

**Charakterisierung der Wechselwirkung zwischen
Tensidsystemen und fluorierten Polymeren
auf Textiloberflächen**

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik
der Universität Stuttgart

zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Eva Gierling
aus Starnberg

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. Thomas Hirth

Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. Jochen Gutmann

Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Götz T. Gresser

Tag der mündlichen Prüfung: 29.09.2017

Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik und Plasmatechnologie
der Universität Stuttgart

2017

**Charakterisierung der Wechselwirkung zwischen
Tensidsystemen und fluorierten Polymeren
auf Textiloberflächen**

Eva Gierling

2017

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit eigenständig und lediglich unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel verfasst habe.

Stuttgart, den 05.07.2017

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'E. Gierig', is written on a light blue rectangular background.

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	V
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	VIII
TABELLENVERZEICHNIS	X
FORMELVERZEICHNISVERZEICHNIS	XII
ABKÜRZUNGS- UND ERLÄUTERUNGSVERZEICHNIS	XII
DANKSAGUNG	XIV
KURZFASSUNG	XVI
ABSTRACT	XIX
1 EINLEITUNG UND MOTIVATION	21
2 STAND DER WISSENSCHAFT UND TECHNIK	24
2.1 AUFBAU UND APPLIKATION VON TEXTILAUSRÜSTUNGEN MIT SEITENKETTEN-FLUORIERTEN POLYMEREN	24
2.1.1 <i>Aufbau von Textilausrüstungen mit Seitenketten-fluorierten Polymeren</i>	24
2.1.2 <i>Applikation von fluorhaltigen Dispersionen auf Textiloberflächen</i>	28
2.2 PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN DER BENETZUNG.....	29
2.2.1 <i>Kontaktwinkel auf Textiloberflächen.....</i>	29
2.2.2 <i>Benetzungsphänomene bei fluorierten Textiloberflächen</i>	31
2.3 VERHALTEN VON SEITENKETTEN-FLUORIERTEN POLYMEREN IM WASCHPROZESS.....	33
2.4 BESCHREIBUNG DES GEWERBLICHEN WASCHPROZESSES ANHAND AUSGEWÄHLTER SINNERSCHEN PARAMETER	36
2.4.1 <i>Parameter Mechanik.....</i>	37
2.4.2 <i>Parameter Chemie.....</i>	38
2.4.3 <i>Verfahrensaufbau von gewerblichen Waschverfahren anhand der Sinnerschen Parameter.....</i>	39
2.5 TENSIDE UND TENSIDSYSTEME IN WÄSSRIGER LÖSUNG.....	40
2.5.1 <i>Tensidklassen</i>	40
2.5.2 <i>Physikalische Phänomene von Tensiden in wässriger Lösung.....</i>	41
2.6 SIMULATION VON MOLEKÜLWECHSELWIRKUNGEN.....	46
2.6.1 <i>Bisherige Arbeiten im Bereich fluorierte Oberflächen</i>	46
2.6.2 <i>Kraftfeldmethoden zum molekularen Modelling</i>	46
3 ZIELSETZUNG UND LÖSUNGSWEG.....	49
4 VERWENDETE MATERIALIEN UND METHODEN	52
4.1 MATERIALIEN	52
4.1.1 <i>Textilien</i>	52
4.1.2 <i>Chemikalien.....</i>	52
4.1.3 <i>Aufbau der eingesetzten Buildersysteme und des Referenzwaschmittels.....</i>	55
4.2 WIEDERAUFBEREITUNGSPROZESSE.....	56
4.2.1 <i>Laborwaschprozess</i>	56
4.2.2 <i>Gewerbliche Praxiswaschversuche.....</i>	59
4.3 SIMULATION DER MOLEKÜLWECHSELWIRKUNG	60

4.4	TEXTILE ANALYTIK	61
4.4.1	<i>Kontaktwinkelmessungen</i>	61
4.4.2	<i>Beständigkeit gegenüber aliphatischen Kohlenwasserstoffen</i>	62
4.4.3	<i>XPS-Messungen</i>	63
4.4.4	<i>Resttensidbestimmungen</i>	63
5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	65
5.1	WECHSELWIRKUNGEN ZWISCHEN VERSCHIEDENEN TENSIDEN UND UN- BZW. (TEIL-)FLUORIERTEN MOLEKÜLEN.....	65
5.1.1	<i>Einfluss von unterschiedlichen Tensiden auf den Anteil der dispersen Wechselwirkungsenergie in Simulationssystemen mit perfluorierten Alkanen</i>	67
5.1.2	<i>Einfluss von un- bzw. (teil-)fluorierten Alkanen auf den Anteil der dispersen Wechselwirkungsenergie bei unterschiedlichen Tensiden</i>	67
5.2	ENTWICKLUNG EINES LABORWASCHVERFAHRENS ZUR SCHNELLEREN ALTERUNG VON FC-AUSGERÜSTETEN TEXTILIEN	68
5.2.1	<i>Adaption der Waschprozessparameter nach DIN EN ISO 105-C12</i>	68
5.2.2	<i>Regeneration der Hydro- und Oleophobie im Laborwaschverfahren</i>	69
5.3	UNTERSUCHUNG DER AUSWIRKUNGEN DER SINNERSCHEN PARAMETER AUF DIE HYDRO- UND OLEOPHOBIE	74
5.3.1	<i>Untersuchung der Auswirkungen einzelner Sinnerschen Parameter auf die Hydro- und Oleophobie</i> ..	76
5.3.2	<i>Analyse der Auswirkungen der einzelnen Sinnerschen Parameter auf die Hydro- und Oleophobie</i>	87
5.3.3	<i>Untersuchung der wechselseitigen Beeinflussung der Sinnerschen Parameter</i>	89
5.3.4	<i>Analyse der wechselseitigen Beeinflussung der Sinnerschen Parameter hinsichtlich der Abnahme von Hydro- und Oleophobie</i>	99
5.4	UNTERSUCHUNG DES EINFLUSSES VON TENSIDSYSTEMEN AUF DIE HYDRO- UND OLEOPHOBIE	101
5.4.1	<i>Einfluss der Ionogenität des Tensidmoleküls auf die Hydro- und Oleophobie</i>	103
5.4.2	<i>Einfluss des Resttensidgehalts auf die Hydro- und Oleophobie</i>	109
5.4.3	<i>Einfluss des HLB-Wertes und des Ethoxylierungsgrads auf die Hydro- und Oleophobie</i>	111
5.4.4	<i>Analyse des Einflusses von Tensiden auf die Hydro- und Oleophobie</i>	121
5.5	UNTERSUCHUNGEN ZUM AN-/EINLAGERUNGSVERHALTEN DER TENSIDE AUF/IN DER FLUORIERTEN POLYMERSCHICHT. 122	
5.5.1	<i>Untersuchung der Auswirkung von Waschmedium und der mechanischen Belastung im Waschprozess auf den Fluorgehalt der Textiloberfläche</i>	122
5.5.2	<i>Untersuchung der Wechselwirkung von Tensiden mit der FC-Polymerschicht mit XPS-Messungen</i> ... 125	
5.5.3	<i>Vergleich der Labordaten mit den Simulationswerten</i>	129
5.6	ANWENDUNG UND ÜBERPRÜFUNG DER LABORERGERNISSE IN PRAXISWASCHVERFAHREN.....	134
5.6.1	<i>Anwendung und Überprüfung der Laborergebnisse in einem nicht-desinfizierenden Verfahren</i>	135
5.6.2	<i>Vergleich des Einflusses von Mechanik und Chemie auf die Hydro- und Oleophobie im Laborwaschprozess und in Praxiswaschverfahren</i>	138
5.6.3	<i>Verfahrensmöglichkeiten zur Reduktion der Nachhydrophobierung in gewerblichen Wäschen</i>	141
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	147
7	LITERATURVERZEICHNIS	150
8	ANHANG.....	159
8.1	CHARAKTERISIERUNG DES NEUZUSTANDES.....	159
8.2	CHARAKTERISIERUNG DES REFERENZWERTES (KURZZEITIGER KONTAKT MIT POLAREM MEDIUM).....	160
8.3	CHARAKTERISIERUNG DES EINFLUSSES DER TROCKNUNGSTEMPERATUR.....	161
8.4	CHARAKTERISIERUNG DER HYDRO- UND OLEOPHOBIE IN ABHÄNGIGKEIT DER WASCHZEIT	162

