macht diese jedoch auch empfindlicher gegen oberflächliche Abrasion. Die Effektminderung beruht insgesamt aber nicht nur auf mechanischem Abtrag der Ausrüstungsschicht während des Waschprozesses, sondern hauptsächlich auf der An- und Einlagerung von Tensiden und damit einer Maskierung der Perfluorkohlenstoffschicht sowie der Umorientierung der perfluorierten Seitenketten (Verlust der CF_3 -Oberfläche) [14]. Durch eine an die Reinigung anschließende Hitzebehandlung wird die erneute Ausrichtung der Seitenketten von der Textiloberfläche weggefördert (Regeneration der CF_3 -Oberfläche) [15]. Die Funktionsminderung aufgrund eingelagerter Tenside kann jedoch bis jetzt nicht wieder rückgängig gemacht werden. Der mechanische Abtrag kann nur über eine Refunktionalisierung der Oberfläche ausgeglichen werden.

Bei derzeitigen Textilausrüstungen ist meist eine Waschpermanenz von ca. 10 - 30 Zyklen gegeben. Eine Erhöhung der Waschstabilität und Verminderung der Tensideinlagerung könnte dazu beitragen, dass Nachimprägnierungsmaßnahmen seltener durchgeführt werden müssen.

Ansatzpunkte dieses Vorhabens, um in diesem Bereich eine Umweltentlastung zu erzielen, lagen dabei insbesondere im Verzicht auf bestimmte Chemikalien, die in der nasschemischen Beschichtung verwendet werden, in der Minimierung der Stoffmengen infolge einer effizienteren Nutzung der Chemikalien und der Reduzierung der Abfallmengen bei der Beschichtung sowie in der Erhöhung der Waschpermanenz und der Reduzierung der benötigten Nachimprägnierungsstoffe.

Ziel dieses Vorhabens war es daher, hochfunktionelle und stabile (quervernetzte) Fluorkohlenstoffbeschichtungen mittels Plasmen auf Textilien aufzubringen. Darüber hinaus sollte die Stabilität der Ausrüstungen im Vergleich zu rein nasschemischen Verfahren verbessert sowie die Einlagerung von funktionsmindernden Tensiden reduziert werden, sodass Nachimprägnierungen erst zu späteren Zeitpunkten und seltener notwendig werden. Hierzu sollten verschiedene, in Batch-Prozessen teilweise bekannte und etablierte, aber auch neuartige plasmagestützte Verfahren zum Einsatz kommen. Besonderes Augenmerk lag hierbei auf der Waschbeständigkeit der Schichten sowie der Skalierbarkeit der Beschichtungsverfahren auf große Anlagen. Ein weiterer Schwerpunkt lag auf der Optimierung der Ökobilanz (Energie- und Chemikalieneinsatz, Abfallmengen) und Kosteneffizienz dieser Prozesse im Vergleich zu herkömmlichen, nasschemischen Beschichtungsverfahren.

3. Entwicklungsarbeiten und erreichte Ergebnisse

3.1 Projektablauf

Im Projekt wurden unterschiedliche plasmabasierte Verfahren untersucht, um mittels geeigneten Beschichtungen hydrophobe und oleophobe Eigenschaften von Textilien zu erzielen.

Im ersten Arbeitsschritt wurden geeignete Textilien ausgewählt und ein Mustergewebe definiert, an dem die Beschichtungsversuche erfolgten. Danach wurden diverse Beschichtungsversuche sowohl bei PLASMA ELECTRONIC (PE) als auch am IGVP vorgenommen.

PE führte Beschichtungsversuche mit gas- und dampfförmigen Precursoren durch und entwickelte geeignete Prozessführungen sowie Anlagen für die Beschichtung der Substrate. Für die Versuche zu den gasförmigen Precursoren kam dabei ein PECVD-Forschungs-Reaktor zum Einsatz. PECVD steht in diesem Zusammenhang für Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, also die Plasma-unterstützte chemische Gasphasenabscheidung. Später wurde für eine Skalierung des PECVD-Prozesses eine Anlage mit direktem RF (Hochfrequenz)-Plasma umgebaut, um eine großflächige und gleichmäßige Beschichtung zu ermöglichen. Für die Versuche zu den dampfförmigen Precursoren (AP 3) wurde hingegen ein vorhandener Forschungs-PEALD-Reaktor umgebaut, um ihn im PEMLD-Modus betreiben zu können. PEMLD (Plasma Enhanced Molecular Layer Deposition) steht nachfolgend für die durch Plasma verstärkte Moleküllagenabscheidung funktioneller Oberflächen in Abgrenzung zur z. B. aus der Halbleitertechnologie bekannten Plasma-verstärkten Atomlagenabscheidung (Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition, PEALD) anorganischer Materialien. Bei der PEMLD werden Molekülfragmente in einer selbstbegrenzenden Reaktion abgeschieden. Um die Beschichtungsergebnisse zu untersuchen, wurden die Schichtdicken mittels Profilometer bestimmt und Oberflächenspannungen mittels Kontaktwinkelmessungen ermittelt.

Weitere Untersuchungen wurden vom Projektpartner IGVP durchgeführt. Dazu gehörte die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung des Textils mittels XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), weitere Beschichtungsversuche, auch unter Bestimmung der Abscheiderate in Abhängigkeit der Plasmaleistung, sowie Washtests mit anschließender Untersuchung der Wasserabweisung, um die Stabilität der Beschichtung zu überprüfen. Dabei wurde auch der Einfluss einer Wärmebehandlung zur Optimierung der Eigenschaften nach dem Waschen untersucht. Neben gasförmigen Precursoren wurde dabei auch die Verwendung flüssiger Precursoren, die als Aerosol zugeführt werden sollten, untersucht und die dafür benötigte Anlagentechnik entwickelt.

3.2 Projektergebnisse

3.2.1 Arbeiten von PLASMA ELECTRONIC

Voruntersuchungen

Als Mustergewebe, an dem vergleichende Beschichtungsversuche durchgeführt werden sollten, wurde „Meditec C“ (1,6 m Bahnbreite; 100 m, Hersteller Lauffenmühle) definiert. Dieses Textil besteht aus 50 % CO und 50 % PES. Es wird als PSA (persönliche Schutzausrüstung) im Klinikbereich eingesetzt und vom Hersteller mit unterschiedlichen, im Allgemeinen hydrophoben Ausrüstungen, angeboten. Das Textil wurde unmittelbar vor der finalen Ausrüstung der Prozesskette entnommen. Auf diese Weise war gewährleistet, dass die Textiloberfläche frei von Schlichte ist. Dies war erforderlich, um eine gute Anhaftung einer Textilausrüstung (aus dem Plasma wie nasschemisch) zu ermöglichen. Die Rohware ist entschlichtet, gesengt, gebleicht, gefärbt und nicht hochveredelt. Dies hatte den Vorteil, dass keine Probleme durch Verunreinigungen zu erwarten waren.

Bei PE sollten folgende Beschichtungsversuche an diesem Textil durchgeführt werden:

- C_3F_8 -Versuche: Variation von Leistung und Gaszusammensetzung (z. B. H_2 25 %) bei konstantem Druck
- CF_4 -Versuche: Variation von Leistung und Gaszusammensetzung (H_2) bei konstantem Druck
- Versuche mit höhermolekularem Precursor in PEALD/PEMLD-Reaktor

Bei C_3F_8 und CF_4 handelt es sich um gasförmige Precursoren, die Versuche konnten an einer vorhandenen Labor-PECVD-Anlage durchgeführt werden. Für die Beschichtung mit dem dampfförmigen Precursor war eine Umrüstung vorhandener Anlagen nötig.

Zur Bestimmung der abgeschiedenen Precursormenge wurde bei PE ein Profilometer eingesetzt, mit dem es möglich ist, auf parallel beschichteten Testsubstraten geringer Oberflächenrauheit (Floatglas, Silizium) die Schichtdicke bis auf etwa 10 nm genau zu messen (Abbildung 1). Um die Oberflächenspannung mittels Kontaktwinkelmessungen zu bestimmen, wurden flache Floatgläser als Substrat gewählt, da Rauheit und Porosität die Messergebnisse verfälschen (Abbildung 2).

Da es aufgrund der Rauheit nicht möglich war, auf dem Gewebe selbst eine Bestimmung der Oberflächenenergie durchzuführen, wurden hier nur vergleichende Randwinkelmessungen durchgeführt. Mithilfe der Kontaktwinkelmessung zeigte sich der Unterschied zwischen unbeschichtetem und beschichtetem Gewebe dabei sehr deutlich. So konnten unterschiedliche Prozesse anhand des makroskopischen Kontaktwinkels quantitativ auch auf Gewebe verglichen werden. In Abbildung 3 ist ein solcher Vergleich dargestellt, an dem die Verbesserung der

hydrophoben Eigenschaften durch die Beschichtung deutlich zu erkennen ist. Im Falle des unbeschichteten Textils wird das Wasser komplett absorbiert, im Falle des beschichteten ist eine Benetzung praktisch nicht möglich.



Abbildung 1: Schichtdickenmessung an einer nur etwa 20 nm dicken Fluorkohlenstoffschicht

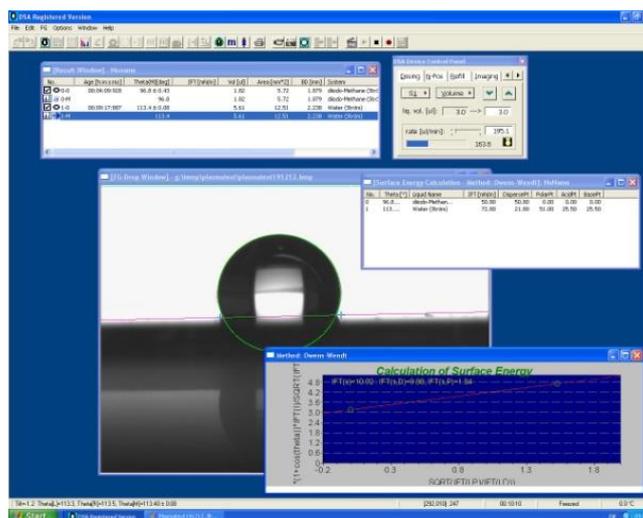


Abbildung 2: Kontaktwinkelmessung (hydro- und oleophob)



Abbildung 3: Vergleichende Kontaktwinkelmessung am unbeschichteten (links, 0 °) und beschichteten (rechts, > 150 °) Textil

Versuche mit dampfförmigen Precursoren

Für die Versuche mit dem dampfförmigen Precursor (AP3) wurde im ersten Schritt ein verfügbarer Forschungs-PEALD-Reaktor (Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition) von PE so modifiziert, dass er im sogenannten PEMLD (Plasma Enhanced Molecular Vapor Deposition)-Modus mit dem relativ schweren Precursor (Molmasse ca. 400 g/mol) arbeiten konnte (Abbildung 5). Dazu wurden die Heizungen, Gaskanäle und die Software verändert. Unter Verwendung von Wasserstoff als Trägergas konnten schließlich wenige Nanometer hydrophober/oleophober Schichten auf Flachsubstraten abgeschieden werden. In Abbildung 4 sind exemplarisch die modifizierte Software und der Druckverlauf im Prozess dargestellt.

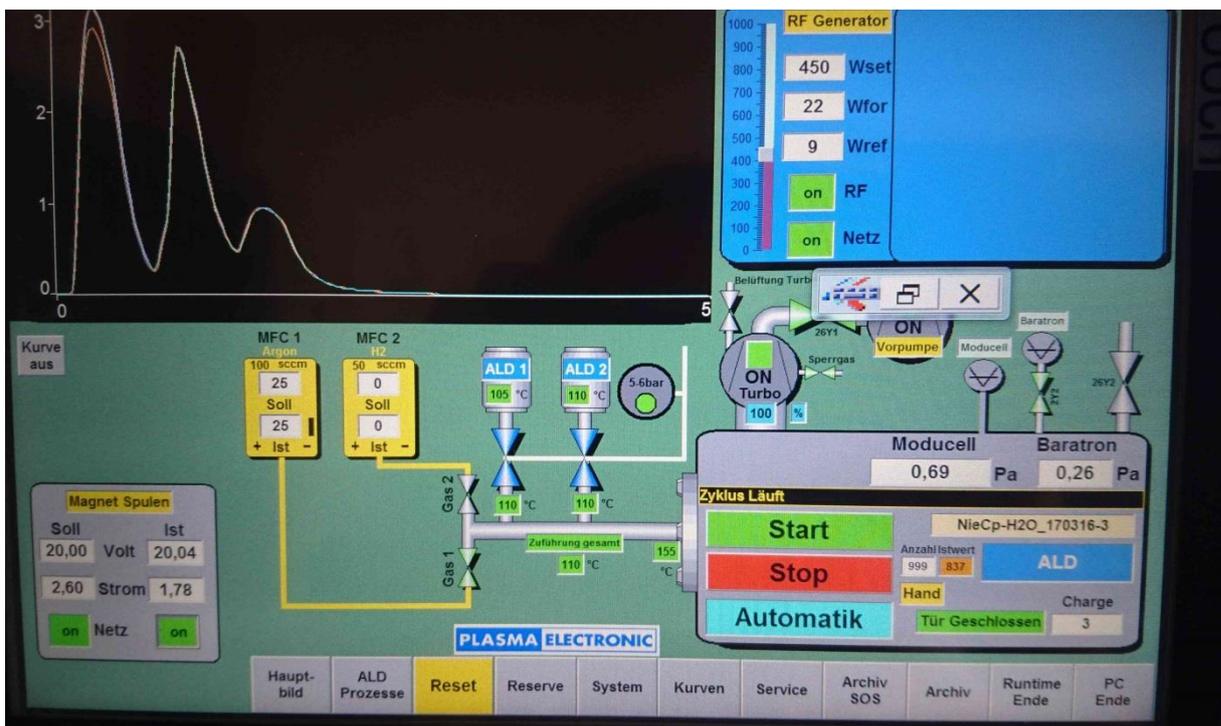


Abbildung 4: Software mit Druckverlauf im modifizierten PEMLD-Prozess

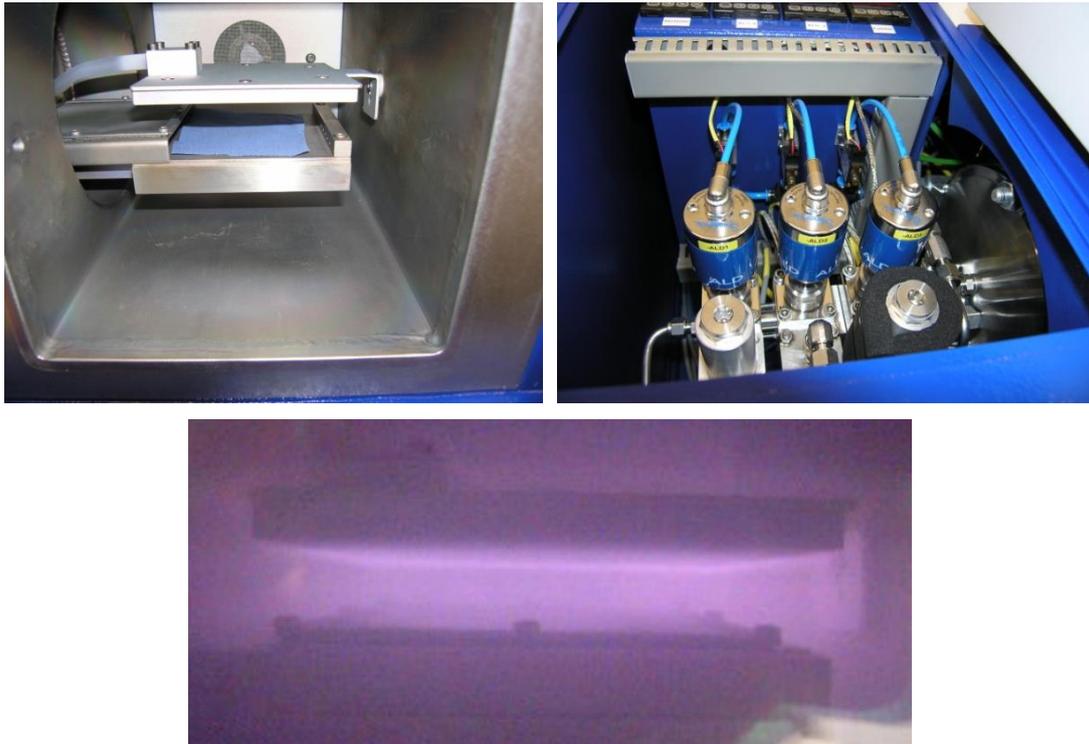


Abbildung 5: Modifizierte PEALD – Prozesskammer (oben links), Verdampfereinheit (oben rechts) und gepulstes Remote-Plasma (unten) für PEMLD

Mithilfe der Profilometer- und Kontaktwinkel-Messungen konnte gezeigt werden, dass mit dem angepassten Reaktor hydrophobe/oleophobe Schichten auf Flachsubstraten mit einer Oberflächenspannung von unter 11 mN/m abgeschieden werden konnten (Abbildung 1 und Abbildung 2).