8.5	CHARAKTERISIERUNG DER BEGLEITENDEN TEXTILEN ANALYTIK IN ABHÄNGIGKEIT DER WASCHZEIT	170
8.6	CHARAKTERISIERUNG DER HYDRO- UND OLEOPHOBIE BEI WASCHTEMPERATUREN VON 30 UND 80 °C	172
8.7	CHARAKTERISIERUNG DER HYDRO- UND OLEOPHOBIE BEI EINSATZ UNTERSCHIEDLICHER TENSIDSYSTEME.....	173
8.8	CHARAKTERISIERUNG DER BEGLEITENDEN TEXTILEN ANALYTIK BEI EINSATZ UNTERSCHIEDLICHER TENSIDSYSTEME	177
8.9	CHARAKTERISIERUNG DER KRAFTFELD-SIMULATIONEN.....	181
8.10	CHARAKTERISIERUNG DER HYDRO- UND OLEOPHOBIE IN PRAXISWASCHVERFAHREN	184
8.11	CHARAKTERISIERUNG DER HYDRO- UND OLEOPHOBIE VON PRAXISRELEVANTEN PARAMETERN.....	186

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1: BEISPIELHAFTER AUFBAU EINES FLUORHALTIGEN POLYACRYLATES.....	25
ABBILDUNG 2: REKTIONSSCHEMA EINES BLOCKIERTEN ISOCYANATS.....	26
ABBILDUNG 3: ANBINDUNGSMÖGLICHKEITEN VON FLUORIERTEN POLYMEREN AN EIN TEXTILES SUBSTRAT.....	27
ABBILDUNG 4: SCHEMAZEICHNUNG EINES FOULARDS.....	29
ABBILDUNG 5: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER METHODE DES LIEGENDEN TROPFENS.....	30
ABBILDUNG 6: ORIENTIERUNG VON SEITENKETTEN-FLUORIERTEN POLYMEREN IN UNPOLAREM MEDIUM.....	34
ABBILDUNG 7: ORIENTIERUNG VON SEITENKETTEN-FLUORIERTEN POLYMEREN IN POLAREM MEDIUM.....	35
ABBILDUNG 8: PARAMETER DES SINNERSCHEN KREIS.....	36
ABBILDUNG 9: AUFBAU VON LAS.....	41
ABBILDUNG 10: LABOMAT TYP „BFA“.....	57
ABBILDUNG 11: BEURTEILUNG DER TROPFEN NACH DIN EN ISO 14419.....	62
ABBILDUNG 12: EINFLUSS DES HLB-WERTS AUF DWECHSELWIRKUNG IN SIMULATIONSSYSTEMEN.....	66
ABBILDUNG 13: EINFLUSS DES ETHOXYLIERUNGSGRAD AUF DIE DISPERSE WECHSELWIRKUNG IN SIMULATIONSSYSTEMEN.....	67
ABBILDUNG 14: EINFLUSS DER TROCKNUNGSTEMPERATUR AUF DEN KONTAKTWINKEL.....	71
ABBILDUNG 15: EINFLUSS DER TROCKNUNGSTEMPERATUR AUF DIE ÖLNOTE.....	73
ABBILDUNG 16: ÜBERSICHT ÜBER DEN ABSCHNITT 5.3.....	74
ABBILDUNG 17: PARAMETERVARIATIONEN INNERHALB DES SINNERSCHEN KREIS IN DEN LABORWASCHVERSUCHEN.....	76
ABBILDUNG 18: KONTAKTWINKEL/W1/(O.M./M.M)/C8-F1 UND C6-F1.....	78
ABBILDUNG 19: KONTAKTWINKEL/W1/(O.M./M.M)/C8-F2 UND C6-F2.....	79
ABBILDUNG 20: ÖLNOTE/W1/(O.M./M.M)/ C8-F1 UND C6-F1.....	80
ABBILDUNG 21: ÖLNOTE/W1/(O.M./M.M)/ C8-F2 UND C6-F2.....	81
ABBILDUNG 22: KONTAKTWINKEL/DIFFERENZ W1 UND W2/O.M.....	82
ABBILDUNG 23: ÖLNOTE/W1 UND W2/O.M./C8-F1 UND C6-F1.....	83
ABBILDUNG 24: ÖLNOTE/W1 UND W2/O.M./C8-F2 UND C6-F2.....	84
ABBILDUNG 25: KONTAKTWINKEL/DIFFERENZ W1 UND W3/O.M.....	85
ABBILDUNG 26: ÖLNOTE/W1 UND W3/O.M./C8-F1 UND C6-F1.....	86
ABBILDUNG 27: ÖLNOTE/W1 UND W3/O.M./ C8-F2 UND C6-F2.....	86
ABBILDUNG 28: KONTAKTWINKEL/DIFFERENZ W1 UND W2 BZW. W3/M.M./C8-F1.....	89
ABBILDUNG 29: KONTAKTWINKEL/DIFFERENZ W1 UND W2 BZW. W3/M.M./C6-F1.....	90
ABBILDUNG 30: KONTAKTWINKEL/DIFFERENZ W1 UND W2 BZW. W3/M.M./C8-F2.....	91
ABBILDUNG 31: KONTAKTWINKEL/DIFFERENZ W1 UND W2 BZW. W3/M.M./C6-F2.....	91
ABBILDUNG 32: ÖLNOTE/W1 BIS W3/M.M./C8-F1.....	94
ABBILDUNG 33: ÖLNOTE/W1 BIS W3/M.M./C6-F1.....	95
ABBILDUNG 34: ÖLNOTE/W1 BIS W3/M.M./C8-F2.....	95
ABBILDUNG 35: ÖLNOTE/W1 BIS W3/M.M./C6-F2.....	96
ABBILDUNG 36: KONTAKTWINKEL/W1-W3/UNTERSCHIEDLICHE WASCHZEIT.....	97
ABBILDUNG 37: ÖLNOTE/W1 BIS W3/UNTERSCHIEDLICHE WASCHZEIT/C8-F2.....	98
ABBILDUNG 38: ÜBERSICHT ÜBER DEN ABSCHNITT 5.4.....	102
ABBILDUNG 39: KONTAKTWINKEL/TENSIDE/C8-F1 UND C6-F1.....	104
ABBILDUNG 40: KONTAKTWINKEL/TENSIDE/C8-F2 UND C6-F2.....	105
ABBILDUNG 41: KONTAKTWINKEL/TENSIDE/GEMITTELTE DIFFERENZEN.....	106
ABBILDUNG 42: ÖLNOTE/TENSIDE/C8-F1 UND C6-F1.....	107
ABBILDUNG 43: ÖLNOTE/TENSIDE/C8-F2 UND C6-F2.....	107

ABBILDUNG 44: ÖLNOTE/TENSIDE/GEMITTELTE WERTE.....	108
ABBILDUNG 45: KONTAKTWINKEL VS. RESTTENSIDEGEHALT/NICHTIONISCHE TENSIDE/C6-F1.....	110
ABBILDUNG 46: ÖLNOTE VS. RESTTENSIDEGEHALT/NICHTIONISCHE TENSIDE/C6-F1.....	111
ABBILDUNG 47: RESTTENSIDEGEHALT VS. HLB-WERT/C8-F1 UND C6-F1.....	112
ABBILDUNG 48: KONTAKTWINKEL VS. HLB-WERT/C8-F1 UND C6-F1.....	113
ABBILDUNG 49: ÖLNOTE VS. HLB-WERT/C8-F1 UND C6-F1.....	114
ABBILDUNG 50: KONTAKTWINKEL VS. ETHOXYLIERUNGSGRAD/C8-F1 UND C6-F1.....	115
ABBILDUNG 51: ÖLNOTE VS. ETHOXYLIERUNGSGRAD/C8-F1 UND C6-F1.....	116
ABBILDUNG 52: TEMPERATURABHÄNGIGKEIT RESTTENSIDEGEHALT (ETHOXYLIERUNGSGRAD 5).....	118
ABBILDUNG 53: KONTAKTWINKEL/ABHÄNGIGKEIT VON WASCHTEMPERATUR UND ETHOXYLIERUNGSGRAD.....	119
ABBILDUNG 54: ÖLNOTE/ABHÄNGIGKEIT VON WASCHTEMPERATUR UND ETHOXYLIERUNGSGRAD.....	120
ABBILDUNG 55: ÜBERSICHT ÜBER DEN ABSCHNITT 5.5.....	122
ABBILDUNG 56: FLUORGEHALT/W1 UND W3/C8-F1 UND C6-F1.....	123
ABBILDUNG 57: FLUORGEHALT/W2/(O.M./M.M)/C8-F1 UND C6-F1.....	124
ABBILDUNG 58: FLUORGEHALT/TENSIDE/C8-F1 UND C6-F1.....	125
ABBILDUNG 59: SPUTTERTIEFENPROFIL DER AUSRÜSTUNG C6-F1 NACH WÄSCHEN MIT DEM TENSID AEO7.....	127
ABBILDUNG 60: SPUTTERTIEFENPROFIL DER AUSRÜSTUNG C6-F1 IM NEUZUSTAND.....	127
ABBILDUNG 61: ETHOXYLIERUNGSGRAD VS. FLUORGEHALT /C8-F1 UND C6-F1.....	129
ABBILDUNG 62: SIMULATIONSSYSTEM <i>PERFLUOROKTAN</i> VS. ERGEBNISSE HYDROPHOBIE.....	131
ABBILDUNG 63: SIMULATIONSSYSTEM <i>PERFLUOROKTAN</i> VS. ERGEBNISSE OLEOPHOBIE (TEIL 1).....	132
ABBILDUNG 64: SIMULATIONSSYSTEM <i>PERFLUOROKTAN</i> VS. ERGEBNISSE OLEOPHOBIE (TEIL 2).....	133
ABBILDUNG 65: XPS-MESSUNGEN (FLUORGEHALT) VS. SIMULATIONSDATEN.....	134
ABBILDUNG 66: KONTAKTWINKEL/PRAXISWASCHVERFAHREN 1.....	135
ABBILDUNG 67: ÖLNOTE/PRAXISWASCHVERFAHREN 1.....	137
ABBILDUNG 68: KONTAKTWINKEL/PRAXISWASCHVERFAHREN 2/C8-F1 UND C6-F1.....	138
ABBILDUNG 69: KONTAKTWINKEL/PRAXISWASCHVERFAHREN/DIFFERENZ WASSER UND WASCHMITTEL.....	139
ABBILDUNG 70: ÖLNOTE/PRAXISWASCHVERFAHREN 2/C8-F1 UND C6-F1.....	140
ABBILDUNG 71: KONTAKTWINKEL/EINFLUSSPARAMETER WASCHPROZESS/C8-F1 UND C6-F1.....	141
ABBILDUNG 72: ÖLNOTE/EINFLUSSPARAMETER WASCHPROZESS/C8-F1 UND C6-F1.....	142
ABBILDUNG 73: KONTAKTWINKEL/EINFLUSSPARAMETER SPÜLGANG/C8-F1 UND C6-F1.....	143
ABBILDUNG 74: ÖLNOTE/EINFLUSSPARAMETER SPÜLGANG/C8-F1 UND C6-F1.....	144
ABBILDUNG 75: VERFAHRENSEMPFEHLUNGEN IN WASCHPROZESSEN.....	146

Tabellenverzeichnis

TABELLE 1: ABHÄNGIGKEIT DER FREIEN OBERFLÄCHENENERGIE NACH ZISMANN.....	32
TABELLE 2: HLB-ANALOGUE GRUPPENWERTE NACH DAVIES UND RIDEAL.....	43
TABELLE 3: HLB-WERTE DER ANIONISCHEN TENSIDE SOWIE DER NICHTIONISCHEN TENSIDE.....	44
TABELLE 4: KOPFGRUPPENPLATZBEDARF A ₀ DES ANIONISCHEN TENSIDS SOWIE DER NICHTIONISCHEN TENSIDE.....	45
TABELLE 5: ÜBERSICHT ÜBER DIE EINGESETZTEN TEXTILIEN.....	52
TABELLE 6: ÜBERSICHT ÜBER DIE PARAMETER DER BADAUSRÜSTUNG MIT FLUORIERTEN POLYMEREN.....	53
TABELLE 7: ÜBERSICHT ÜBER DIE EINGESETZTEN CHEMIKALIEN.....	54
TABELLE 8: ZUSAMMENSETZUNG VON BUILDERSYSTEM 1.....	55
TABELLE 9: ZUSAMMENSETZUNG VON BUILDERSYSTEM 2.....	56
TABELLE 10: ZUSAMMENSETZUNG DES REFERENZWASCHMITTELS ANNEX.....	56
TABELLE 11: WASCHBEDINGUNGEN IM LABORWASCHPROZESS NACH DIN EN ISO 105-C12.....	58
TABELLE 12: LABORWASCHPROZESS ZU SCHNELLEREN ALTERUNG VON FC-AUSGERÜSTETEN TEXTILIEN.....	69
TABELLE 13: ANGABE DER GESAMTDAUER DER AUF EINANDERFOLGENDEN WASCHPROZESSE IN MIN.....	77
TABELLE 14: ANTEIL VON MECHANIK UND CHEMIE/HYDROPHOBIE/W3.....	92
TABELLE 15: ANTEIL VON MECHANIK UND CHEMIE/HYDROPHOBIE/W2.....	93
TABELLE 16: ZERLEGTES DETAILSPEKTRUM DER OBERFLÄCHE FÜR DIE AUSRÜSTUNG C6-F1.....	126
TABELLE 17: KONTAKTWINKEL UND ÖLNOTE SOWIE FLUORGEHALT IM NEUZUSTAND.....	159
TABELLE 18: KONTAKTWINKEL, ÖLNOTE SOWIE DIE WERTE DER TEXTILEN ANALYTIK DES REFERENZWERTES.....	160
TABELLE 19: KONTAKTWINKEL UND ÖLNOTE IN ABHÄNGIGKEIT DER TROCKNUNGSTEMPERATUR.....	161
TABELLE 20: KONTAKTWINKEL UND ÖLNOTE/O.M./C8-F1.....	162
TABELLE 21: KONTAKTWINKEL UND ÖLNOTE/M.M./C8-F1.....	163
TABELLE 22: KONTAKTWINKEL UND ÖLNOTE/O.M./C6-F1.....	164
TABELLE 23: KONTAKTWINKEL UND ÖLNOTE/M.M./C6-F1.....	165
TABELLE 24: KONTAKTWINKEL UND ÖLNOTE/O.M./C8-F2.....	166
TABELLE 25: KONTAKTWINKEL UND ÖLNOTE/M.M./C8-F2.....	167
TABELLE 26: KONTAKTWINKEL UND ÖLNOTE/O.M./C6-F2.....	168
TABELLE 27: KONTAKTWINKEL UND ÖLNOTE/M.M./C6-F2.....	169
TABELLE 28: FLUORGEHALT/O.M./C8-F1 UND C6-F1.....	170
TABELLE 29: FLUORGEHALT SOWIE RESTTENSIDEGEHALT/M.M./C8-F1 UND C6-F1.....	170
TABELLE 30: FLUORGEHALT SOWIE RESTTENSIDEGEHALT/M.M./C8-F2 UND C6-F2.....	171
TABELLE 31: KONTAKTWINKEL UND ÖLNOTE/ WASCHEMTEMPERATUR/C8-F1, C6-F1, C8-F2 UND C6-F2.....	172
TABELLE 32: KONTAKTWINKEL UND ÖLNOTE/TENSIDE/C8-F1.....	173
TABELLE 33: KONTAKTWINKEL UND ÖLNOTE/TENSIDE/C6-F1.....	174
TABELLE 34: KONTAKTWINKEL UND ÖLNOTE/TENSIDE/C8-F2.....	175
TABELLE 35: KONTAKTWINKEL UND ÖLNOTE/ TENSIDE/C6-F2.....	176
TABELLE 36: RESTTENSIDEGEHALT UND FLUORGEHALT IN ABHÄNGIGKEIT DES TENSIDSYSTEMS/C8-F1.....	177
TABELLE 37: RESTTENSIDEGEHALT UND FLUORGEHALT IN ABHÄNGIGKEIT DES TENSIDSYSTEMS/C6-F1.....	178
TABELLE 38: RESTTENSIDEGEHALT UND FLUORGEHALT IN ABHÄNGIGKEIT DES TENSIDSYSTEMS/C8-F2.....	179
TABELLE 39: RESTTENSIDEGEHALT IN ABHÄNGIGKEIT DES TENSIDSYSTEMSS/C6-F2.....	180
TABELLE 40: SIMULATIONSSYSTEM PERFLUOROKTAN/TENSIDE.....	181
TABELLE 41: SIMULATIONSSYSTEM PERFLUORHEXAN/TENSIDE.....	179
TABELLE 42: SIMULATIONSSYSTEM HEPTAFLUORHEXAN/TENSIDE.....	180
TABELLE 43: SIMULATIONSSYSTEM HEXAN/TENSIDE.....	180