Nach diesen ersten vielversprechenden Versuchen mit dieser PEALD-ähnlichen Technik sollte diese Beschichtung auf eine größere Anlage durch Verwendung einer besser geeigneten Technologie aufskaliert werden. Hierzu wurde eine vorhandene Versuchsanlage herangezogen. Entscheidender Unterschied zwischen den Anlagen war, dass die größere 3D-PEALD-Anlage kein sogenanntes REMOTE-Plasma benutzt, sondern ein direktes, leistungsfähiges induktives RF-Plasma (13,56 MHz Radiofrequenz) erzeugt. Im REMOTE-Plasma werden die Reaktionen nicht von ionischen, sondern nur von radikalischen Spezies getrieben. Dagegen ist das Gewebe im Falle des induktiven, direkten Plasmas während der Reaktionsphase in ein Plasma eingetaucht. Dieser signifikante Unterschied machte umfangreiche Versuchsreihen und Verfahrens- sowie Parameteranpassungen für die neue Anlage notwendig.

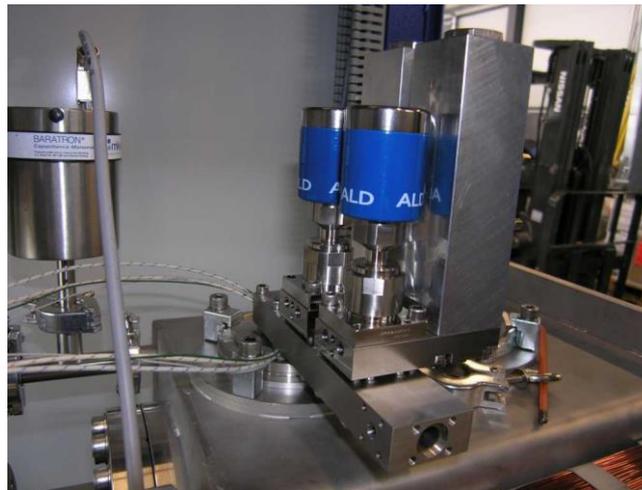


Abbildung 6: Verdampfereinheit der 3D-PEALD



Abbildung 7: Modifizierte Matchbox (Impedanzanpassungsnetzwerk) für RF-ICP-Kopplung

Es war zunächst versucht worden, die auf der Versuchsanlage ermittelten Parameter zu übertragen.

Das zu beschichtende Textil war mittig in der Kammer aufgehängt. Die Glassubstrate waren links wie rechts an den Kammerwänden befestigt. Eine Übersicht der Ergebnisse dieser Versuche ist in der folgenden Abbildung dargestellt:

Position der Glassubstrate:

L2/R2		L3/R3
	Kammerwand (L/R) Innenseite	
L1/R1		L4/R4

Position	Schichtdicke	GPC
L1/R1	9 nm	
L2/R2	10 nm	
L3/R3	9 nm	
L4/R4		

Position Glas-Substrat	Kontaktwinkel (H₂O)	Kontaktwinkel (Dichlorethan)
L1/R1	90,7/83,3	56,1
L2/R2	92,5/95,4 (98,2)	72,6
L3/R3	90,7(96,5)/97,5(100,2)	59,6
L4/R4	85,0(91)/87,2(92,0)	58,8

Position Glas-Substrat	IFT(S)	IFT(S,D)	IFT(S,P)
L1/M1/R1	28,66/32,9	25,68/28,89	2,97/2,54
L2/M2/R2	28,42/23,98	26,06/21,44	2,36/2,54
L3/M3/R3	28,92/31,47	26,02/29,27	2,90/0,67
L4/M4/R4	32,91/32,54	28,79/29,27	4,12/3,28

Abbildung 8: Versuchsbeschreibung (Position der Glassubstrate)

Als Beispiel für die Versuchsergebnisse ist nachfolgend die Messung an einer der vielversprechendsten Proben dargestellt.

Die Spraynoten bzw. Bewertungsnoten der Proben aus der 3D-Anlage waren jeweils 70 – teilweise durchnetzt an den Berieselungspunkten bzw. größer flächig angenetzt. Es wurde vermutet, dass durch die direkte Einwirkung des Plasmas auf die aufwachsende Beschichtung die CF_x -Gruppen teilweise zerstört wurden und dadurch die niedrige Oberflächenenergie der Vorversuche nicht erreicht werden konnte.

Im Weiteren wurde deshalb versucht, die zum Zünden der induktiven Plasma-Pulse benötigten, z. T. recht hohen Leistungsdichten zu reduzieren. Hierzu waren eine Modellierung (in diesem Fall mit einfachen diskreten Bauelementen) sowie Änderungen des Anpassungsnetzwerkes und des Antennendesigns erforderlich.

Anhand dieser Überlegungen wurde die Match-Box weiter modifiziert und ein Richtkoppler angebracht, um die Abstimmung der beiden Antennen zu gewährleisten. Zusätzlich wurde ein Generator mit Frequenz-Anpassung in Betrieb genommen und mit geringen Leistungsdichten positiv getestet. Die reflektierte Leistung im Primär- und Sekundärkreis konnte so auf unter 5 % bzw. unter 10 % gehalten werden können. Die Zündspannung konnte auf diese Weise von 600 W auf 450 W reduziert werden. Trotz all dieser umfangreichen Maßnahmen war es aber bislang noch nicht möglich, die vielversprechenden Ergebnisse aus dem Laborreaktor aufzuskalieren.

Umweltaspekte zu den dampfförmigen Precursoren

Da der verwendete dampfförmige Precursor 1H,1H,2H-Perfluoro-1-decene ebenso wie die als umweltbedenklich eingestufte Nasschemie den (Per-)Fluorkohlenstoffpolymeren zuzurechnen ist, war bei der Entwicklung des Verfahrens unbedingt darauf zu achten, Emissionen zu vermeiden bzw. zu minimieren.

Die PEMLD-Prozesstechnik erlaubt es durch Ihren „layer-by-layer“-Charakter, den Prozess so „mager“ einzustellen, dass nur sehr geringe Mengen perfluorierter Dämpfe in den Abgasstrom geleitet werden (Ausbeute abgeschätzt größer 95 %) und nur die notwendige Menge auf dem Textil umgesetzt wird. Eine direkte Messung der Abgasmengen war im vorliegenden Projekt nicht möglich, da eine dafür notwendige aufwendige massenspektroskopische Messapparatur nicht zur Verfügung stand. Die Ausbeute konnte jedoch mithilfe der gemessenen Abscheideraten und der verbrauchten Precursormengen recht gut abgeschätzt werden.

Rechnet man die Dampfmengen auf eine Großanlage im Quadratmetermaßstab hoch, so sind Abgasmengen von etwa 50 sccm (Standard Kubikzentimeter pro Minute) zu erwarten, was einem Ausstoß von nur 0,03 Mol/Minute (etwa 0,2 g/h) entspricht. Eine hocheffiziente Umsetzung des Precursors ist somit möglich.

Diese Restmengen können zusätzlich durch ein Hochleistungs-Mikrowellenplasma (Brenner) aufgespalten und in einem gewerblich erhältlichen Gaswäscher reduziert werden. Plasma

Electronic hat hierzu umfangreiches Know-how, das wie folgt auf die aktuelle Anwendung angepasst wurde:

- Hochdichtes Mikrowellenplasma (Gigatron© mit Elektronentemperaturen von mehreren 10.000 °C).
- Die PFC (Perflourcarbon)-Gase werden direkt durch die Plasma-Zone geleitet.
- Zersetzungsprodukte werden in eine Alkali-Lösung geleitet.
- DRE-Werte von > 99 % können dabei laut Herstellerangaben für fast alle PFCs erreicht werden.

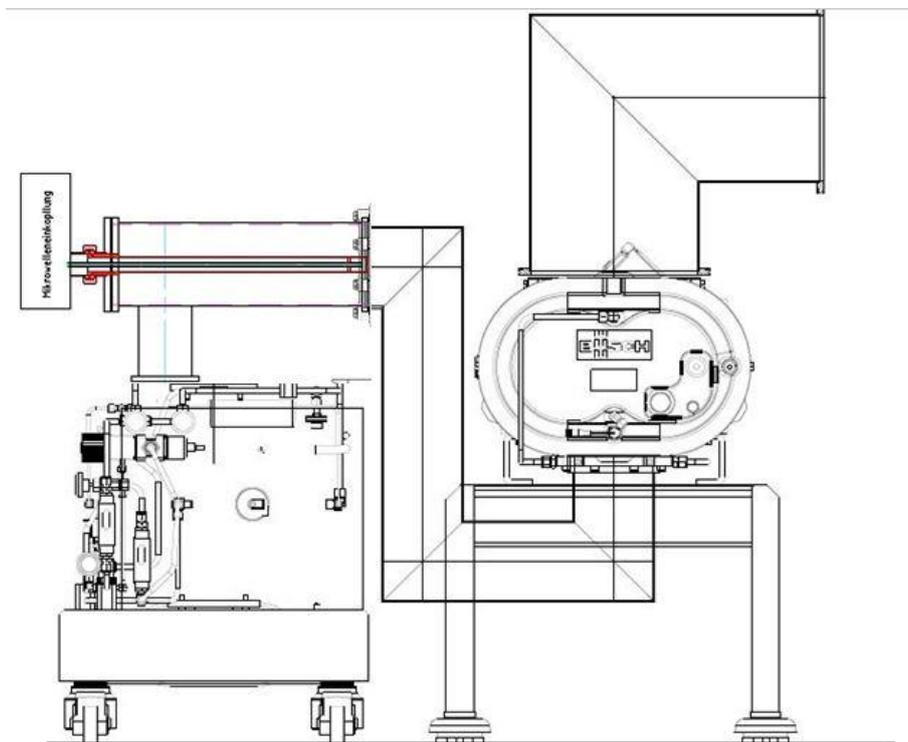


Abbildung 11: Konzept einer Pumpstandsmodifikation und Einbaulage des Mikrowellen-Abgasbrenner

Es sollten so Abgasmengen von etwa $0,5 \text{ sccm} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ Mol / Minute}$ (etwa $2 \cdot 10^{-3} \text{ g/h}$) realisiert werden können.

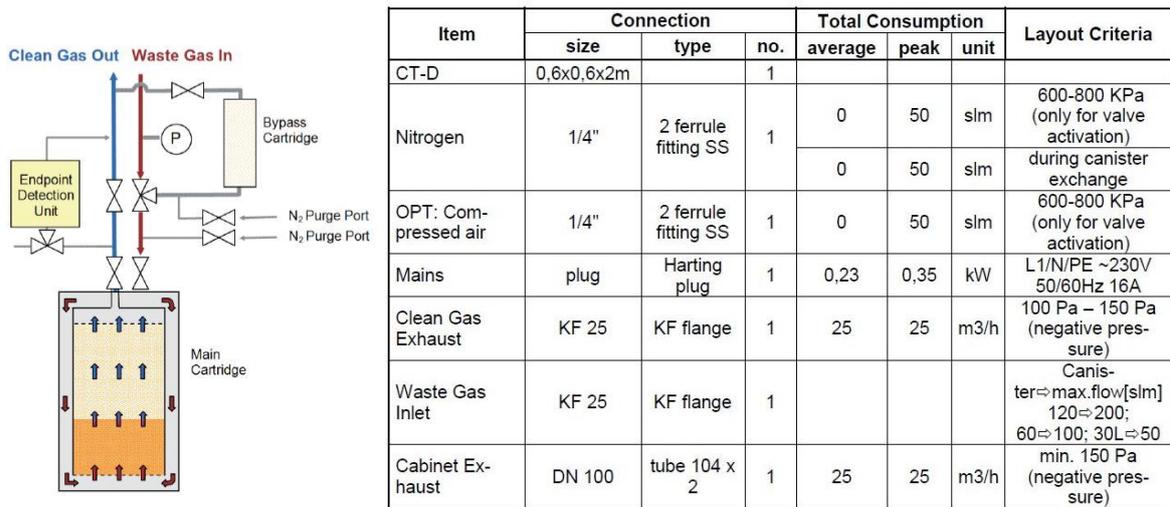


Abbildung 12: Absorberschema und Systemspezifikationen des Abgaswäschers für eine industrielle Perfluor-PEMLD-Anlage

Weitere Maßnahmen betrafen die Dichtigkeit des Precursor-Zuführsystems. Durch Verwendung von Metalldichtungen gegenüber den gängigen Polymerdichtungen aus Kimura K2CD konnte die Permeationsdichtigkeit der Systeme um einen Faktor 300 verbessert werden.

Bei einer typischen Verdampfertemperatur von 200 °C ergeben sich folgende Leckraten des Systems (Abbildung 13):

- K2CD @ 200 °C: $1,4 \times 10^{-7}$ mbar l s⁻¹
- Edelstahl@200°C: $4,9 \times 10^{-9}$ mbar l s⁻¹

Somit erlaubt die entwickelte Technologie eine Beschichtung des Textils mit einem hocheffizienten Umsatz des Precursors bei sehr geringen Mengen an freigesetztem (Per-)Fluorkohlenstoffpolymeren.

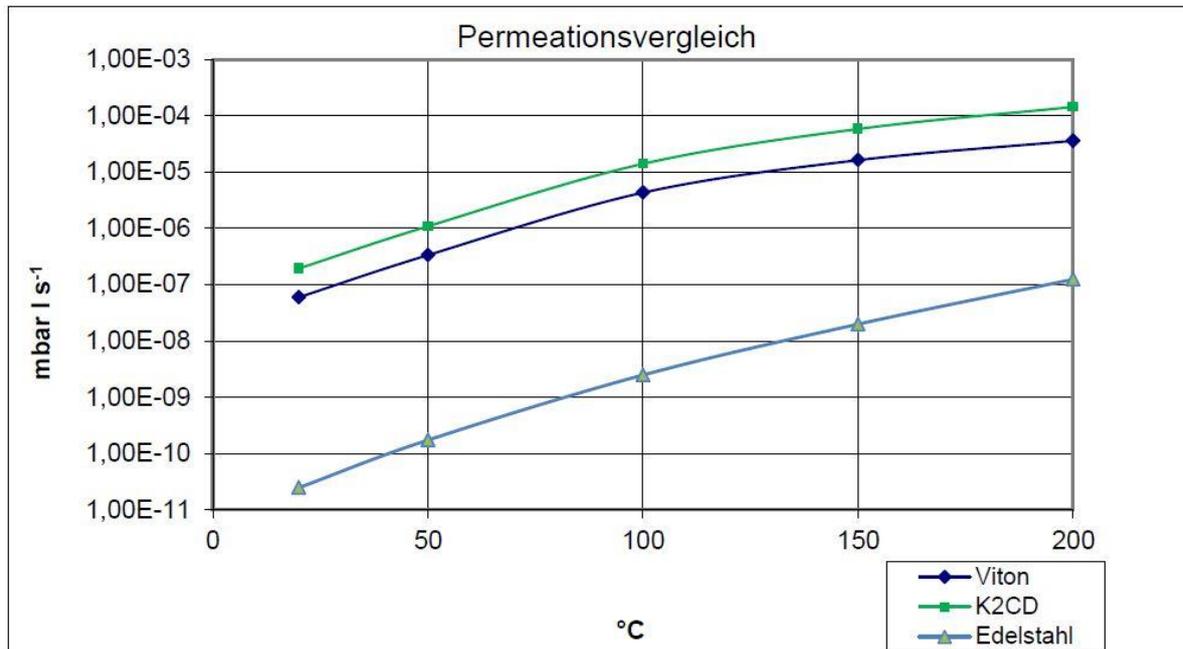


Abbildung 13: Permeationsvergleich für verschiedene Dichtmaterialien der Precursor-Zuführung

Versuche zu gasförmigen Precursoren

Um die Beschichtung mit gasförmigen Precursoren zu untersuchen, wurden zunächst folgende Arbeiten durchgeführt:

- C₃F₈-Versuche: Variation von Leistung und Gaszusammensetzung (z. B. H₂ 25 %) bei konstantem Druck
- CF₄-Versuche: Variation von Leistung und Gaszusammensetzung (H₂) bei konstantem Druck
- HMDSO-Versuche: Variation von Leistung und Gaszusammensetzung. Mit Hexamethyldisiloxan ist eine hydrophobe, aber keine oleophobe Ausrüstung möglich, dennoch wurden diese Schichten zum Vergleich herangezogen

Die Ergebnisse dieser Versuche mittels PECVD sind in Tabelle 1 zusammengefasst, ein Beispiel für die Benetzung mit Wasser ist in Abbildung 14 gezeigt.