TABELLE 44: STERISCHE GESAMTENERGIE, DIPOL-DIPOL-WECHSELWIRKUNGSENERGIE/TENSIDE.....	183
TABELLE 45: STERISCHE GESAMTENERGIE, DIPOL-DIPOL-WECHSELWIRKUNGSENERGIE/SIMULATIONSSYSTEME.....	183
TABELLE 46: KONTAKTWINKEL UND ÖLNOTE NACH GEWERBLICHEN PRAXISWASCHPROZESSEN.....	184
TABELLE 47: KONTAKTWINKEL UND ÖLNOTE NACH DEM GEWERBLICHEN PRAXISWASCHPROZESS 2.....	185
TABELLE 48: KONTAKTWINKEL UND ÖLNOTE NACH WÄSCHEN MIT BUILDERSYSTEM 2.....	186
TABELLE 49: KONTAKTWINKEL UND ÖLNOTEN NACH WÄSCHEN MIT WEITERN PRAXISRELEVANTEN PARAMETERN.....	186

Formelverzeichnis

B		Γ	
Beladungsverhältnis	Volumen der Trommel zu Gewicht der Wäsche [dm ³ kg ⁻¹]	γ_s	freie Oberflächenenergie des Festkörpers [mN·m ⁻¹]
		γ_B	Benetzungsspannung [mN·m ⁻¹]
E		γ_{lg}	Grenzflächenspannung Flüssigkeit-Gasphase [mN·m ⁻¹]
E_k	kovalenter Anteil der sterischen Gesamtenergie [kJ·mol ⁻¹]	γ_{sl}	Grenzflächenspannung Flüssigkeit-Festkörper [mN·m ⁻¹]
E_{nk}	nicht-kovalenter Anteil der sterischen Gesamtenergie [kJ·mol ⁻¹]	θ	
E_t	sterische Gesamtenergie [kJ·mol ⁻¹]	θ	Gleichgewichts- kontaktwinkel [°]
eV	Elektronenvolt [1,6022·10 ⁻¹⁹ J]		
F			
Flottenverhältnis	Gesamtwasservolumen zu Gewicht der Wäsche [dm ³ kg ⁻¹]		
M			
min	Minute [60 s]		
T			
T_c	Trübungstemperatur [°C]		
T_k	Krafft-Temperatur [°C]		

Abkürzungs- und Erläuterungsverzeichnis

A		O	
at %	Atomprozent	o.M.	ohne mechanische Belastung
A	Molekült		
B		P	
Boostersystem	Komponente zur Erhöhung der mechanischen Stabilität des fluorierten Polymerfilms	PFOA	Perfluoroktansäure
		PSA	Persönliche Schutzausrüstung
C		R	
cmc	kritische Micellenbildungskonzentration	Referenzwert	Wert der Hydro- und Oleophobie nach kurzzeitigem Kontakt mit polarem Medium
E			
EO	Ethoxylierungsgrad		
F		S	
FAES	Fettalkoholethersulfat	SAS	sekundäre Alkylsulfonate
FAS	Fettalkoholsulfat	SDS	Natriumlaurylsulfat
FC	textile Ausrüstung mit fluorierten Polymeren	SLES	Natriumlaurethsulfat
G		T	
Gew. %	Gewichtsprozent	T _c	Trübungstemperatur
		T _k	Krafft-Temperatur
H		W	
HLB	Hydrophilic-Lipophilic-Balance	W1	reines Wasser als Waschflotte
		W2	Buildersystem als Waschflotte
LAD	Laundry-Air-Dry	W3	Referenzwaschmittel "Annex" als Waschflotte
LAS	lineares Alkylbenzolsulfonat		
M		X	
m.M.	mit mechanischer Belastung	X, Y, Z	kartesische Koordinaten
MM2-Feld	Kraftfeldmethode nach Allinger	XPS	Photoelektronenspektroskopie

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum Juni 2011 bis Januar 2015 am Hohenstein Institut für Textilinnovation gGmbH in einer Kooperation mit dem Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik und Plasmatechnologie der Universität Stuttgart angefertigt.

Mein Dank gilt:

- Herrn Prof. Dr. Thomas Hirth für die freundliche Annahme als Doktorandin, die Zeit für die Betreuung der Arbeit, die interessante Thematik, die hilfreiche Unterstützung sowie für die wertvollen Diskussionen und inhaltlichen Anregungen im Verlauf dieser Arbeit.
- Herrn Prof. Dr. Jochen Gutmann für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens.
- Herrn Prof. Dr. Götz T. Gresser für die freundliche Zusage als zweiter Mitberichter, die Diskussionsbereitschaft, hilfreichen Vorschläge und Zeit.
- Herrn Dr. Andreas Schmidt und Herrn Dr. Jan Beringer für die Möglichkeit an den Hohenstein Instituten die Themenstellung bearbeiten zu können, die Betreuungsarbeit sowie für die unterstützenden Rat- und Vorschläge sowie Ermutigung während des Anfertigungszeitraums.
- Herrn Prof. Dr. Oehr, Herrn Dr. Barz und den Mitgliedern der Abteilung für Grenzflächentechnologie und Materialwissenschaften des Instituts für Grenzflächenverfahrenstechnologie und Plasmatechnologie der Universität Stuttgart für die praktische Betreuung, die anregenden Gespräche und inhaltlichen Tipps während der Anfertigung der Arbeit.
- Herrn Joachim Mayer für die Durchführung eines Teils der XPS-Messungen.
- Herrn Markus Beeh und Herrn Dr. Christian Mechel für die fachlichen Anregungen und das sehr gute und fröhliche Arbeitsklima. Großer Dank gilt hier auch Herrn Dr. Igor Kogut und Dr. Bianca Wölfling für die Anregungen.
- Meinen Arbeitskollegen in der Abteilung Function and Care und Consumer Tests für die tolle Arbeitsatmosphäre.
- Der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für die Förderung des Projekts 29716. Dieses Projekt wurde begleitend zu dieser Arbeit beantragt und gefördert. Die zur wissenschaftlichen Untersuchung der Themenstellung dieser Arbeit notwendigen

Methodenentwicklung und experimentellen Versuche wurden von mir zu einem weiten Teil im Rahmen dieses Projekts durchgeführt.