Tabelle 1: Kontaktwinkelmessung an PECVD-beschichtetem Textil

Anlage: CVD Domino
Plasmaanregung: 13,56 MHz
Basisdruck: 1 Pa
Prozessdruck: ca. 5-10 Pa
Flächenleistungsdichte: ca. 0,2 W / cm²



Prozess-ID	Precursor	Haftvermittler	Kontaktwinkel
140213a	HMDSO	-	140
140213b	C ₃ F ₈	+	138
140213c	C ₃ F ₈	-	138
140213d	CF ₄	+	135
140213e	CF ₄	-	140
140213f	CF ₄ /H ₂	-	131

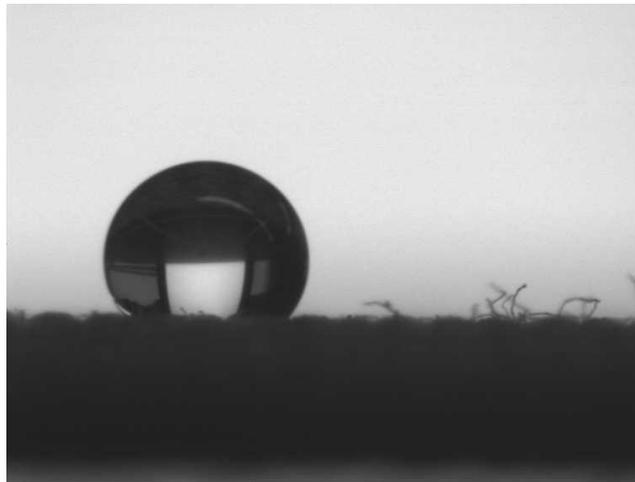


Abbildung 14: Benetzung eines Textils nach Behandlung „f“

Aufgrund von positiveren Ergebnissen des IGVP wurde C₄F₈ als Precursor ausgewählt und die Beschichtung auf eine industrielle Standardanlage der Plasma Electronic übertragen. Dabei mussten die Gaskanäle an das Beschichtungsgas angepasst werden.

Die anschließend in den Versuchen hergestellten Beschichtungen zeigen wie erwartet hydrophobe und oleophobe Eigenschaften, die allerdings signifikant von der Kammerposition abhängen:

	Versuch	1; 375 W	2; 375 W	3; 275 W	4; 175 W	5; 75 W
Schichtdicke in nm	Elektrode	- 30	- 28	- 26	- 10	±5
	Floating, zugewandt	445, 427	410, 414	347, 338	250, 260†	118, 115
	Floating, abgewandt	275, 325*	267, 261	219, 235*	180, 180†	92
Oberflächen- spannung in mN/m	Floating, zugewandt	16,82 16,79 0,02	12,54 12,19 0,35	16,86 16,74 0,13	16,44 16,19 0,25	55,48 16,83 38,65
	Floating, abgewandt	20,87 20,19 0,68	15,26 14,74 0,52	19,92 19,90 0,03	16,84 16,72 0,12	67,37 17,71 49,66
H ₂ O- Kontaktwinkel in °	Floating, zugewandt	122	116	114	113	8
	Floating, abgewandt	126	111	117	114	23
CH ₂ I ₂ - Kontaktwinkel in °	Floating, zugewandt	81	91	82	83	81
	Floating, abgewandt	75	86	75	82	80

* starke Schwankungen

† regelmäßige Rippel

Abbildung 15: Einfluss der Kammerposition auf die Beschichtungsergebnisse: Parameter der durchgeführten Tests auf beschichteten Glasplättchen

Die so hergestellten Schichten waren teilweise nicht stabil gegen Wasser (Abbildung).

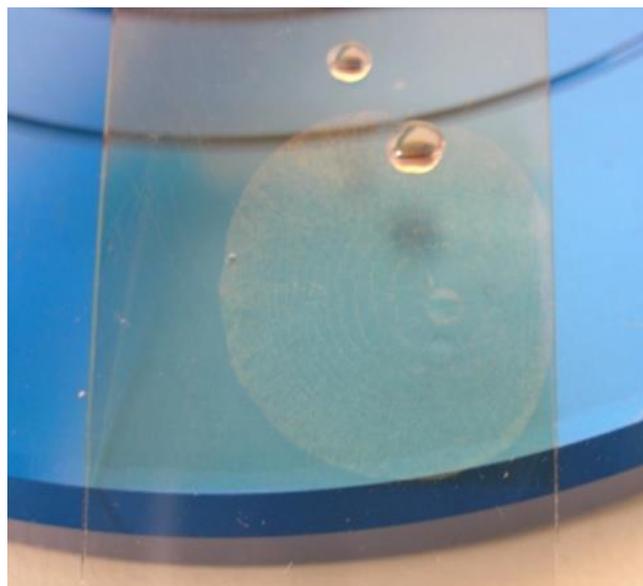


Abbildung 16: Wasserkontaktwinkelmessung an Beschichtungsmuster:
Schichten nicht stabil

Die Schichten lösten sich teilweise unter Wassereinfluss auf. Weitere Untersuchungen zeigten aber, dass dieser Effekt auf Glas- und Siliziumsubstrate beschränkt war und z. B. nicht auf Kunststoffen auftritt. Als Testsubstrat eignete sich daher z. B. Polycarbonat.

Zum weiteren Aufskalieren der Prozesse wurden diese auf eine Porta900-Anlage mit einem Kammervolumen von ca. 1 m³ adaptiert. Um das Kammervolumen optimal zu nutzen, wurden 3 separat angeregte RF-Elektroden verwendet, wodurch eine homogene Plasmaverteilung erzielt wurde. Auf diese Weise wäre eine Behandlung von z. B. 3 kompletten Anzügen denkbar.



Abbildung 17: PORTA-Anlage mit speziellen HF-Elektroden



Abbildung 18: C_xF_y-Plasma in PORTA-Anlage

Ein zentrales Problem von C₄F₈-Beschichtungen sind die hohen Precursor-Kosten. Deshalb wurden parallel zu den C₄F₈ auch C₃F₆-Versuche unternommen, da dieser Precursor nur bei ca. ¼ des Preises liegt. Mit dem Prozess Plasmatext36 konnten hydrophobe und oleophobe Eigenschaften erreicht werden, die denen der C₄F₈-Schichten vergleichbar sind. Gleichzeitig wurden die Prozesszeiten so weit wie möglich reduziert.

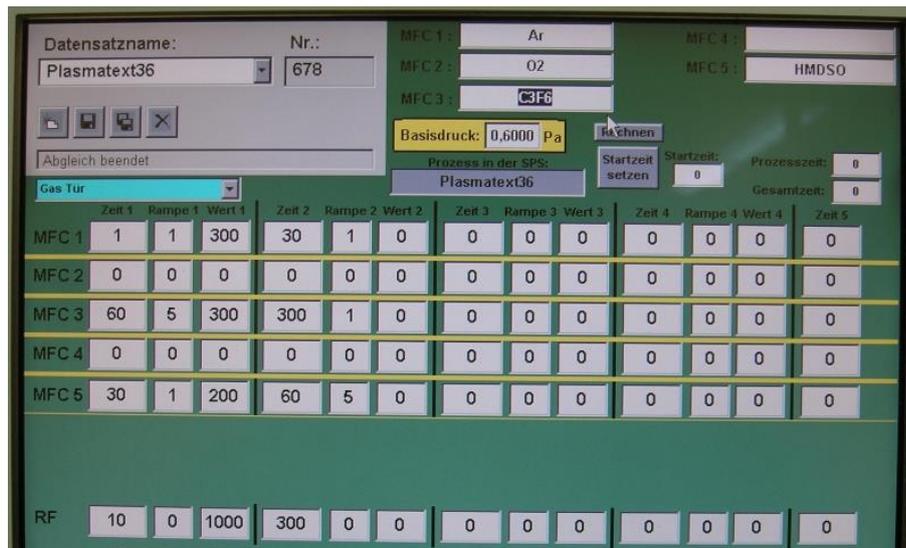


Abbildung 19: Optimierter C_3F_6 -Prozess in PORTA-Anlage

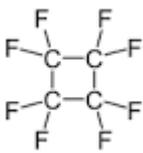


Abbildung 20: Wasser- (links) und Diiodmethan- (rechts) – Benetzung der optimierten C_3F_6 -Schicht

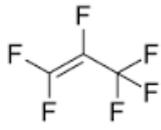
Die Oberflächenenergie liegt mit unter 10 mN/m sehr niedrig und deutet auf einen hohen Anteil von CF₂- und CF₃-Bindungen hin.

Spray- und Waschtests am IGVP zeigen aber bislang noch gegenüber den C₄F₈-Schichten schlechtere Ölabweisung bei einer Wasserabweisung von 95. Dies deckt sich mit den Ergebnissen des IGVP.

Umweltaspekte zu den gasförmigen Precursoren



C_4F_8 zeichnet sich durch geringe akute Toxizität, aber hohe chronische Toxizität aus (siehe dazu auch Kapitel 3.2.3).



C_3F_6 dagegen zeigt seine vergleichsweise hohe akute Toxizität (siehe dazu auch Kapitel 3.2.3), was bei der Anlagen-Auslegung berücksichtigt werden muss.

Trotz der geringen Verbräuche von wenigen hundert Kubikzentimetern pro Minute ist aufgrund der Toxizität eine Abgasnachreinigung geboten.

Im Gegensatz zum PEMLD-Verfahren ist es im PECVD-Verfahren mit gasförmigen Precursoren nicht möglich, den Precursorstrom komplett in der Reaktionskammer umzusetzen. Ein Restanteil von Reaktivgas ist notwendig, um eine hinreichende Homogenität des Beschichtungsprozesses zu gewährleisten. Versuche auf Laboranlagen und Modellrechnungen zeigten, dass etwa 10 % des Gases den Reaktionsraum unverbraucht verlassen. Um für eine industrielle Anlage Restmengen von ca. 100 sccm auszuwaschen, steht jedoch die oben beschriebene Technologie (Plasma-Brenner + Gaswäscher) zur Verfügung, wodurch die Restgasmengen auf geschätzt etwa 0,1 % reduziert werden können (basierend auf Angaben des Herstellers des Gaswäschers).

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen zu den gasförmigen Precursoren

Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen haben gezeigt, dass die Investitionskosten für eine Rolle-zu-Rolle-Anlage mit ca. 1,2 Mio. € sehr hoch wären. Eine Auffrischung der Ausrüstung, also die erneute Beschichtung für schon konfektionierte und getragene Textilien, wäre damit ohnehin nicht möglich. Deshalb konzentrierten sich die Arbeiten auf die Ausrüstung kompletter Bekleidungsstücke.

Im Folgenden ist eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für die C_3F_6 -Ausrüstung von Anzügen dargestellt:

Wirtschaftlichkeitsberechnung

PORTA mit 3 Ebenen

Lipocer 5min /1 Minuten Chargenwechsel

Investitionskosten	€ 300.000,00
Kalk. Abschreibung in Jahren	5
Kalk. Zinsen	4,5%
Schichten pro Tag	3,0
Arbeitsstunden pro Schicht	8,0
Arbeitstage pro Jahr	220,0

Prozesszeit in Minuten 6,0

Allgemeine Daten

Minuten pro Prozess		6
Arbeitsstunden pro Tag		24,0
Arbeitstage pro Jahr		220,0
Stückzahl pro Prozess		3
Betriebsstunden pro Jahr:		5.280
Reinigung	pro Tag	5,00 €
Raumkosten für 15 qm	pro Monat	0,00 €
Instandhaltungskosten	pro Monat	0,00 €
Abschreibung	pro Jahr	40.000,00 €
Kalk. Zinsen	pro Jahr	4.500,00 €

Energie

El.-Anschlussleistung (KW):	im Mittel	12,0
Kilowattpreis in €		0,15 €

Prozessgasverbrauch

Prozessgas 1	Liter/Prozess	0,500
Prozessgas 2	Liter/Prozess	1,000
Prozessgas 3	Liter/Prozess	0,000

Gaskosten in €

Prozessgas 1	je 10.000 Liter	120,00 €
Prozessgas 2	je 10.000 Liter	1.200,00 €

Prozessgas 3	je 10.000 Liter	
--------------	-----------------	--

Ergebnisse

Teile pro Stunde	30,0		
Teile pro Tag	720		
Teile pro Monat	13.200		
Teile pro Jahr	158.400		
Prozesse pro Tag	240,0		
Prozesse pro Monat	4800,0		
Prozesse pro Jahr	52.800,0		
Raummiete pro Monat	0,00 €		
Reinigungskosten pro Teil		0,00694 €	1,78%
Raum-Miete pro Teil		0,00000 €	0,00%
Instandhaltung pro Teil		0,00000 €	0,00%
Personalkosten pro Teil		0,00000 €	0,00%
Energiekosten pro Teil		0,06000 €	15,39%
Prozessgas 1 pro Teil		0,00200 €	0,51%
Prozessgas 2 pro Teil		0,04000 €	10,26%
Prozessgas 3 pro Teil		0,00000 €	0,00%
Abschreibung pro Teil		0,25253 €	64,77%
Kalk. Zinsen pro Teil		0,02841 €	7,29%
Herstellkosten pro Teil		0,38988 €	

Dabei wurden keine Personal- oder Raumkosten angesetzt. Der weitaus größte Teil der Kosten besteht in der Investition in die teure Anlagentechnik. An zweiter Stelle steht der Precursor. Mit C₄F₈ steigen die Gaskosten dann auch auf über 30 %. Dennoch liegen die reinen Prozesskosten mit etwa 0,50 € pro „Anzug“ in einem durchaus wettbewerbsfähigen Bereich. Es ist hier allerdings anzumerken, dass dies – bedingt durch die hohen Investitionskosten - nur für eine Volllastung der Anlage im Mehrschichtbetrieb (z.B. bei der Erstausrüstung) gilt.

3.2.2 Arbeiten des IGVP

Voruntersuchungen

Drei Proben des ausgewählten Mustergewebes (Meditec C des Herstellers Lauffenmühle) wurden zur Überprüfung der Vorreinigung des Textils hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung mittels XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) untersucht. Dazu wurde eine Probe des von Lauffenmühle vorgereinigten Textils mit zwei Proben verglichen, die auf unterschiedliche Weise nachgereinigt wurden:

- in vollentsalztem (VE) Wasser gewaschenes Textil (bei 45 °C, 30 min)
- mit VE-Wasser und Waschmittel gewaschenes Textil (bei 45 °C, 30 min), anschließend Spülung mit reinem VE-Wasser

Wie die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, ist die chemische Zusammensetzung aller drei Proben nahezu identisch. Somit konnte davon ausgegangen werden, dass die Oberfläche auch ohne zusätzliche Waschschrte stabil war und somit direkt beschichtet werden konnte.

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung des Ausgangstextils

Element	CO ₃	COOH	C=O	C-O	CH	O	N	Ca	S
Bindungsenergie (eV)	289,9	288,6	287,4	286,1	284,6		399,5	374,1	167,7
Textil ungewaschen	0,9	7,3	5,8	27,8	28,0	29,5	0,5	0,2	0,1
Textil gewaschen (1.)	0,2	6,6	5,7	28,8	27,8	30,1	0,8	0,2	0,1
Textil gewaschen (2.)	0,3	6,2	5,1	27,9	30,0	29,7	0,6	0,1	0,1

Beschichtungsversuche mit gasförmigen Precursoren

Es erfolgte die Ausrüstung der Textiloberflächen mittels gasförmiger Precursoren, welche über einen flächigen Gasverteiler dem Beschichtungsreaktor zugeführt wurden. Der Reaktor wurde mit 13,56 MHz Radiofrequenz betrieben. Die Eigenschaften der Beschichtungen hingen von vielerlei Parametern ab. Dazu gehören die Leistung, die Gasflüsse, der Prozessdruck sowie die Beschichtungszeit. Die hierdurch beeinflussten Schichteigenschaften sind im Wesentlichen die chemische Zusammensetzung der Schicht, der Vernetzungsgrad der Schicht sowie die Schichtdicke. Im Allgemeinen ergibt sich nur zwischen dem Parameter Beschichtungsdauer und der Schichteigenschaft Schichtdicke ein linearer Zusammenhang. Bei den übrigen Parametern ergibt sich mit der einen oder anderen Schichteigenschaft ein linearer Zusammenhang allenfalls in kleinen Bereichen.

Um zu ermitteln, welche gasförmigen Precursoren besonders zur Hydro- und Oleophob-Ausrüstung geeignet waren, wurden die Gase Trifluormethan (CHF₃), Hexafluorpropen (C₃F₄), Perfluorocyclooctan (c-C₄F₈) und 1,1,1-Trifluorethan (C₂H₃F₃) eingesetzt. Die

Schichtabscheidung beruht in der Modellvorstellung auf unterschiedlichen initialen Aktivierungsmechanismen in der Gasphase:

- CHF_3 : Abstraktion von H, chemische Abspaltung von HF, Aufbau von Oligomerketten in der Gasphase und Abscheidung auf der Oberfläche.
- C_3F_6 : Aktivierung/Anregung der Kohlenstoffdoppelbindung, Aufbau von Oligomerketten im Gasraum und Abscheidung auf der Oberfläche.
- C_4F_8 : Spaltung in 2 C_2F_4 -Moleküle, Aufbau von Oligomerketten in der Gasphase und Abscheidung auf der Oberfläche.
- Die Zugabe von Wasserstoff zur Entladung führt zu chemischen Reaktionen von atomarem Wasserstoff mit molekular gebundenem Fluor und im Endeffekt zu einer Erhöhung der Polymerisationsrate durch ungebundenen Kohlenstoff.
- Die Verringerung des Monomerflusses bei gleichbleibendem Druck führt zur erhöhten Energieaufnahme und somit zu einer stärkeren Aktivierung eines Moleküls bei gleicher Leistung.

Tabelle 3: Standard-Abscheidebedingungen der Reingase sowie resultierende Schichtdicken

Prozessgas	CHF_3		C_3F_6		C_4F_8	
Gasfluss (sccm)	25	25	44	44	34	34
Beschichtungsdauer (min)	11	15	5	3	1,5	3,9
Schichtdicke (nm)	154	234	271	207	77	195
Abscheiderate (nm min^{-1}) (Schichtdicke/Zeit)	14	15,6	57,7	69	51,3	50

Bei den Untersuchungen zeigte sich, dass nur die in Tabelle 3 aufgeführten Gase zur homogenen Schichtabscheidung geeignet waren: 1,1,1-Trifluorethan führte zu von polydispersen kugelförmigen Partikeln. Für diese Precursoren wurde die Schichtabscheiderate bei einer Plasmaleistung von 60 Watt bestimmt. Die Prozessdauer wurde so eingestellt, dass bei dieser Leistung eine Schichtdicke von ca. 200 nm abgeschieden wurde. Die ermittelte Beschichtungsdauer wurde auch für weitere Untersuchungen, bei denen die Leistung variiert wurde, beibehalten. Für CHF_3 ist beispielhaft die nicht-lineare Abhängigkeit der Abscheiderate von der Plasmaleistung zu erkennen. Das Abknicken der Kurve bei hohen Leistungen ist auf Monomermangel zurückzuführen, hier führt die zu große Energiezufuhr zur Fragmentierung plasmachemisch aufgebauter Oligomere. Dies ist besonders bei halbiertem Gasfluss zu sehen (Kurve c in Abbildung 21).

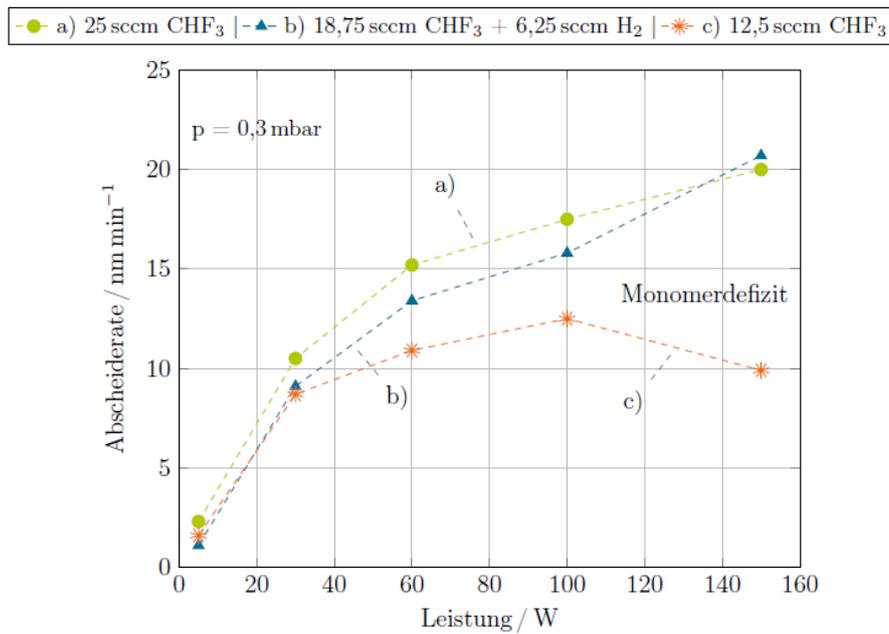


Abbildung 21: Leistungsabhängigkeit der Abscheiderate von Trifluormethan

Anschließend wurden die Beschichtungen auf Wasserabweisung gemäß AATCC 22 untersucht. Die erreichten Noten sind in Abbildung 22 zu sehen.

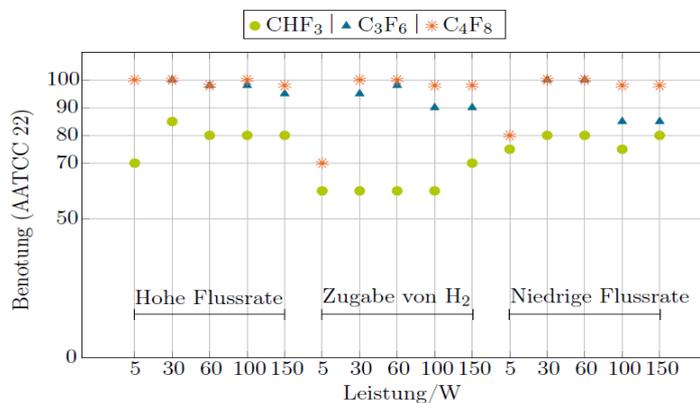


Abb. 4.3: Vergleich der Hydrophobizität der beschichteten Textilien gemäß AATCC 22. Das Diagramm stellt die wasserabweisende Wirkung der aus den unterschiedlichen Prozessgasen bzw. Prozessgasmischungen abgeschiedenen Beschichtungen über der Abscheideleistung dar. Die exakten Parameter der Beschichtungen sind in Tabelle 3.1 auf Seite 35 jeweils unter den folgenden Abkürzungen zu finden: Hoher Fluss → X1–X5, Zugabe von H₂ → X6–X10, niedrige Flussrate → X11–X15. Offensichtlich hat der Wasserstoffgehalt im Feed einen schlechten Einfluss auf die Hydrophobizität.

Abbildung 22: Wasserberieselung an plasmaausgerüsteten Textilien gemäß AATCC 22. Das Ausgangstextil durchnetzt sofort (entspricht 0).

Zum einen trägt eine stabile und gut am Substrat haftende Beschichtung dazu bei, dass der Eintrag schädlicher chemischer Stoffe in die Umwelt minimiert wird, zum anderen muss eine "dauerhafte" Beschichtung seltener durch einen erneuten Ausrüstungsprozess refunktionalisiert werden. Daher wurden Waschtests durchgeführt und die Oberflächen anschließend erneut

bewertet. Nach Durchlauf der in Abbildung 23 aufgeführten Waschungen wiesen alle Oberflächen nur noch eine mäßige Wasserabweisung von maximal 80 Punkten (nach AATCC 22) auf. Dennoch positiv zu bewerten war insbesondere die Waschpermanenz der Schichten aus C₄F₈-Plasmapolymer. Die Beschichtung mit der Abkürzung C12 mit P = 30 W, p = 0,15 mbar, f = 17 sccm C₄F₈, t = 4,3 min, d = 156 nm, weist nach dem Waschen (115 min, VE-Wasser, 40 °C) eine gute Wasserabweisung auf und besitzt von allen Ausrüstungen die größte Waschpermanenz. Durch eine anschließende Wärmebehandlung (Tempern) ließ sich die Funktionsminderung wieder vollständig rückgängig machen. Zur Prüfung dieses Sachverhalts wurde ein Textil mit C₄F₈-Ausrüstung gewaschen und bei unterschiedlichen Temperaturen getempert, siehe Abbildung 24.

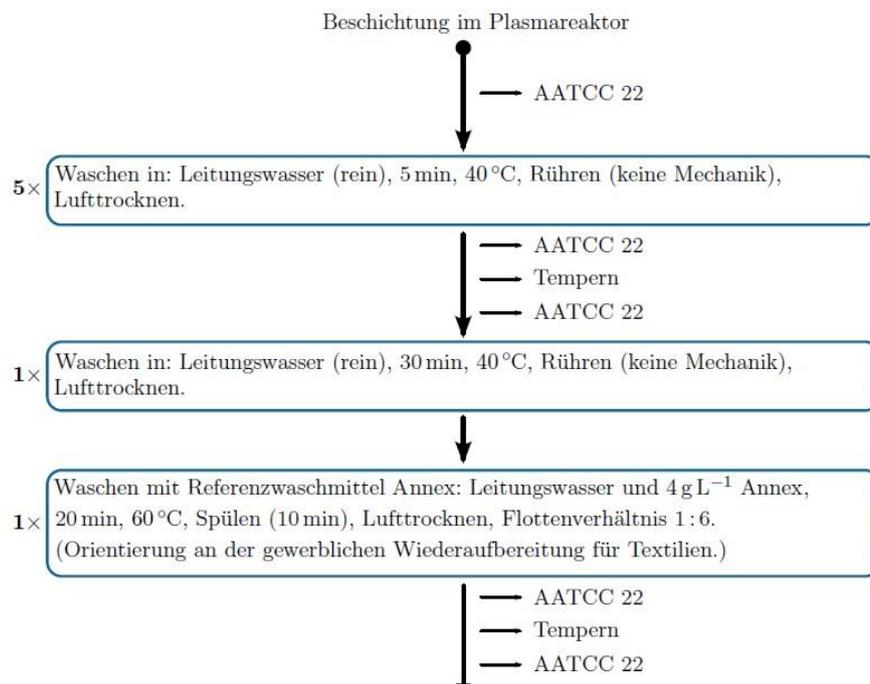


Abbildung 23: Laborwaschtests zur Bewertung der Ausrüstungsstabilität

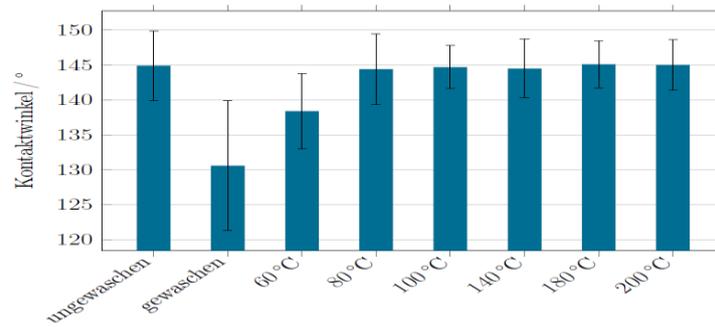


Abb. 4.7: Darstellung des positiven Effekts der Wärmebehandlung auf den Kontaktwinkel. Das Diagramm zeigt den Kontaktwinkel eines Textils mit C_4F_8 -Ausrüstung. Seine wasserabweisende Wirkung wurde vor und nach einem Waschprozess (15 min, reines Leitungswasser, 40°C) über die Kontaktwinkelanalyse quantitativ bewertet. Einige Textilstücke wurden nach dem Waschen für 45 min bei unterschiedlichen Temperaturen im Trockenschrank getempert. Schon bei niedrigen Temperaturen zeigten sich positive Auswirkungen auf die Funktionalität der Beschichtung und auf die homogene Verteilung funktioneller Gruppen. Diese positiven Effekte sind auf die Regeneration der Polymerschicht durch Mobilisierung der Molekülstruktur zurückzuführen. Daten zur Beschichtung: $d = 195\text{ nm}$, $P = 60\text{ W}$, $p = 0,15\text{ mbar}$, $t = 3,9\text{ min}$, $\dot{V} = 34\text{ sccm } C_4F_8$.

Abbildung 24: Kontaktwinkelmessungen an wärmebehandelten gewaschener Textilien

Der intensive Kontakt des Textils mit Wasser führte offensichtlich zu einer reversiblen Minderung der wasserabweisenden Wirkung der Beschichtung. Durch das Waschen wurden die funktionellen Gruppen möglicherweise in ihrer Ausrichtung gestört und/oder mechanisch abgetragen. Die Störungen der Polymerschicht waren offenbar lokal unterschiedlich stark ausgeprägt, woraus die erhöhte Messwertstreuung resultiert. Durch Wärmezufuhr konnte die Polymerstruktur mobilisiert und somit reorientiert werden. Sie besitzt einen autophoben Charakter, der das erneute bürstenartige Ausrichten der funktionellen Gruppen bewirkte (Regeneration).

Da die Beschichtungszeit bei allen Leistungen identisch war, waren die bei niedriger Leistung (ca. 30 W) abgeschiedenen Schichten in der Regel vergleichsweise dünn. Die bei 100 W - 150 W abgeschiedenen Filme sind meist um den Faktor 2 dicker als die eben erwähnten. Dennoch weisen die bei niedriger Leistung polymerisierten Schichten mit die beste Funktionalität und Schichtbeständigkeit auf. Besonders deutlich wird dies bei C_4F_8 -Beschichtungen, die insgesamt über die beste Wasserabweisung und Beständigkeit verfügen. Die Ursache dafür ist, dass der chemische Aufbau der Polymerschicht bei hoher Leistung aus stärker fragmentierten Molekülen besteht, während er bei niedriger Leistung tendenziell den Monomeren im vernetzten Zustand entspricht.

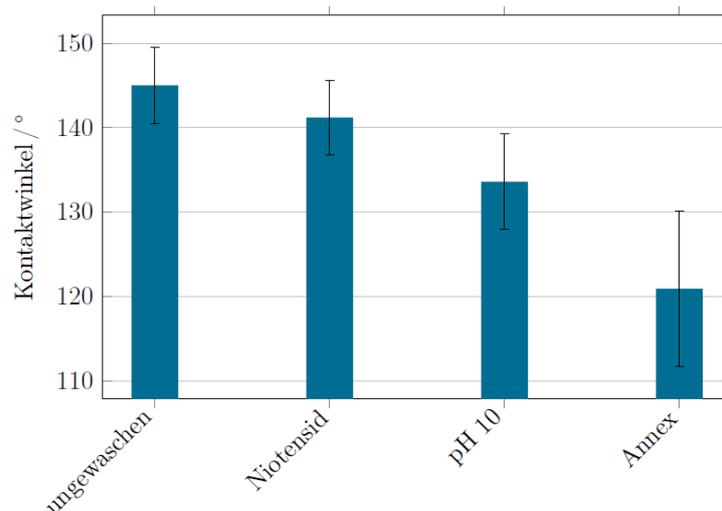


Abbildung 25: Einfluss unterschiedlicher von an kommerzielle Verfahren angelehnten Waschtests auf den Wasserkontaktwinkel

In Zusammenarbeit mit den Hohensteiner Instituten wurden Waschprozesse durchgeführt, mit denen gewerbliche Waschzyklen simuliert werden können. Ein Waschlösungsdurchgang nach ISO 105 C12 simuliert 5 - 10 gewöhnliche Waschungen, wie sie in der gewerblichen Wiederaufbereitung üblich sind. Die Testwaschungen wurden mit drei Teilstücken eines aus C_3F_6 beschichteten Textils in unterschiedlichen Waschflotten durchgeführt. Insgesamt wurden je drei Waschungen nach obiger Norm vollzogen, dies entspricht 15 - 30 gewerblichen Waschungen. Als Maß für die Wasserabweisung der Textilien wurde der Kontaktwinkel bestimmt. Die Messwerte vor und nach dem Waschen sind in Abbildung 25 dargestellt. Die Waschflotte mit nicht-ionischen Tensiden, kurz Niotensiden, besaß einen pH von ca. 8 - 9, die Waschflotte mit Annex einen pH von ca. 11. Somit scheint die Wasserabweisung mit zunehmendem pH-Wert abzunehmen. Eine Erklärung für die Abnahme des hydrophoben Charakters sowie die Zunahme der Standardabweichung ist die basische Hydrolyse der Polyesterfilamente des Gewebes. Diese Verseifung könnte zur irreversiblen Abspaltung und damit zum Abtrag der Ester-Gruppen sowie der sich darauf befindliche funktionelle Polymerschicht führen. Die Funktionsminderung konnte nicht durch Tempern regeneriert werden, was diese Hypothese unterstützt.

Die hydrophobe Eigenschaft der Oberfläche bleibt dennoch selbst bei höherem pH-Wert dem Test zufolge nach 15 - 30 gewerblichen Waschungen, abhängig von der eingesetzten Waschflotte, in verminderter Form bestehen.

Die Ölabweisung aller Beschichtungen entsprach in den besten Fällen der Benotung 1 gemäß AATCC 118. Besonders die unter Zugabe von Wasserstoff abgeschiedenen Schichten wurden sehr schnell von der ersten Testflüssigkeit benetzt. Die aus CHF_3 abgeschiedenen Schichten wiesen eine besonders geringe Ölabweisung auf. Besser hingegen schnitten die Beschichtungen

ab, bei denen bereits das Precursor-Monomer einen hohen Fluorgehalt hatte (Testnote 1). Die Werte der kommerziell erhältlichen Meditec C-Ausrüstung auf Basis von Fluorkohlenstoffen konnte nicht erreicht werden (siehe Abbildung 26, Vergleich zweier C4F8-Ausrüstungen mit Meditec C). Die alternativ erhältlichen kommerziellen Ausrüstungen auf Basis von Kohlenwasserstoffen wurden jedoch übertroffen.

	C2	C12	Meditec C (FC) ⁴
Schichtdicke (nm)	90	156	N/A
Wasserabweisung (AATCC 22)	100	100	100
Wasserabweisung nach Waschbelastung ⁵ (AATCC 22)	95	98	100
Ölabweisung (AATCC 118)	1	1	6

Abbildung 26: Vergleich zweier Plasmaausrüstungen mit einer kommerziellen nasschemischen Ausrüstung auf Meditec C von Lauffenmühle

Beschichtungsversuche mit Precursoren in flüssiger Form

Weitere Untersuchungen des IGVP befassten sich damit, ob und wie Precursoren in flüssiger Form als Aerosol zugeführt werden konnten. Technisches Ziel war es dabei, die Precursoren zu vernebeln und in eine bestehende Entladung einzubringen. Hierfür wurde eine Sprühdüse beschafft, welche ohne Trägergas arbeitet und die bereits anderweitig für Kombinationsschichten erfolgreich eingesetzt worden war. Zunächst wurde Perfluoromethyldecalin (C₁₁F₂₀, CAS 355-02-2) als Ausgangssubstanz eingesetzt. Die Auswahl fiel auf dieses Molekül, da aus vielen Plasmapolymersationsprozessen bekannt war, dass eine Ringöffnung über Elektronenstöße erfolgen und somit Polymerisation initiieren kann.