- Frau Rebecca Walther für die zahlreichen Resttensidbestimmungen der Prüflinge im Rahmen des DBU Projekts 29716.
- Frau Andrea Dick für die Durchführung der Praxiswaschversuche (DBU 29716).
- Den gesamten Kooperationspartnern des DBU Projekts AZ 29716 für die Anregungen und Unterstützung während der Projektlaufzeit sowie der Bereitstellung von Materialien (Herr Manfred Seeber und Herr Thomas Wagner von der Firma *Melchior Textil GmbH*) und Chemikalien/Tenside (Herr Dr. Cord Meyer von der Firma *Chemische Fabrik Kreussler*) sowie insbesondere Herrn Dr. Andreas Schäfer (*nanoAnalytics GmbH*) für die Durchführung der XPS-Messungen.
- Der Firma *CHT R. Beitlich GmbH*, insbesondere Frau Andrea Fischer-Sturm, für die Bereitstellung von diversen Textilhilfsmitteln.
- Der Firma *BASF SE*, insbesondere Herrn Jürgen Franke, für die Bereitstellung diverser Tenside.
- Meiner Familie, insbesondere meinem Mann Stefan, für die Unterstützung.

Kurzfassung

In den Bereichen der Berufsbekleidung, der Medizin-Textilien und der persönlichen Schutzausrüstung (PSA) ist eine Schutz- und Barrierewirkung der Bekleidung notwendig. Dafür werden Textiloberflächen mit fluorierten Polymeren ausgerüstet (umgangssprachlich: FC-Ausrüstung), um die erforderlichen wasser- und ölabweisenden Eigenschaften zu erzeugen. Derartig ausgerüstete Textilien sind oft Mehrwegprodukte und werden deshalb nach Gebrauch gewaschen. Im Anschluss an einen Waschprozess ist ein zum Teil erheblicher Verlust der Hydro- und Oleophobie bemerkbar. Durch eine sich an den Waschprozess anschließende Hitzebehandlung im Trocknungsprozess findet eine (teilweise) Regeneration der Hydro- und Oleophobie statt.

Ziel der Arbeit war die Charakterisierung der Wechselwirkungen zwischen Tensidsystemen und fluorierten Polymeren auf Textiloberflächen sowie die Bestimmung der Einflussfaktoren im Waschprozess auf den Verlust der Hydro- und Oleophobie nach Wäschen. Als Ursachen des Hydro- und Oleophobieverlustes wurden aus dem Stand der Wissenschaft und Technik die folgenden drei Hypothesen abgeleitet:

- Mechanische Entfernung der Ausrüstungsschicht während des Waschprozesses (im Folgenden **These A**),
- Verlust der perfluorierten Seitenketten im alkalischen Medium (**These B**) und
- An- und/oder Einlagerung von Tensiden (**These C**).

Die Untersuchungsergebnisse, die teilweise im Rahmen des begleitenden DBU-Projekts AZ 29716 ermittelt wurden, konnten belegen, dass eine mechanische Belastung für den Verlust der Hydro- und Oleophobie der FC-Ausrüstungen eine signifikante Einflussgröße darstellt. Ohne mechanische Belastung ergeben sich unter den gewählten Parametern des Waschprozesses keine Veränderungen in der Hydrophobie und nur geringe Veränderungen in der Oleophobie. Die Waschzeit korreliert im Waschprozess mit einer mechanischen Belastung des Textils. In den Laborwaschverfahren wurde unter mechanischer Belastung ein linear aussehender Zusammenhang zwischen Waschzeit und dem Verlust der Hydrophobie beobachtet. Die Hydrophobie verschlechterte sich im Laborwaschprozess ohne eine mechanische Belastung nicht, während für die Oleophobie auch in diesem Fall mit zunehmender Waschzeit eine Abnahme festgestellt wurde. Die Ergebnisse stützen dementsprechend **These A**.

Der Verlust der Hydro- und Oleophobie wurde im Laborwaschverfahren durch eine zunehmende Alkalität der Waschflotte verstärkt (**These B**). An den Prüflingen nach Wäschen im Alkalischen wurde anhand von XPS-Messungen ein niedrigerer Fluorgehalt nachgewiesen als nach Wäschen mit Wasser als Waschmedium. Diese Ergebnisse untermauern, dass die hydrolytische Spaltung der Esterbindungen der perfluorierten Seitenketten im Alkalischen während der Wäsche unter mechanischer Belastung ein signifikanter Faktor ist, und belegen These B.

Wäschen mit anionischen und nichtionischen Tensiden bestätigen, dass anionische Tenside durchschnittlich die Hydrophobie in geringerem Ausmaß als nichtionische Tenside beeinflussen, während dies für die Oleophobie nicht nachweisbar ist. Eine Ursache für die unterschiedliche Auswirkung der anionischen und nichtionischen Tenside auf die Hydrophobie ist der geringere Resttensidgehalt der anionischen Tenside auf dem Textil. Auch ein geringer Resttensidgehalt beeinflusst den dispersen Anteil der freien Oberflächenenergie der fluorierten Polymerschicht, der im Fall von fluorierten Polymeren den Hauptanteil darstellt. Eine Änderung des dispersen Anteils kann über Messungen mit unpolaren, dispersen Flüssigkeiten besser als mit Messungen mit polaren Flüssigkeiten nachgewiesen werden. Die Oleophobie wird deshalb stärker beeinflusst. Für die untersuchten nichtionischen Tenside wurde sowohl eine Veränderung des Hydro- als auch des Oleophobieverlustes mit dem HLB-Wert bzw. Ethoxylierungsgrad nachgewiesen. MM2-Simulationen bestätigen einen unterschiedlichen dispersen Anteil der Wechselwirkungsenergie zwischen anionischen und nichtionischen Tensidsystemen und fluorierten Molekülen. Die **These C** wurde in dieser Arbeit ebenfalls belegt.

Der Einfluss der Sinnerschen Parameter im Waschprozess auf die Hydro- und Oleophobie ist unabhängig vom Einsatz von C₈- bzw. C₆-Chemie. Die erzielbare Ölabweisung bei der C₆-Chemie liegt im Neuzustand unter derjenigen der C₈-Chemie. Dies liegt an der kürzeren Kettenlänge der C₆-Chemie. Nach den Waschprozessen gleichen sich die erhaltenen Ölnoten in der Regel auf niedrigerem Niveau an.

Hinsichtlich der Anwendung in Praxiswaschverfahren werden aus den Ergebnissen dieser Arbeit folgende Empfehlungen abgeleitet:

- Das Waschprogramm sollte kurz und mechanisch schonend sein.
- Die Waschflotte sollte eine möglichst niedrige Alkalität aufweisen.
- Das eingesetzte Tensidsystem sollte über einen möglichst hohen HLB-Wert verfügen.
- Eine Reduktion des Resttensidgehalts sollte durch ausreichende Spülgänge erfolgen.

- Zusätzliche Spülgänge mit einem anionischen Tensid stellen eine Verfahrensweise dar, den Resttensidgehalt, und damit den Einfluss auf Hydro- und Oleophobie, zu reduzieren, falls nichtionische Tenside mit niedrigem HLB-Wert eingesetzt werden.