Perfluormethyldecalin ließ sich zunächst nicht hinreichend vernebeln. Dies war auf die hohe Viskosität zurückzuführen. Es wurde daher Perfluorohexan (C₆F₁₄, CAS 355-04-4) zugegeben. Eine Untersuchungsreihe ergab, dass bereits 5 Gew.-% ausreichend waren, um die Aerosolbildung zu ermöglichen. Aufgrund des höheren Dampfdrucks des Perfluorohexan stieg der Druck im Plasmareaktor an, so dass die Entladung nicht dauerhaft aufrechterhalten werden konnte. Um das vorübergehende Erlöschen der Entladung zu kompensieren und die abgeschiedenen Schichten zu stabilisieren, wurden diese im Plasma nachvernetzt.

Es wurden 10 Elektrodenanordnungen in Kombination mit unterschiedlichen Plasmaanregungsfrequenzen untersucht, um zum einen ein Verlöschen des Plasmas möglichst hinauszuzögern und zum anderen eine möglichst schnelle Wiederzündung der Entladung zu

ermöglichen. Als zielführend stellten sich dabei die in Abbildung 27 gezeigten Anordnungen heraus.

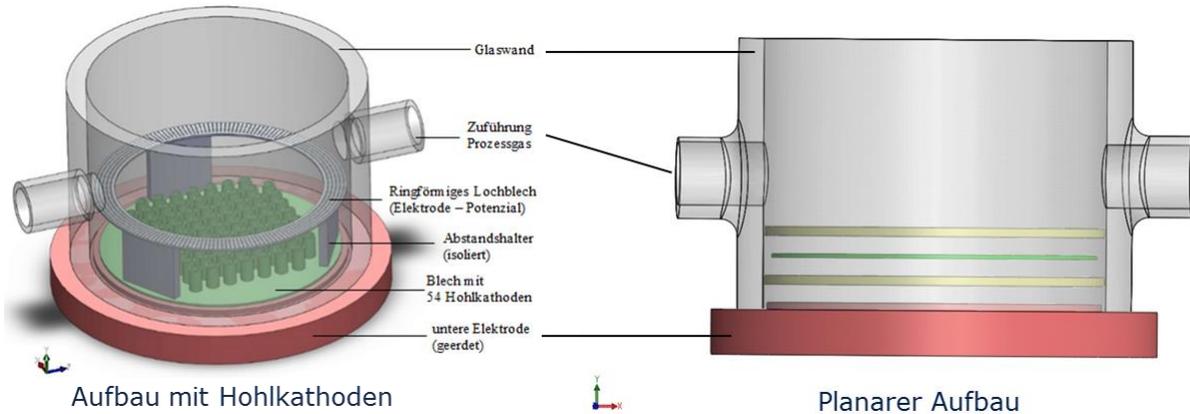


Abbildung 27: Zwei Aufbauten für optimale Zündung und Homogenität.

Links: Ringelektrode mit Hohlkathoden-artigen Gegenelektroden;

rechts: planare Elektrodenkonfiguration

Die im Nachfolgenden ausgeführten Versuchsergebnisse beziehen sich auf die in Tabelle 4 wiedergegebenen Versuchsparameter. Die Aktivierungszeit ist dabei die Dauer, in der die Entladung vor Einsprühen der Precursoren brannte. Die Nachvernetzungszeit bezeichnet die Dauer, in der die Entladung nach Wiederezündung aufrechterhalten wurde, um die Schichten zu vernetzen.

Tabelle 4: Untersuchungsparameter der Sprühversuche

Versuchsparameter	Bereich
Elektrodenanordnung	Planarer Aufbau oder Aufbau mit Hohlkathoden
Prozessgas	Helium oder Argon
Monomer	$C_{11}F_{20}$ (Gemisch)
Aktivierungszeit	10 s (konstant)
Nachvernetzung	30 s bis 360 s
Leistung	30 W bis 110 W

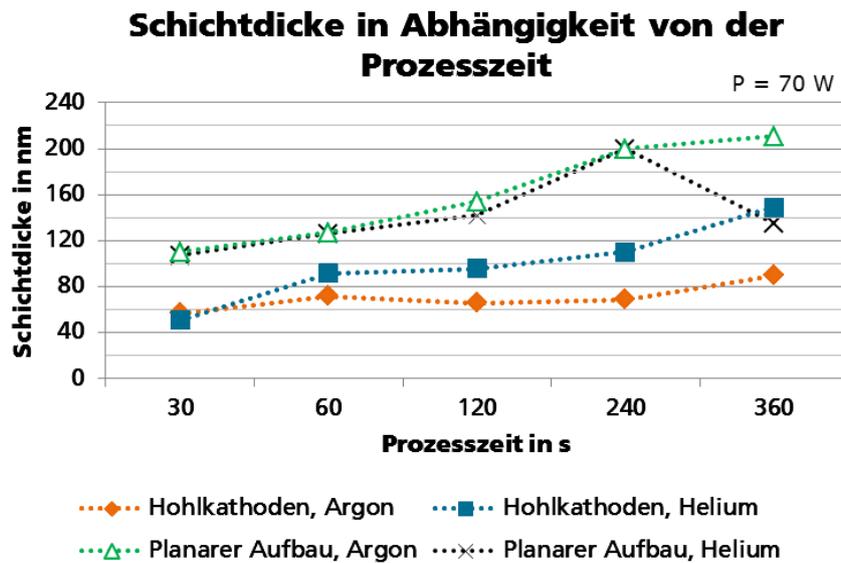


Abbildung 28: Erreichte Schichtdicken im Hohlkathoden-artigen sowie im planaren Aufbau in Abhängigkeit von der Nachvernetzungsdauer

Die sich in Abhängigkeit von der Nachvernetzungsdauer ergebenden Schichtdicken (gemessen auf einem Siliziumwafer) sind in Abbildung 28 dargestellt. Hierbei wurde eine konstante Leistung von 70 Watt verwendet. Man erkennt, dass die Elektrodenkonfigurationen unterschiedlich gut dazu geeignet waren, den Sprühnebel als Schicht auf der Oberfläche anzubinden. Der planare Aufbau schien hierfür besser geeignet.

Die Messreihen zeigten des Weiteren, dass die Schichtdicke mit längerer Nachvernetzungsdauer weiter zunimmt. Dies ist aller Wahrscheinlichkeit nach auf die Freisetzung des Precursors von den Kammerwänden zurückzuführen: Der Precursor besitzt einen Dampfdruck von etwa 260 Pa bei einer Temperatur von 20 °C und gelangt demnach zeitverzögert von Reaktorbereichen, in denen kein Plasma brennt und somit keine Vernetzung stattfindet, aus als Dampf in die Entladungszone, wird dort aktiviert und scheidet sich als Schicht ab.

Da oberhalb von 240 s Nachvernetzungsdauer keine starke Zunahme, bzw. bei Verwendung von Helium sogar eine Abnahme der Schichtdicke bei Verwendung des planaren Aufbaus festzustellen war, wurde eine Nachvernetzungsdauer von 240 s für die folgenden Versuche festgelegt.

Im folgenden Abschnitt ist der Einfluss der Plasmaleistung auf die Schichteigenschaften dargestellt. Ziel dieser Untersuchung war es, einen Leistungsbereich zu bestimmen, in dem die Schichten eine hohe Funktionalität und eine hohe Waschbeständigkeit aufweisen. Diese Eigenschaften stellen bei Plasmabeschichtungen häufig einen Zielkonflikt dar, da einerseits ein

hoher Funktionserhalt (niedrige Leistung) und andererseits ein hoher Vernetzungsgrad (hohe Leistung) gefordert sind.

Für diese Untersuchungen wurde die planare Elektrodenanordnung in Abbildung 27, rechts, mit Argon als Prozessgas eingesetzt. Die Waschprozesse wurden wie oben bereits beschrieben durchgeführt. Die Bewertung erfolgte mit dem ebenfalls dort dargestellten Berieselungstest (AATCC 22), aus dem Spraynoten zwischen 0 (vollständige Benetzung) und 100 (maximale Wasserabweisung) resultieren.

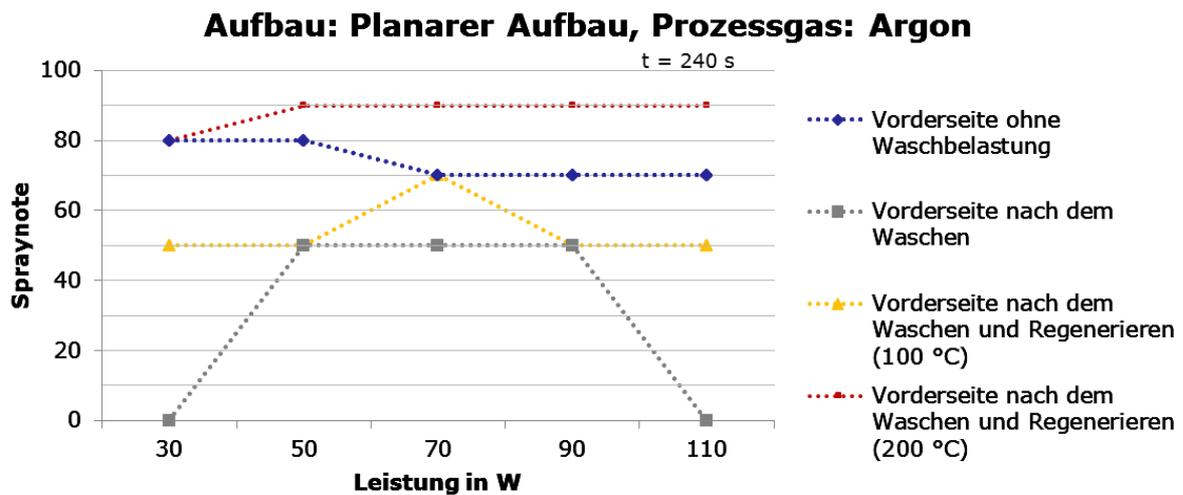


Abbildung 29: Berieselungstest von Perfluoromethyldecalin-Beschichtungen. Die Plasmaleistung hat ebenso wie die Regenerationstemperatur einen deutlichen Einfluss auf die erzielten Spraynoten

Die mit Perfluorodecalin beschichteten Textilien erreichen Spraynoten zwischen 70 und 80. Diese Werte liegen deutlich unter den mit gasförmigen Precursoren erreichten Werten. Wie die Ergebnisse weiterhin zeigen, tritt infolge des Waschvorganges zunächst immer eine Verschlechterung der Spraynote ein. Über eine Wärmebehandlung bei 100 °C im Trockenschrank kann dieser Effekt jedoch gemindert, bei 70 W Plasmaleistung sogar rückgängig gemacht werden. Wird die Wärmebehandlung bei noch höheren Temperaturen durchgeführt, so wird, wie hier am Beispiel einer Behandlung bei 200 °C gezeigt, sogar eine Verbesserung der Wasserabweisung über die Ursprungswerte hinaus erreicht. Die zugehörigen Fotografien sind in Abbildung 30 zusammengefasst. Die Ölnote nach AATCC 118 dieser Beschichtungen lag bei ca. 2.

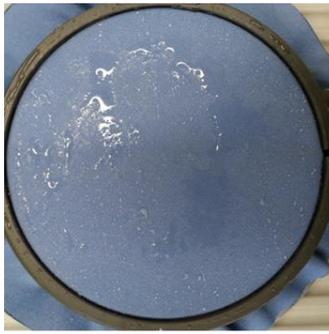
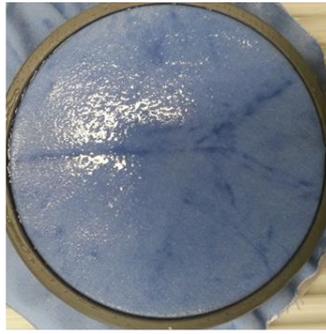
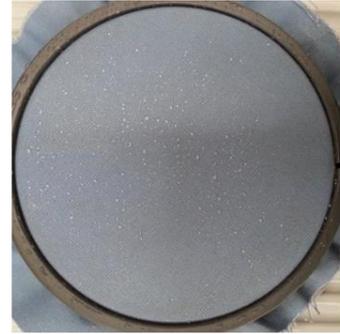
**Vorderseite ohne Waschen****Vorderseite nach Waschen****Vorderseite nach Regenerieren**

Abbildung 30: Berieselungstests vor und nach dem Waschen sowie nach Regenerieren der Beschichtung im Trockenschrank bei 200 °C.

Im Anschluss an diese Untersuchungen wurden weitere fluorhaltige und fluorfreie Verbindungen über das gleiche Verfahren eingebracht. Es handelte sich dabei um:

- Perfluoro(methylcyclohexane), CAS 355-02-2,
- Perfluoro(1,3-dimethylcyclohexane) , CAS 335-27-3,
- Perfluorohexane, CAS 355-42-0,
- Perfluoroheptan, CAS 335-57-9,
- Perfluorononane, CAS 375-96-2,
- Perfluorodecalin, CAS 306-94-5,
- 2,4,6,8-Tetramethylcyclotetrasiloxane, CAS 2370-88-9,
- Vinyltrimethylsilane, CAS 754-05-2,
- Hexamethyldisiloxan, CAS 107-46-0.

Dabei wurde stets 1 ml Flüssigkeit eingesprüht. Die Leistung betrug 50 W, die Nachvernetzungsdauer 240 s. Alle Proben wurden nach der Plasmabehandlung für 45 min bei 100 °C im Ofen konditioniert. Die Ergebnisse der Berieselungstests sind in Abbildung 31 dargestellt.

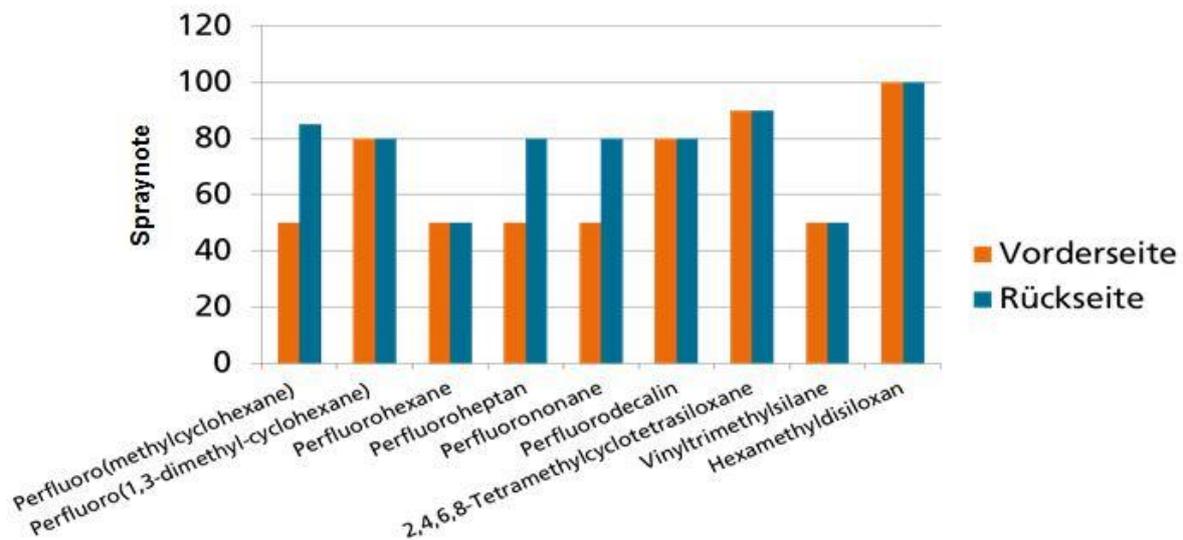


Abbildung 31: Ergebnisse der Berieselungstests (Spraynote) mit weiteren perfluorierten und fluorfreien Verbindungen

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die perfluorierten Ausrüstungen mit Aerosolen hinter den Ergebnissen der gasförmigen Precursoren zurückbleiben. Positiv ist allerdings anzumerken, dass die fluorfreie Behandlung mit HMDSO hier sehr gute Ergebnisse zeigt, die für rein hydrophobe Ausrüstungen, bei denen keine Oleophobizität benötigt wird, interessant ist.

Aufskalierung der PECVD- und der Sprühbeschichtungen

Weiterhin sollten Untersuchungen zur Übertragung der Sprühbeschichtungen erfolgen. Hierfür wurde ein Vakuumrezipient für die Prozessübertragung konzipiert. Die Konstruktion ist in Abbildung 32 wiedergegeben. Die fertige Kammer ist in Abbildung 33 abgebildet. Im Inneren wurde eine Trommel angebracht, auf welcher ein Textil befestigt werden kann. Anschließend wurden Überlegungen angestellt, wie eine möglichst homogene Schichtdickenverteilung über die gesamte Bahnbreite gewährleistet werden kann. Die wesentlichen Punkte hierfür sind

- Homogenität der elektrischen Feldverteilung über die gesamte Breite,
- Homogene Verfügbarkeit von Monomer über die gesamte Bahnbreite.