Abstract

For work wear, medical textiles or personal protective equipment, safety and barrier properties are desired and essential attributes of the clothing. Concerning water and oil repellence of the textile surfaces, a coating with fluorinated polymers is commonly applied. These textiles are often reusable and therefore regularly washed after use. After the washing process, a considerable loss of hydro- and oleophobicity is observed. Nevertheless, a (partial) recovery of the hydro- and oleophobic properties can be achieved by heat treatment (drying process).

The aim of the work was the characterisation of the interaction between surfactants and fluorinated polymers and the influence of key parameters in the washing process and the resulting hydro- and oleophobicity. The following assumptions for the loss of hydro- and oleophobicity are discussed:

- mechanical removal of the coating during the washing process (**hypothesis A**),
- loss of fluorinated side-chains in alkaline medium (**hypothesis B**) and
- adsorption and incorporation of surfactants (**hypothesis C**).

The experimental results, which were partly determined in the DBU project AZ 29716, show that the mechanical stress is a key parameter for the loss of hydro- and oleophobicity. Without mechanical stress, no distinct changes in hydro- and oleophobicity occur under the conditions used for the washing processes in this work. The stress induced by time is not separable from the stress induced by mechanic under the conditions of an industrial washing process. Under mechanical stress a seemingly linear correlation between the duration of the washing processes and the loss of hydrophobicity was observed. Without mechanical stress, a reduction of hydrophobicity under the conditions used in this work was not observed, whereas the oleophobicity was reduced. Hypothesis A is supported by these results.

Alkaline medium enhances the reduction of hydro- and oleophobic properties observed after washing (hypothesis B). As well, XPS measurements show a decrease in fluorine content. This implies that the loss of fluorinated side-chains by hydrolysis in alkaline medium is an important factor and substantiate hypothesis B.

Washes with anionic and non-ionic surfactants show that anionic surfactants show a lower influence regarding the hydrophobic properties in comparison to non-ionic surfactants, whereas for the oleophobicity no difference between anionic and non-ionic surfactants is

observed. The difference between anionic and non-ionic surfactants is mainly due to the lower amount of residual surfactant on the textile. Even small surfactant residues induce changes in the free surface energy of the fluorinated polymer film. The changes influence mainly the disperse fraction of the surface energy and can be observed more clearly by measurements with apolar, disperse liquids than by measurements with polar liquids. For the non-ionic surfactants chosen in this work a correlation between HLB value (respectively ethoxylation degree) and hydro- and oleophobicity was observed. MM2-simulations confirm a higher fraction of disperse interaction of fluorinated molecules with non-ionic surfactants compared to the anionic surfactants. The results support hypothesis C as an important factor for the loss of hydro- and oleophobicity after washing processes.

The key parameters of the Sinner's circle show the same kind of influence on coatings based on C₈-chemistry like on those based on C₆-chemistry. The oil grades of the C₆-chemistry in the virgin state are lower than those of the C₈-chemistry. This is due to the shorter chain length. After the washing processes the achieved oil grades of the C₆- and C₈-chemistry are both low and almost equal to each other.

The results lead to the following procedural recommendations for the retention of hydro- and oleophobicity in commercial washing processes:

- A short and mechanical gentle washing program should be chosen.
- Alkalinity should be as low as possible.
- The surfactant system should have a high HLB value.
- The residual surfactant content should be reduced by sufficiently efficient rinsing steps.
- If non-ionic surfactants are used, a rinsing step with a low content of anionic surfactants can be a possible way to minimise the amount of residual surfactants and therefore the influence on hydro- and oleophobicity.

1 Einleitung und Motivation

Eine Schutz- und Barrierewirkung der Bekleidung gegenüber Flüssigkeiten, wie beispielsweise Chemikalien oder Blut, ist für den Anwender zur Sicherheit von Leben und Gesundheit in den Bereichen Berufsbekleidung, Medizintextilien aber auch bei persönlicher Schutzausrüstung (PSA) notwendig. Die dafür eingesetzten Textiloberflächen weisen wasser- und ölabweisenden Eigenschaften auf. Die notwendigen Eigenschaften der Textiloberfläche hinsichtlich Adhäsions- und Benetzungseigenschaften werden durch eine Ausrüstung mit fluorierten Polymeren (umgangssprachlich: FC-Ausrüstung) erzielt [1-8]. Derartig ausgerüstete Textilien sind oft Mehrwegprodukte und werden nach Gebrauch gewaschen, um aufgetretene Verschmutzungen zu entfernen. Im Bereich PSA sind mit einem steigenden Anteil gewerbliche Wäschereien am Waschen der Schutzkleidung beteiligt (2012 im Textilservice 1330 Mio. Euro Umsatz im Bereich PSA) [9].

Im Anschluss an einen Waschprozess ist bei FC-ausgerüsteten Textilien ein zum Teil erheblicher Verlust der Hydro- und Oleophobie bemerkbar. Durch den sich an den Waschprozess anschließenden Trocknungsprozess (Hitzebehandlung) ist eine (teilweise) Regeneration der Hydro- und Oleophobie erzielbar [2-4, 6, 10]. Dabei ist bis zum jetzigen Zeitpunkt die Ursache für den irreversiblen Verlust der Hydro- und Oleophobie unter den Bedingungen des gewerblichen Waschprozesses nicht grundlegend erforscht worden. Im Rahmen dieser Arbeit begleitenden DBU-Projekts AZ 29716 wurde die Auswirkung der Sinnerschen Parameter Mechanik und Chemie (u.a. Alkalität und Tenside) auf den Verlust der Hydro- und Oleophobie sowie die Fragestellung, durch welche Einflussfaktoren im Bereich Chemie dieser Verlust minimiert werden kann, untersucht. Diese Arbeit nimmt deshalb in weiten Teilen Bezug auf die im Rahmen dieses Projekts durchgeführten Versuche [1].

Im Bereich PSA ist als Trend festzustellen, dass die Schutzkleidung in vielen Fällen ein Leasingprodukt ist [9]. Die Schutzfunktion der PSA ist dabei ein wichtiger Aspekt, der auch nach gewerblichen Waschprozessen sicherzustellen ist. Für PSA-Artikel sind die Anforderungen oft in einer Norm spezifiziert, womit dann die Einhaltung der in der zugehörigen Norm dargelegten Werte notwendig ist. Eine kontinuierliche Überprüfung der Schutzwirkung nach Wiederaufbereitung ist in den Wäschereien in der Regel aus zeitlichen und wirtschaftlichen Gründen nicht möglich. Die Überprüfung der Schutzwirkung geschieht in der Regel anhand von zerstörenden Prüfungen. Um im Textilservicebetrieb bei den gewaschenen Textilien sicherzustellen, dass Hydro- und

Oleophobie nicht beeinträchtigt sind, findet nach jeder Wäsche eine prophylaktische Nachimprägnierung mit FC-Polymeren statt.

Zum Erzielen einer gleichzeitigen Hydro- und Oleophobie von Textilien werden bis zum heutigen Zeitpunkt fluorierte Polymere eingesetzt, deren perfluorierte Seitenketten eine Länge von 8 C-Atomen aufweisen (sog. C₈-Chemie, siehe Kapitel 2.1). Mittlerweile kommen aber nur noch Produkte neu auf den Markt, die auf C₆-Chemie basieren. Auf fluorierte Wirkstoffe kann zum Erzielen einer Ölabweisung bisher nicht verzichtet werden.