Beide Anforderungen sind durch die Ergebnisse aus Abbildung 21 bedingt: es muss gewährleistet sein, dass über die Bahnbreite identische Verhältnisse vorliegen und nicht lokal Monomer- oder Energiedefizienz auftritt. Dieser Skalierungsfehler ist selbst bei kommerziell erhältlichen Anlagen beobachtbar, z. B. in Form der Gaszufuhr auf einer Seite der Bahn und Anordnung der Pumpe auf der Gegenseite. Dieser Fehler bewirkt eine höhere Monomer-Verfügbarkeit und damit verbunden eine höhere Abscheiderate auf der Zufuhrseite als auf der Pumpenseite. Die Schichtchemie ist ebenfalls stark verändert.



Abbildung 33: Kammer im von Rovak gelieferten Zustand.

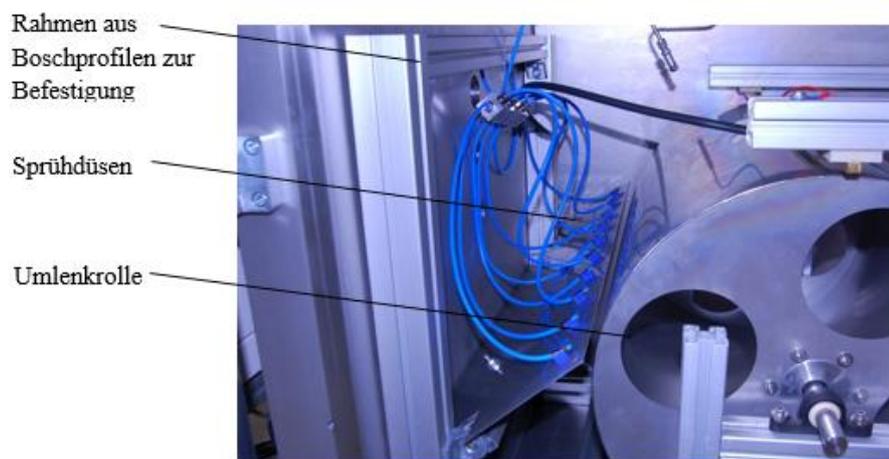


Abbildung 34: Gaszufuhr im Detail.



Abbildung 35: links: Gasabsaugung des Prozessgases während des Prozesses, rechts: Absaugung zur Schnelleвакуierung der Kammer.

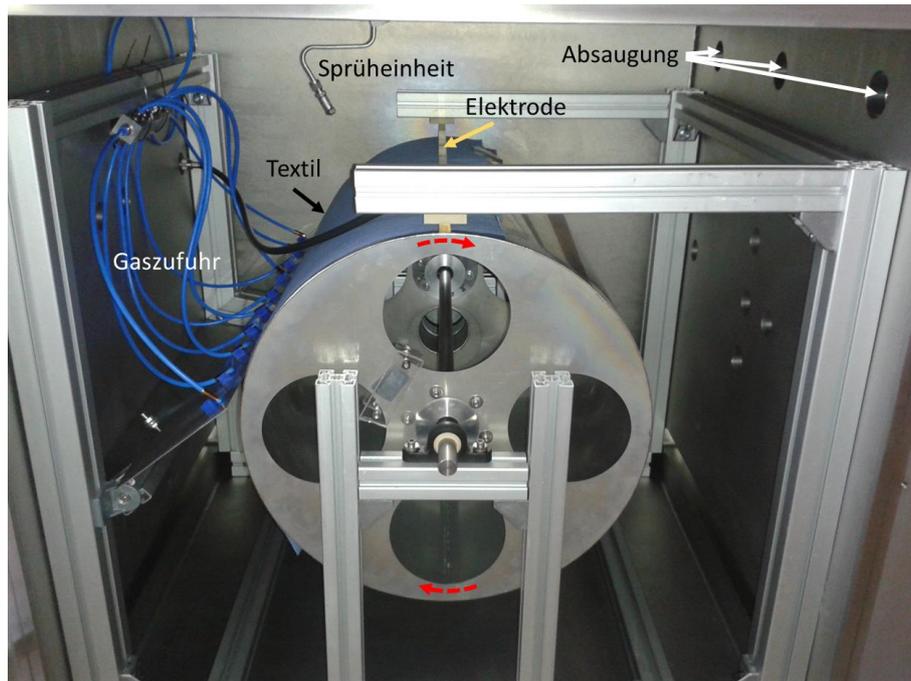


Abbildung 36: Kammer mit Plasmakomponenten.

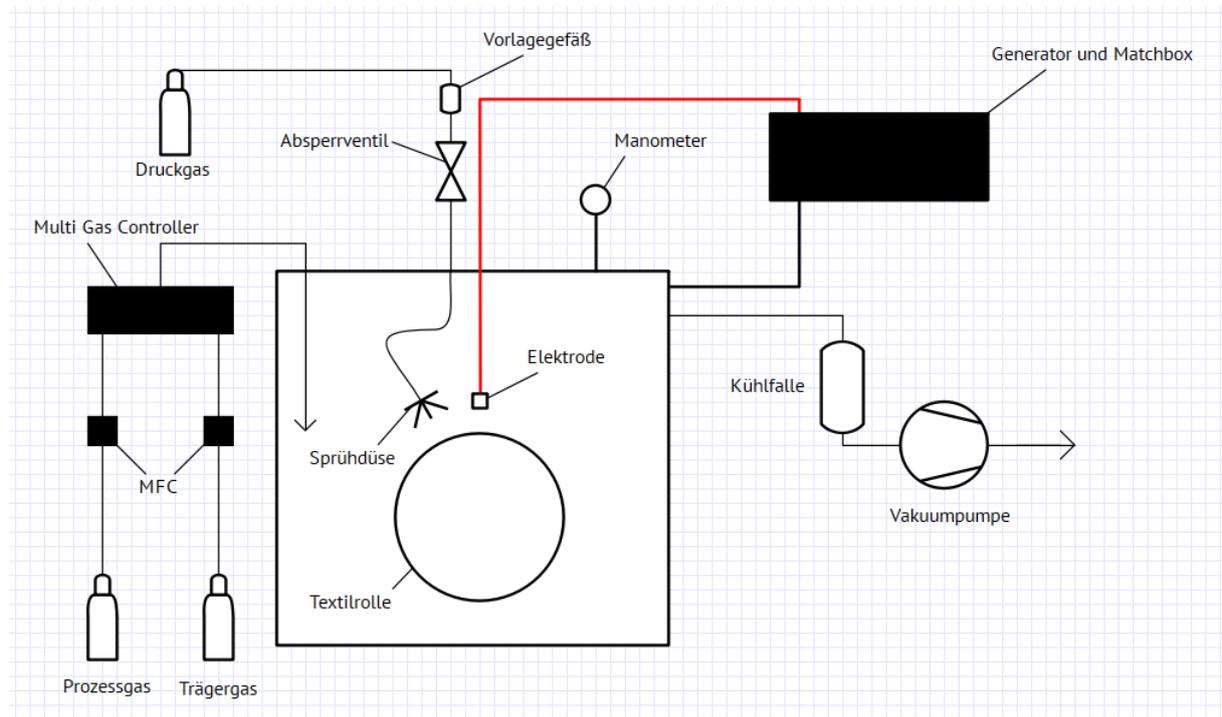


Abbildung 37: RI-Fließbild der Anlage.

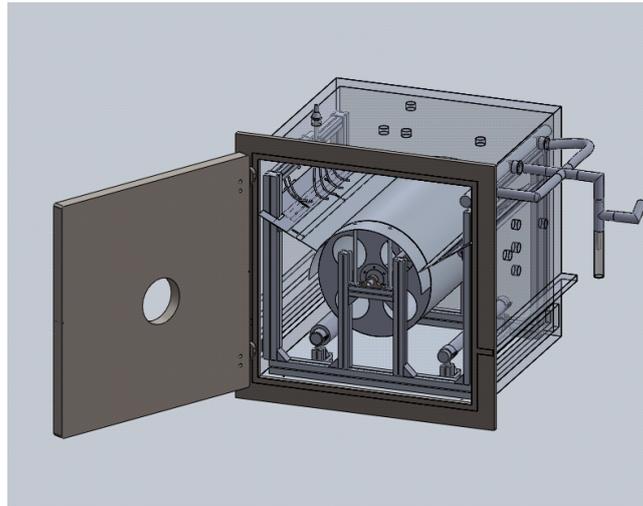


Abbildung 38: Vollständige Auslegung mit Beschichtungseinheit.

Übertragung der Beschichtungen

Die zuvor in den Labor-Batch-Anlagen durchgeführten Beschichtungen wurden auf die Plasmakammer übertragen. Die Gaszufuhr erfolgte im Falle der Verwendung gasförmiger Precursoren über die Gaseinlassschläuche links im Reaktor. Im Falle der Beschichtung mit flüssigen Precursoren wurde die Sprühdüse eingesetzt, Trägergase wurden dabei über die Gaseinlassschläuche nach Bedarf zugesetzt.

Die Vorgehensweise ist im Flussdiagramm (Abbildung 39) dargestellt.

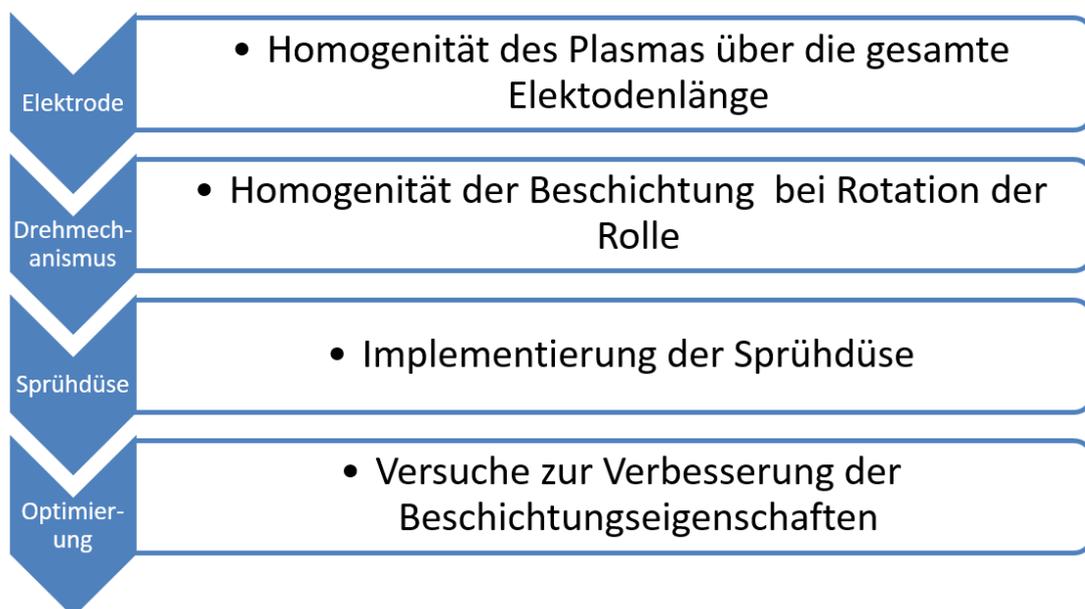


Abbildung 39: Vorgehen bei der Übertragung vom Batch- zum Kammerprozess.

Elektrodenanordnung

Nach Evakuierung des Reaktors wurde ein C_4F_8 -Gasfluss von 20 sccm eingestellt und anschließend ein Plasma gezündet. Zur Bestimmung der Abscheiderate wurde jeweils ein Textilstück mit Siliziumwafern bestückt und im Abstand von 30 cm auf die Rolle geklebt. Wie Abbildung 40 zu entnehmen ist, kann mit der Stabelektrode aus Abbildung 34 eine gute Homogenität über die Bahnbreite erreicht werden.

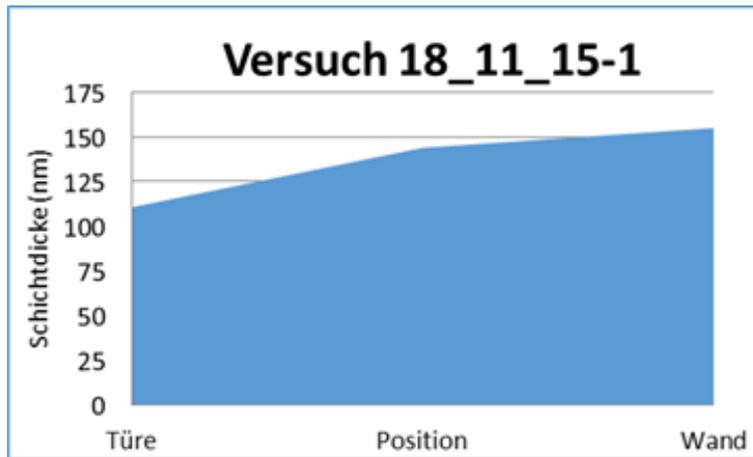


Abbildung 40: Schichtdickenanalysen zur Elektrodenanordnung.

Drehmechanismus, Rotation des Substrats

Im Versuch 20_11_15-2 wurde die mit dem Textil bestückte Rolle 10 Minuten während des Beschichtungsvorgangs gedreht. Die Schichtdickenverteilung ist in Abbildung 42 dargestellt. Im Spraytest wurde die Note 70 erzielt, was ebenfalls auf eine ausreichende Grundlage für weitere Tests schließen lässt.



Abbildung 41: Positionierung der Wafer im Rotationsexperiment.

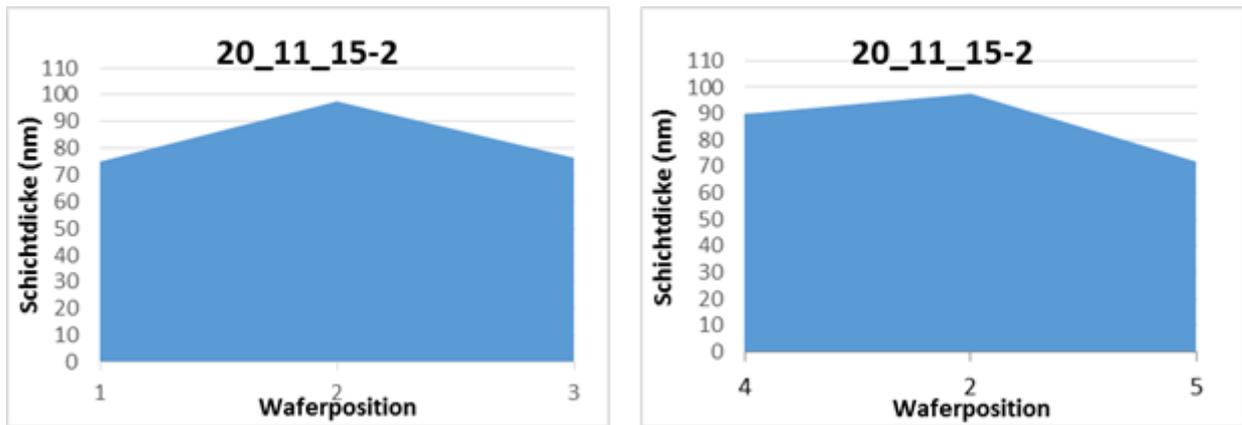


Abbildung 42: Schichtdickenverteilung bei rotierendem Substrat.

Sprühversuche

Für die Sprühversuche im Rezipienten wurde ausschließlich auf Hexamethyldisiloxan zurückgegriffen. Wie zuvor gezeigt werden konnte, ergab der Precursor sehr gute Werte in der Sprühbewertung (Abbildung 31). Die besten Ausgangsverbindungen auf Fluorbasis ergaben keinen signifikanten Mehrwert hinsichtlich der Ölabweisung, sodass diese aus Kostengründen nicht genutzt wurden.

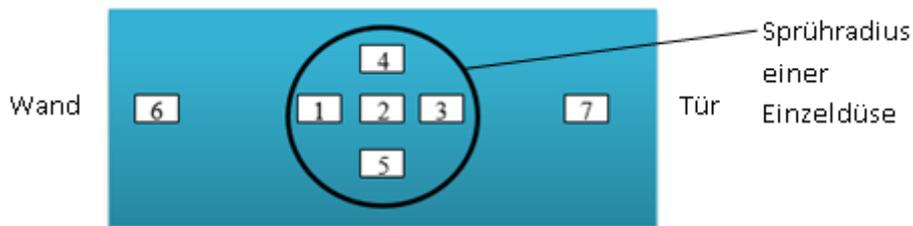


Abbildung 43: Waferpositionen während der Sprühversuche.

Beim Aufsprühen des Schichtbildners Hexamethyldisiloxan musste zunächst untersucht werden, wie der infolge des hohen Dampfdrucks resultierende Druckanstieg in Grenzen gehalten werden kann. Dies ist möglich, sofern HMDSO in der Plasmaphase hinreichend aktiviert werden kann, sodass die Schichtabscheidung der Verdampfung entgegenwirken kann. Zur Ermittlung einer geeigneten Kombination der Prozessparameter wurden vier verschiedene Zusammenstellungen ausgetestet. Die Verteilung der Messwafer ist in Abbildung 43 dargestellt.

Versuch	Menge eingespritzten HMDSO	Leistung	Durchfluss Trägergases	Sprühdruck
I	2 ml	30 W	20 sccm	3 bar

II	1 ml	30 W	5 sccm	3 bar
III	1 ml	40 W	5 sccm	3 bar
IV	1 ml	40 W	5 sccm	2 bar

In den Versuchen I und III kam es zu starken Druckanstiegen, die zum Verlöschen des Plasmas führten. In den Versuchen II und IV kommt es zu moderaten Druckanstiegen auf maximal 0,5 mbar, die Plasmaentladung konnte aufrechterhalten werden. Für die weiteren Untersuchungen wurde mit den Parametern IV weitergearbeitet.