Jährlich werden in Deutschland ca. 1000 t an Dispersionen mit fluorierten Polymeren zur Ausrüstung von Textilien verwendet [11-13]. Die für die heutzutage kommerziell erhältlichen Dispersionen von fluorierten Polymeren eingesetzten perfluorierten Monomere werden ausschließlich über Telomerisation erzeugt. In diesem Herstellungsprozess kann bei der C₈-Chemie Perfluorooctansäure (PFOA) als eine Verunreinigung in geringem Maße entstehen (< 1 ppm) [7, 11-14]. Dadurch ist sowohl beim Hersteller als auch beim Verwender von Dispersionen mit fluorierten Polymeren eine Gefahr der Emission über Auswaschung von PFOA gegeben [7, 11-14]. Diese Nebenprodukte der Herstellung der perfluorierten Monomere sind ausschließlich vom Menschen industriell hergestellte Stoffe. Eine Vielzahl von Untersuchungen beschäftigt sich mit der Schädlichkeit und möglichen Emissionsquellen dieser mittlerweile überall nachweisbaren Stoffgruppe, da sie in der Umwelt persistent und z.T. bioakkumulativ ist [11, 15-17]. Da die Wirkung auf den Menschen aus toxikologischer Sicht, insbesondere von PFOA, nicht als unbedenklich zu erachten ist, ist die Verwendung von fluorierten Polymeren für die Umwelt dementsprechend als problematisch zu erachten [7, 14, 18, 19].

Nach der Ausrüstung der Textilien verbleibt bei den eingesetzten Wirkstoffmengen in den Dispersionen und der beispielsweise im Foulardprozess eingesetzten Ausrüstungsrezepturen auf dem Textil etwa 0,2-0,5 Gew. % des fluorierten Polymers [14]. Nach blue-sign Standard bzw. ÖKO-TEX ist ein Grenzwert von 0,05 mg/kg Textil bzw. ein Grenzwert von 1 µg/m² Textil für die Belastung mit PFOA einzuhalten [20, 21]. Anhand der eingesetzten Mengen an fluorierten Polymeren kann abgeschätzt werden, dass in Deutschland aus textilen Restflotten jährlich ca. 20 g PFOA in die Umwelt gelangen [13]. Aufgrund von Verdünnungseffekten wird in der Umwelt der Vorsorgerichtwert von 0,1 µg/l Wasser (Vorsorgerichtwert NRW für PFOA + PFOS) nicht überschritten [22]. An Monomeren (Fluortelomeralkoholen) gelangen nach Zahlen, die im Fachgespräch des MUNLV und UBA zu polyfluorierten organischen Verbindungen genannt wurden, in

Deutschland ca. 50 kg/a ins Abwasser [13]. Für Bekleidung gilt für diese Stoffgruppe ein Grenzwert (Summenwert) von 50 mg/kg Textil [20].

Aufgrund der beschriebenen Umweltproblematik laufen Bestrebungen, von den bisher verwendeten perfluorierten Monomeren auf perfluorierte Monomere mit einer Kettenlänge von 6 (oder 4) C-Atomen umzustellen. Von den führenden Monomerherstellern wurde deshalb das freiwillige „EPA 2010/2015 PFOA Stewardship Program“ ins Leben gerufen, dessen Ziel der Verzicht auf den Einsatz von perfluorierten C₈-Monomeren bei der Herstellung von fluorierten Polymeren ist [23]. Einen Ersatz sollen die kurzkettigen perfluorierten C₆-Monomere im textilen Bereich darstellen, da bei deren Herstellung kein PFOA mehr entstehen kann [24]. Über die (öko)toxikologischen Auswirkungen sowie das Verhalten von Perfluoralkylsäuren anderer Kettenlängen (beispielsweise Perfluorhexansäure PFHxA) in der Umwelt im Vergleich zu den zum jetzigen Zeitpunkt eingesetzten C₈-Perfluorchemikalien finden sich aktuell noch wenige Studien [25-30]. Aus (öko)toxikologischer Sicht sind diese Stoffklassen allerdings nicht besser als PFOA zu bewerten. Dies zeigten Ergebnisse der Universität Jena innerhalb des DBU-Projekts 29716 [1].

Daher kann gefolgert werden, dass allein der Umstieg auf die C₆-Chemie für die textile Hydro- und Oleophobausrüstung das grundlegende Problem des Einbringens von ökologisch bedenklichen Perfluoralkylsäuren in die Umwelt nicht löst. Eine Erhöhung der Anzahl der möglichen Waschzyklen, ohne dass eine Nachhydrophobierung notwendig ist, ist daher ein noch bedeutsamer Forschungsgegenstand.

Die vorliegende Arbeit liefert durch die Charakterisierung der Wechselwirkungen zwischen Tensidsystemen und mit fluorierten Polymeren ausgerüsteten Textiloberflächen einen Beitrag zur Minimierung des Einsatzes von fluorierten Polymeren in (gewerblichen) Wäschereien.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

2.1 Aufbau und Applikation von Textilausrüstungen mit Seitenketten-fluorierten Polymeren

Fluorierte Polymere stellen die heute üblicherweise eingesetzten nasschemischen Hydro- und Oleophobierungsmittel dar und basieren auf Polyurethan- bzw. Poly(meth-)acrylatgrundgerüsten mit Perfluoralkylseitenketten. Im Folgenden werden die unterschiedlichen kommerziell erhältlichen Dispersionen in ihrer Zusammensetzung und der Funktion ihrer Bestandteile analysiert und bewertet.

2.1.1 Aufbau von Textilausrüstungen mit Seitenketten-fluorierten Polymeren

Aufbau von klassischen fluorhaltigen Dispersionen

Für eine optimale Wirkung, d.h. eine hohe Hydro- und Oleophobie, sind im strukturellen Aufbau folgende drei Aspekte sowohl bei monomeren als auch polymeren perfluorierten Wirkstoffen zu berücksichtigen [2, 3, 6, 8, 10, 31-33]:

- Erzeugung einer niederenergetischen Oberfläche bei minimalem Fluoranteil,
- Optimierung der Filmbildungseigenschaften sowie der mechanischen Eigenschaften des Polymerfilms und
- Anbindung an die Textilfaser sowie Optimierung der Permanenz.

In den polymeren Wirkstoffen ist der Einbau von endständig perfluorierten Acrylatkomponenten für den Erhalt einer niederenergetischen Oberfläche entscheidend. Ein über Telomerisierung gewonnener Perfluoralkylalkohol wird über eine Umesterung zu polymerisationsfähigen Acrylaten umgesetzt [8, 32, 34, 35]. Die Anbindung der Monomerbausteine an das Polymergrundgerüst über flexible Spacer erleichtert über eine vergrößerte Beweglichkeit die Orientierung dieser Segmente.

Synergistische Effekte zur Erhöhung der Hydrophobie werden durch unterschiedliche Anteile von Co-Monomeren, insbesondere von langkettigen Fettalkohol-Acrylaten, erzielt [8, 32, 34, 35]. Durch diese Co-Monomere können auch die Filmbildungseigenschaften optimal auf den Ausrüstungsschritt abgestimmt werden. Co-Monomere, wie beispielsweise Vinylchlorid oder Acrylnitril, können Eigenschaften wie Benzinabweisung oder Lösungsmittelbeständigkeit positiv beeinflussen [32, 34, 35]. Durch Verwendung von höhermolekularen Polydimethylsiloxanen werden die haptischen Eigenschaften (wie Weichgriff)

des ausgerüsteten Textils eingestellt [34]. Eine verbesserte Anbindung an das textile Substrat und eine erhöhte Waschpermanenz durch eine Quervernetzung innerhalb der Polymerschicht werden durch Zugabe von reaktiven Komponenten, wie beispielsweise methylol- oder epoxyd-funktionellen Acrylaten, erreicht.

Die Abbildung 1 zeigt beispielhaft den Aufbau eines fluorhaltigen Polyacrylates aus den oben beschriebenen Bestandteilen [8, 32, 34, 35]. Innerhalb des Polymers liegt eine statistische Verteilung der unterschiedlichen Komponenten vor. Dabei weisen die wässrigen Dispersionen einen Polymergehalt von 20-30 Gew. % auf. Das Polymer enthält i.d.R. 20-50 Gew. % Fluor [3, 13, 14, 36].