Optimierung

Im folgenden Prozess wurden verschiedene Modelle mit unterschiedlichen Variationen zur Beschichtung des Textils erprobt. Zunächst wurden Versuche durchgeführt, bei denen die Prozessparameter konstant gehalten wurden und nur der Zeitpunkt des Sprühvorgangs verändert wurde. Es stellte sich heraus, dass eine homogenere Abscheidung erreicht wird, wenn das Einsprühen des flüssigen Monomers in das bereits brennende Plasma erfolgt.

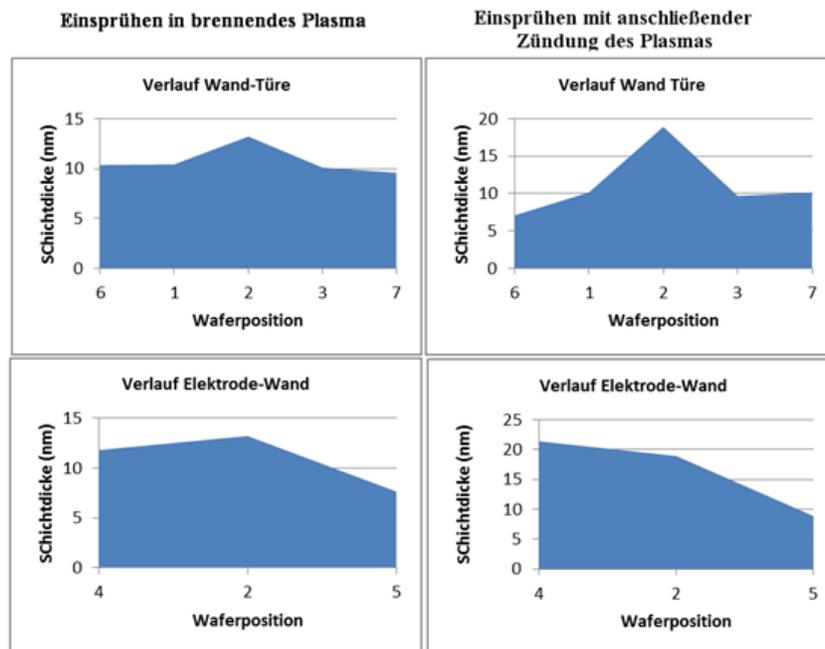


Abbildung 44: Variation des Einsprühzeitpunktes, Auswirkung auf das Schichtdickenergebnis.

Die erzielte Schichtdickenverteilung ist in Abbildung 44 für zwei Versuchsdurchführungen wiedergegeben. Erwartungsgemäß ist die Abscheidung im Bereich des Sprühkegels am höchsten, doch auch außerhalb des besprühten Bereiches wird Schicht abgeschieden. Dies ist einerseits auf das Vorhandensein von Aerosol außerhalb des Sprühkegels, zum anderen aber auch auf das Verdampfen eines HMDSO-Anteils zurückzuführen. Die Schichtdicke war jedoch zu dünn, um eine vollständige Bedeckung der Textiloberfläche zu ermöglichen. Als Note im Spraytest resultierten Bewertungen zwischen 0 und 50. Die eingebrachte Menge HMDSO wurde für die Folgeuntersuchungen daher auf 2 ml erhöht. Zudem wurde das Substrat zuvor in einem Argonplasma aktiviert und die abgeschiedene Schicht im Plasma nachvernetzt.

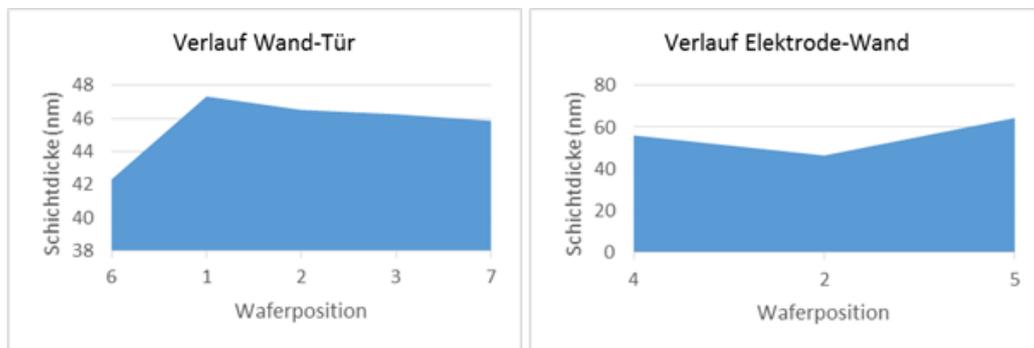


Abbildung 45: Auswirkung von Aktivierung und Nachvernetzung auf das Schichtdickenergebnis.

Die Analysen zeigen eine gute Schichtdicke zwischen 42 und 64 nm. Im Spraytest wurde eine Note von 70 erreicht. Dieser Wert ist als der Wert anzusehen, der mit der vorhandenen Elektrodenkonfiguration und Gasführung erreicht werden kann: Grund hierfür ist unter anderem die geringe Verweilzeit des Textils in dem plasmaaktiven Bereich. Die verbaute Vierkant-Elektrode mit einer Breite von 1 cm liefert einen relativ kleinen Bereich, in dem sich das Gas im Plasmazustand befindet und in dem die Plasmapolymerisation stattfindet. Würde man dieses Ergebnis auf eine Rolle-zu-Rolle-Anlage übertragen, so wäre die Verweildauer im Plasma noch zusätzlich verringert. Dennoch ist das Ergebnis als gute Grundlage für weitere Optimierungen anzusehen:

- Eine der Form der Umlauftrommel angepasste Elektrodenfläche würde es ermöglichen, eine längere Plasmakontaktzeit zu ermöglichen.
- Diese Elektrode würde des Weiteren verhindern, dass Monomer abseits der Plasmazone direkt in die Pumpe gelangen kann. Diese Maßnahme könnte durch weitere Gasführungsmaßnahmen ergänzt werden, die ein Vorbeiströmen an der Behandlungstrommel verhindern.

Die vorgeschlagene Elektrodenkonfiguration ist bereits konzipiert, konnte im Rahmen der Projektlaufzeit jedoch nicht mehr umgesetzt werden.

Fazit

Es wurde gezeigt, dass eine Beschichtung von Textilien über die Gasphase sowie mittels flüssigen Precursoren in einem großen Reaktor möglich ist. Der Chemikalieneinsatz ist bei beiden Verfahren minimal. Verbesserungen an dem System können die Beschichtungen wettbewerbsfähig machen, hierfür sollten jedoch die Precursorführung und die Plasmakontaktzeit weiter optimiert werden.

3.2.3 Umweltbilanzierung

Gemeinsam mit Frau Dr. Ott (Universität Jena) wurden Precursoren recherchiert (Abbildung 46) bzw. deren Einwirkungen auf die Umwelt bilanziert (Abbildung 47). Der Vergleich der Abbildung 46 mit Abbildung 47 zeigt, dass die Bewertungsergebnisse nicht immer eindeutig sind (als Beispiel sei hier das Octamethylcyclotetrasiloxan (erste Säule im Diagramm) benannt). Dennoch ist es möglich, eine ungefähre Bewertung vorzunehmen. Bei Fluorkohlenstoffverbindungen ist die tendenziell hohe Persistenz (■ **Persistency**) in der Umwelt hervorzuheben (dies gilt in unterschiedlicher Ausprägung für alle in Abbildung 46 dargestellten Substanzen). Bei vollständig mit Fluor abgesättigten Verbindungen (z. B. Trifluormethan (5. Säule), Hexafluorethan (6. Säule)) ist die Toxizität (akut und chronisch) gemäß der EHS (Environment, Health, Safety)-Bewertung gering, die Unpolarität führt gleichzeitig zu einer geringen Aquatoxizität (■ **Aquatic Toxicity**). Wird jedoch durch Wasserstoffsubstitution eine Polarität erzeugt oder ist die Verbindung ungesättigt, tritt Aquatoxizität auf (Dodecafluorheptyacrylat (2. Säule)). Doppelbindungen sowie Ringstrukturen innerhalb des Fluorkohlenstoffgerüsts bewirken eine chemische Instabilität. Dies führt für Ringstrukturen (Octamethylcyclotetrasiloxan (1. Säule) und Octafluorcyclobutan (4. Säule)) zur Bewertung als chronisch toxisch (■ **Chronic Toxicity**), für Doppelbindungen als akut toxisch (■ **Acute Toxicity**), z. B. im Fall von Hexafluorpropen (3. Säule)).

Das in dem Vorhaben als fluorfreie Alternative untersuchte HMDSO (Hexamethyldisiloxan) wird nach Abbildung 47 von der gesundheitlichen Wirkung (H) her als unschädlich eingestuft. Umweltauswirkungen sind hier wie bei den anderen gelisteten siliziumorganischen Verbindungen bei Freisetzung jedoch vorhanden.

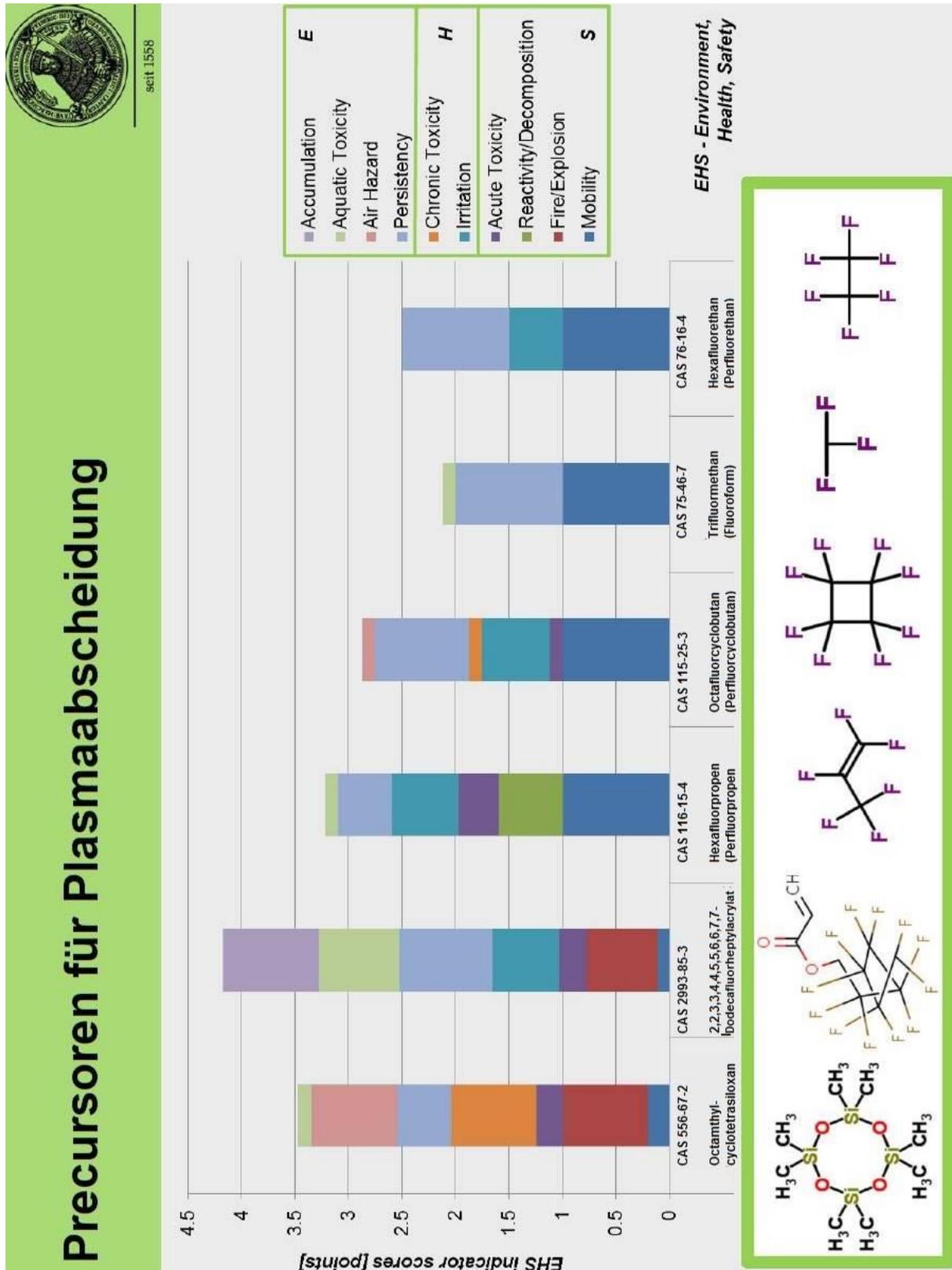


Abbildung 46: Bilanzierung Dr. Ott, Jena

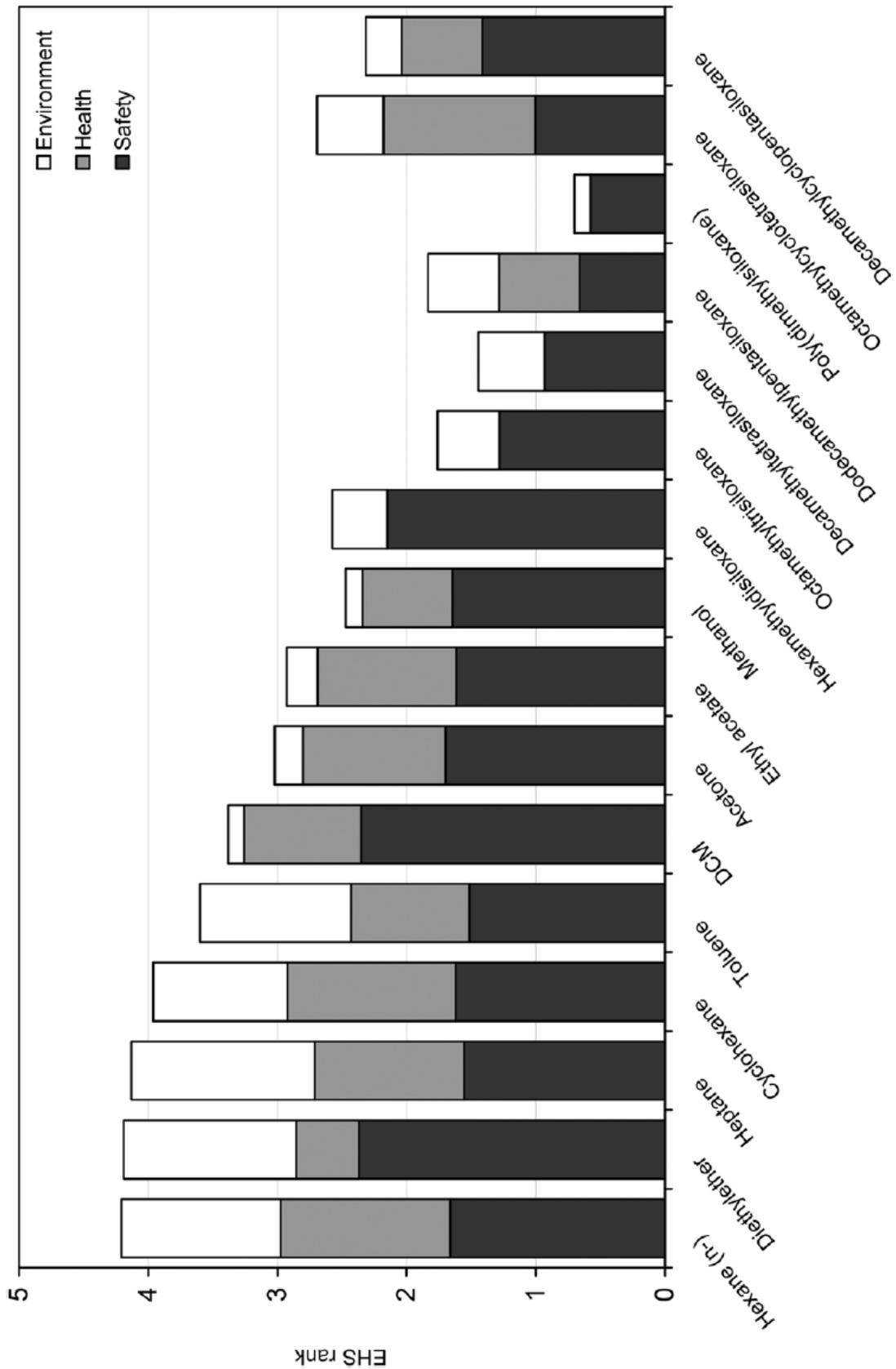


Abbildung 47: Abbildung aus M.A.A. Rani et al.: "The potential of methylsiloxanes as solvents for synthetic chemistry applications", Green Chem., 2014, 16, 1282 [16].

Da die Verbindungen (z.B. Hexafluorpropen und Octafluorocyclobutan) im Plasma umgesetzt werden, ist davon auszugehen, dass die Precursoren in ihrer ursprünglichen Form nicht mehr vorliegen. Eine Abschätzung dazu wurde von der Plasma Electronic GmbH wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben durchgeführt und Lösungsvorschläge erarbeitet (Gaswäscher, optimierte Zuführeinheiten). Aufgrund vor allem aber der sehr geringen Menge an eingesetzten Chemikalien je Quadratmeter (für PECVD ca. 1 l/Prozess = $0,1 \text{ l/m}^2$ oder 1 g/m^2 und nach Kapitel 3.2.1 Abgasmengen von 1 mg/m^2) und der hohen Effizienz des Plasma-Prozesses (nach obiger Abschätzung für dampfförmige Precursoren im Abgas etwa $0,5 \text{ sccm} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/min}$ (etwa $2 \cdot 10^{-3} \text{ g/h}$), was bei einer Prozesszeit von 5 Minuten $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/m}^2$ bzw. $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ g/m}^2$ entspricht) kann davon ausgegangen werden, dass die bei der Wäsche freigesetzten Mengen umwelttechnisch nicht relevant sind.

Fazit: Bei optimierter Prozessführung und idealer Umsetzung der Precursoren sind somit sowohl für gasförmige als auch für dampfförmige Precursoren geringe Abgasmengen von nur ca. 1 mg/m^2 bei sehr geringem Chemikalieneinsatz im Bereich von 1 g/m^2 möglich.

Bei den nasschemischen Verfahren enthält 1 kg Textil ca. 40 g Polymer, was etwa 8 g/m^2 entspricht (bei sehr guten 80 % Flottenaufnahme entspricht dies einem Einsatz von 10 g/m^2). Insgesamt werden aktuell jährlich mehrere 10 t Fluorchemikalien (geschätzt 50 t) für die Aus- und Nachrüstung in Deutschland verwendet. Schon die eingesetzten Chemikalienmengen sind also bei Plasmaverfahren gegenüber den traditionellen Verfahren um eine Größenordnung reduziert. Wie viel Chemikalien bei den klassischen chemischen Verfahren freigesetzt werden, ist nur sehr schwer abzuschätzen. Wie bereits erwähnt, ist die Flottenaufnahme im Foulardprozess (Zwangsapplikation) meist zwischen 60 und 80 %. Untersuchungen, wie viel tatsächlich nach dem ersten Waschen auf dem Textil verbleiben, gibt es (noch) nicht. Bei der Nachhydrophobierung (Aufziehprozess) dürfte der Anteil an Polymer, der in der Flotte verbleibt, bei ca. 30 % liegen.

Zusätzlich werden in klassischen Verfahren zur Verbesserung der Benetzung Netzmittel (nicht immer) und zum Einstellen des pH-Wertes Essigsäure zugesetzt. Die genauen Mengen richten sich nach dem verwendeten Produkt. Diese Chemikalien entfallen bei dem im Projekt entwickelten Plasmaprozessen komplett.

Die Leistungsaufnahme bei Plasmaprozessen (nachfolgend am PECVD-Beispiel) ist von vier Hauptkomponenten bestimmt:

1. Vakuumsystem:

Für die schnelle Ausrüstung sind hohe Gasdurchsätze und damit hohe Pumpleistungen notwendig. Das in Abbildung 11 dargestellte Vakuumsystem weist eine Nennleistung von etwa 22 kW auf. Allerdings werden davon im Vakuumbetrieb durchschnittlich nur etwa

10 kW benötigt. Eine energiesparende Alternative wäre der Einsatz einer Turbomolekularpumpe anstelle einer Wälzkolbenpumpe, deren Leistungsaufnahme bei gleicher Pumpleistung bei nur etwa 1 kW liegt. Durch die Verwendung einer kleineren Vorvakuumpumpe könnte der Energieverbrauch des Vakuumsystems etwa halbiert werden. Allerdings sind Turbomolekularpumpen weniger robust und deren Einsatzfähigkeit müsste für die diskutierten Prozesse im Einzelfall geprüft werden.

2. Plasma-Anregung im Reaktionsraum:

Da die benötigten Plasmaleistungen eher gering sind (ca. 1 kW), kann die Anschlussleistung mit ca. 2 kW abgeschätzt werden

3. Plasma-Anregung im Abgasbrenner:

ca. 1-2 kW

4. Abgaswäscher:

ca. 0,2 kW

Alle anderen Verbraucher sind als vernachlässigbar anzusehen. Die Leistungsaufnahme einer energieoptimierten industriellen Plasma-Anlage kann somit mit etwa 10 – 15 kW abgeschätzt werden.

Schätzt man den Durchsatz bei optimierten Prozessbedingungen auf etwa 20 kg Textil/h, so ergibt sich ein Energieverbrauch von etwa 0,5 kWh/kg Textil.

Der Vergleich mit traditionellen Verfahren gestaltet sich schwierig. Der Hauptenergieverbrauch liegt dort bei der Trocknung des Restwassers. Dieser kann (bei Berücksichtigung der Daten aus dem DBU-Projekt AZ 27110: „Entwicklung eines innovativen Applikationsverfahrens zur reststofffreien Imprägnierung von textilen Warenbahnen“ [2]) zu etwa 0,4 kWh/kg Textil abgeschätzt werden (Die Universität Hohenstein schätzt sogar eher auf 2,5-3,0 MJ/kg, also 0,9 kWh/kg). Dabei sind Verluste, Wirkungsgrad und andere Energieverbraucher (Badheizter etc.) überhaupt nicht berücksichtigt. Auch hier gestaltet sich eine weitere Abschätzung schwierig. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass der Gesamtenergieeintrag bei den traditionellen Verfahren signifikant höher liegt als der für die Plasmaverfahren abgeschätzte Wert von 0,5 kWh/kg Textil. Vorsichtig betrachtet kann das Plasma-Verfahren also auch aus energetischer Sicht Vorteile gegenüber den traditionellen Ausrüstungen bieten.

Im Folgenden wird ein klassischer Prozess (Foulard) mit den hier untersuchten Plasmaprozessen tabellarisch nochmals zusammenfassend verglichen:

Tabelle 5: Vergleich der Umwelteffekte der Plasmaverfahren mit den traditionellen Verfahren

	Traditionell (Foulard-Prozess)	Plasmaverfahren
Chemikalieneinsatz	10 g/m ²	< 1 g/m ²
Umwelteintrag Fluorchemikalien	< 1 g/m ² (keine genauen Angaben)	0,001 ... 0,01 g/m ²
Umwelteintrag anderer Chemikalien	Essigsäure, Netzmittel	keine
Energieeintrag	Mindestens 0,4 ... 0,9 kWh/kg allein für die Trocknung des Restwassers	ca. 0,5 kWh/kg insgesamt
Kosten	0,06 €/m ²	ca. 0,2 €/m ²

Der größte Vorteil der Plasmaverfahren liegt somit in der Reduzierung des Einsatzes und des Umwelteintrages von Chemikalien. Beim Energieverbrauch liegen Plasmaverfahren mindestens gleich auf. Die Kosten sind durch die hohen Investitionskosten erwartungsgemäß signifikant höher. Es muss betont werden, dass die vorliegenden Informationen zu den klassischen Verfahren an dieser Stelle für einen aussagekräftigen Vergleich nicht ausreichend sind und die Ergebnisse einer weiteren unabhängigen Untersuchung bedürfen.

Ein weiterer Aspekt ist die sichere Handhabung der eingesetzten Chemikalien durch die Plasmaprozesse. Es ergeben sich deutliche Sicherheitsvorteile im Vergleich zu nasschemischen Behandlungsmethoden: Die eingesetzten Substanzen werden hocheffizient im Plasma umgesetzt, Initiatoren werden nicht benötigt und hochaktive Reagenzien liegen in der abgeschlossenen Plasmakammer nur während der Entladung vor. Im Gegensatz dazu liegen bei der nasschemischen Ausrüstung reaktive und zum Teil toxische Verbindungen permanent und in großen Mengen vor. Von diesen geht daher eine permanente Gesundheitsgefahr für das Personal aus (Exposition), bei Freisetzung drohen große Umweltschäden. Plasmaprozesse erfordern somit geringere Sicherheitsmaßnahmen für das Betriebspersonal. Das Risiko einer fahrlässigen oder beabsichtigten Freisetzung von Schadstoffen in die Umwelt ist darüber hinaus deutlich reduziert.

Aktuell favorisieren wir den Einsatz der gasförmigen Precursoren, da sowohl Handhabung als auch die Aufskalierung der Prozesse vergleichsweise einfach sind. Die eingesetzten Gase sind zwar toxisch (im Falle des günstigeren C₃F₆ auch akut toxisch) und der Prozess gegenüber dem

PEMLD-Verfahren zwar nicht so effektiv, die Emissionen können aber sehr effektiv unterbunden werden.

Somit könnten im Fall einer Ablösung der nasschemischen Verfahren durch Plasmaverfahren folgende wesentliche Vorteile (bezogen auf Deutschland) erzielt werden (Tabelle 6):

- Vollständige Vermeidung der PFOA (Perfluorooctansäure)-Emissionen (derzeit etwa 20 g/a)
- Bei vollständiger Ablösung traditioneller Prozesse ist eine Reduktion der Monomer-Verbräuche von ca. 1000 t/a auf 100 t/a möglich.
- Deutliche Erhöhung der Verfahrenssicherheit durch Reduktion des Chemikalieneinsatzes und Vermeidung permanent reaktiver Chemikalien
- Der Energieverbrauch liegt zwar höher als angestrebt, verglichen mit den aktuellen Daten zum Energieverbrauch allein für die Trocknung bei den nasschemischen Verfahren kann eine Reduzierung um bis zu 50 % erreicht werden.

Tabelle 6: Vergleich der Umwelteffekte der Plasmaverfahren mit den traditionellen Verfahren

	Nasschemische Verfahren	Neuentwickelte Plasmaverfahren	Verbesserungspotenzial (bezogen auf Deutschland)
PFOA-Emissionen	20 g PFOA/a	0 g/a	PFOA und andere Substanzen müssen nicht eingesetzt werden
Monomer-Emissionen	1000 t/a total, davon ca. 75 % für Erstausrüstung	Reduktion um > 90 % (Projektziel: > 50 %)	Minimierung des Chemikalieneinsatzes durch kovalente Anbindung
Energiebilanz	0,4...0,9 kWh/m ² (nach neueren Recherchen)	0,5 kWh/m ² (Projektziel: 0,1 kWh/m ²)	Halbierung des Energieverbrauchs

Die Waschpermanenz der traditionellen Verfahren konnte erreicht, Untersuchungen darüber hinaus waren noch nicht möglich.. Der Preis der Beschichtung liegt mit 0,2 €/m² über dem Ziel von 0,1 €/m², was vor allem auf die hohen Investitionskosten der Anlage zurückzuführen ist.

Zusammengefasst tragen die Plasmaverfahren zu einer deutlichen Umweltentlastung gegenüber nasschemischen Verfahren bei, da einerseits Chemikalien mit geringerem Umweltgefährdungspotential eingesetzt werden, andererseits auch die Mengen der benötigten Chemikalien sowie der Umwelteintrag dieser Chemikalien deutlich reduziert werden. Der ursprünglich angestrebte Wert einer Reduktion um 50 % gegenüber nasschemischen Verfahren

wurde dabei deutlich übertroffen und eine Einsparung von 90 % erzielt. Durch Verzicht auf PFOA können entsprechende Emissionen vollständig vermeiden werden.

Aufgrund dieses geringeren Chemikalieneinsatzes und der daraus resultierenden Umweltvorteile ist das Plasmaverfahren der nasschemischen Beschichtung deutlich überlegen, auch wenn die Kosten des Verfahrens höher sind. Somit ist es – auch unter Berücksichtigung der bereits vorliegenden Anfragen – als wettbewerbsfähige Alternative zur nasschemischen Beschichtung mit einem hohen Potential für deren Ablösung zu bewerten.

3.3 Öffentlichkeitsarbeit

Vorläufige Projektergebnisse wurden bereits auf der 14th International Conference on Plasma Surface Engineering in Garmisch-Partenkirchen einem breiten Fachpublikum präsentiert.

Auszugsweise wurden die Ergebnisse auch im Vortrag „Plasmaverfahren zur Textilausrüstung“ bei der Fachtagung „Beschichtung von technischen Textilien“ (8.-9. März 2016 in Würzburg) des SKZ (Das Kunststoff-Zentrum) vorgestellt.

Im Rahmen der Projektlaufzeit wurden die Ergebnisse außerdem interessierten Anwendern und potenziellen Kunden vorgestellt. Es liegen bereits konkrete Kundenanfragen vor.

4. Fazit/Ausblick

Die Arbeiten verliefen insgesamt sehr erfolgreich. So konnten folgende Ziele erreicht werden:

- Entwicklung und Umsetzung von Verfahren zur hydrophoben und oleophoben Beschichtung von Textilien basierend auf dampfförmigen und gasförmigen Precursoren
- Nachweis der hydrophoben Eigenschaften der beschichteten Textilien und der hohen Schichtqualitäten, speziell für die gasförmigen Precursoren
- Verwendung von Precursoren mit geringem (Umwelt-)Gefährdungspotenzial und hocheffiziente Umsetzung dieser Precursoren
- Verzicht auf PFOA
- Umweltentlastung gegenüber nasschemischen Verfahren durch Vermeidung des Umwelteintrages von Chemikalien hohen Gefährdungspotenzials.
- Erfolgreiche Aufskalierung der Anlagentechnik (PECVD, gasförmige Precursoren)
- Die Daten aus dem Projekt erlauben die realistische Aussicht auf die Umsetzung in eine wettbewerbsfähige Prozesstechnik und Erzielung geringer Umweltbelastungen.

Die Plasma Electronic GmbH ist aufgrund der positiven Projektergebnisse aktuell in engem Kontakt zu drei potenziellen Endkunden. In einem Fall geht es um die Hydrophobausrüstung von hochwertigen Polsterbezügen (z. B. für Flugzeuge/Automobile), in einem zweiten Fall um Gewebe im Außenbereich (z. B. Markisen) und zuletzt geht es um Stoffe für Fensterverdunkelungen (Rollos und ähnliches). Für alle Anwendungen werden die Projektergebnisse aktuell adaptiert und kundennahe Entwicklungen begonnen. Ein zentraler Punkt ist dabei die weitere Reduktion der Produktionskosten und die weitere Optimierung der Umweltbilanzen. Somit werden die in dem vorliegenden Projekt entwickelten Verfahren voraussichtlich zur Anwendung kommen und zur Umsetzung der angestrebten Umwelteffekte beitragen.

Literaturverzeichnis

- [1] D. Lämmermann, "Fluorcarbone in der textilen Endausrüstung - Eigenschaften und Anwendung", Melliand Textilberichte 82, 11, 949-954 (1991).
- [2] G. Duschek, "Emissionsarme und APEO-freie Fluorcarbonausrüstung", Melliand Textilberichte 82, 7-8, S. 604-608 (2001).
- [3] M. Rasch, T. Paulini, "Neue Fluorcarbon-Generation mit LAD-Effekt", Melliand Textilberichte 86, 6, S. 456-459 (2005).
- [4] V. Schröder, "Abwassereinträge von per/polyfluorierten Chemikalien (PFC) in der Textilindustrie", Fachgespräch des MUNLV und UBA zu polyfluorierten organischen Verbindungen, 2009.
- [5] Geu, Melliand Textilberichte 4-5, 182-183 (2010).
- [6] G. Duschek, D. Sielemann, "Neue hochwirksame und umweltfreundliche Hydrophobierungsmittel", Textilveredlung 7/8, 4-7 (2008).
- [7] L. Ladner, "Diskussionen um Imprägnierungen", Schweizer Sport & Mode 3, 33 (2008).
- [8] <http://de.wikipedia.org/wiki/Perfluorooctansäure>, 13.01.2011.
- [9] P. Winkel, "Aktuelle Situation zu perfluorierten Chemikalien (PFC)", Galvanotechnik 9, 2039-2047 (2009).
- [10] FOCUS Online: "Perfluorooctansäure - Alltagschemikalie schädigt die Schilddrüse", http://www.focus.de/gesundheit/gesundleben/vorsorge/news/perfluorooctansaeure-alltagschemikalie-schaedigt-die-schilddruese_aid_472889.html, online veröffentlicht am 21.01.2010, entnommen 27.04.2016
- [11] http://www.bfr.bund.de/cm/343/einfuehrung_in_die_problematik_der_bekleidungstextilien.pdf, 13.01.2011.
- [12] <http://www1.wdr.de/themen/panorama/pftskandal100.html>, 13.01.2011.
- [13] E. Smulders, "Laundry Detergents", Wiley-VCH Verlag GmbH 2002.
- [14] Marzinkowski, J. M. et al.: „Entwicklung eines innovativen Applikationsverfahrens zur reststofffreien Imprägnierung von textilen Warenbahnen“, Abschlussbericht zum DBU-Projekt AZ 27110, 2011.
- [15] H. Wünsche, "Neue Fluorcarbon-Generation mit LAD-Effekt", Textilveredlung 5/6, S. 10-11 (2008).
- [16] Rani, M.A.A. et al.: "The potential of methylsiloxanes as solvents for synthetic chemistry applications", Green Chem., 16, 1282, 2014.
- [17] AATCC Technical Manual /2006, TM 22-2005, American Association of Textile Chemists and Colorists