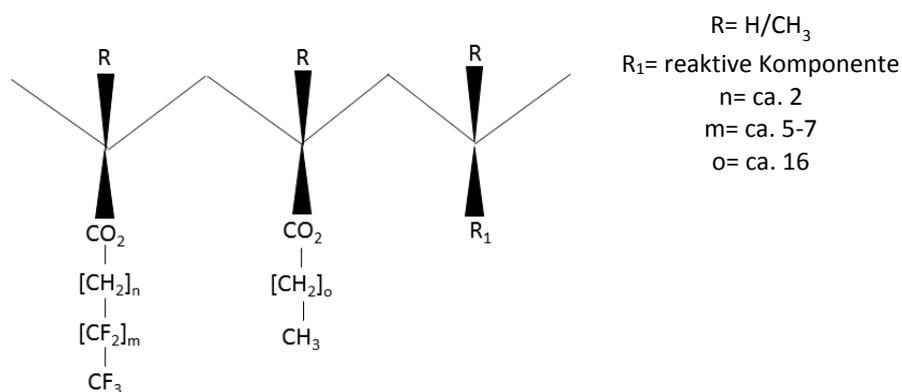


Abbildung 1: Beispielhafter Aufbau eines fluorhaltigen Polyacrylates.

Die linke Seitenkette stellt den perfluorierten Monomeranteil dar. Die Ethylen-Gruppe vor dem perfluorierten Segment sorgt für eine verbesserte Beweglichkeit der Seitenkette. Die Seitenkette in der Mitte ist ein langkettiges Fettacrylat als Co-Monomer. Mit dem Rest R_1 wird eine reaktive Komponente, die beispielsweise epoxy-funktionalisiert sein kann, in das Polymer eingeführt.

Ihr struktureller Aufbau führt bei fluorierten Polymeren zur Selbstorganisation [2, 3, 6, 8, 10, 31, 32, 37]. Eine Erwärmung auf Temperaturen oberhalb des Glaspunktes ($> 90\text{ }^\circ\text{C}$) führt dazu, dass sie homogen aufschmelzen. Während des Abkühlprozesses tritt eine Phasentrennung auf. Die Unverträglichkeit mit dem textilen Substrat oder dem Polymergrundgerüst führt dazu, dass die perfluorierten Seitenketten sich „bürstenartig“ an der Grenzfläche Polymer-Luft orientieren. Eine Schicht dicht gepackter CF_3 -Gruppen an der Oberfläche des Textils kann so theoretisch durch einen monomolekularen Film erreicht werden. Aufgrund des passiven und ungeordneten Vorganges wird allerdings eine gute Wasser- und Ölabweisung erst bei höheren Einsatzmengen an fluorierten Polymeren erreicht [2, 3, 6, 8, 10, 31, 32, 37].

Um die Einsatzmenge von fluorierten Polymeren zu minimieren, können sogenannte Extender zugesetzt werden [36, 38]. Unter Extender werden ebenfalls hydrophobierend wirkende Substanzen verstanden. Hierunter fallen beispielsweise (Paraffin-)Wachse in Verbindung mit anderen hydrophobierend wirkenden Substanzen, wie beispielsweise Zirkoniumsalzen von langkettigen Fettsäuren [36]. Bewährt haben sich unter anderem auch Polymermischungen mit *N*-methylierten Poly(meth-)acrylamiden [38].

Aufbau von modernen fluorhaltigen Polymer-Dispersionen

Moderne fluorhaltige Polymer-Dispersionen nutzen unterschiedliche Strategien, um die Permanenz der Ausrüstung zu verbessern sowie den Fluoranteil im Polymer zu minimieren. Sog. Boostersysteme führen zu verbesserten Filmbildungseigenschaften und Filmstabilität der Ausrüstung [3, 37, 39, 40]. Aufgrund besserer Fixierung des fluorierten Polymers auf der textilen Oberfläche wird eine Erhöhung der Waschpermanenz erreicht und die erzielbare Hydro- und Oleophobie maximiert. Meist finden Urethanpräpolymere auf Isocyanatbasis Einsatz. Zur gezielten Steuerung der Reaktivität der Isocyanatkomponente müssen mit Schutzgruppen versehene Isocyanate (blockierte Isocyanate) eingesetzt werden [3, 39, 40]. Im Ausrüstungsprozess werden beide Komponenten (FC-Polymer und Booster) vermischt und gleichzeitig auf das Textil aufgebracht. Grundsätzlich läuft dieser Schritt nach der folgenden in der Abbildung 2 dargestellten Weise über einen Additions-Eliminierungs-Schritt oder über eine nukleophile Substitution ab [39].

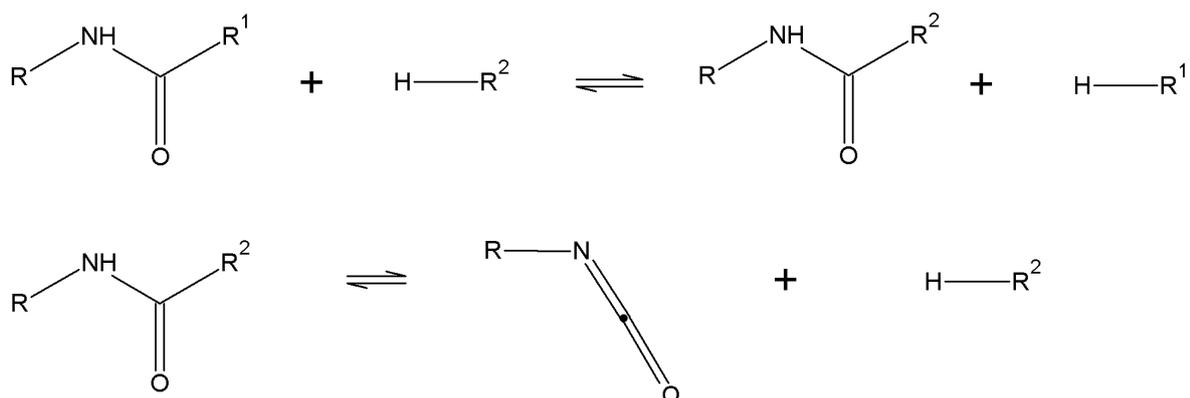


Abbildung 2: Reaktionsschema eines blockierten Isocyanats. R stellt dabei das restliche Präpolymer, R¹ die Schutzgruppe, und R² das Deblockierungsmittel dar [39].

Im Trocknungs- und Fixierungsschritt werden die Schutzgruppen abgespalten, was die reaktiven Gruppen (Isocyanatgruppen) zurückbildet. Durch die geeignete Auswahl der Schutzgruppe und des Isocyanatgrundgerüsts können die Deblockierungstemperatur, die Waschpermanenz und die anderen Eigenschaften gezielt eingestellt werden. Als

Schutzgruppen beschrieben sind beispielsweise Alkohole, β -Dicarbonyl-Verbindungen oder Lactame [39, 40]. Es bildet sich ein dreidimensionales Netzwerk auf Polyurethanbasis aus.

Es ist nicht geklärt, in welcher Form die fluorierten Polymere durch Zugabe des Boostersystems an der Textilfaser fixiert werden (siehe Abbildung 3). In beiden Fällen reagieren die im Verarbeitungsprozess freigesetzten Isocyanatgruppen mit den reaktiven Gruppen auf der Textilfaser wie beispielsweise Hydroxylgruppen. Im linken Fall ist das fluorierte Polymer über sog. „Entanglements“ an die Textilfaser gebunden. Im rechten dargestellten Fall reagieren die Isocyanatgruppen nicht nur mit den reaktiven Gruppen auf der Textilfaser, sondern auch mit im Verarbeitungsprozess gebildeten Carbonsäuregruppen des fluorierten Polymers (Freisetzung durch Hydrolyse der Esterbindungen) [37].

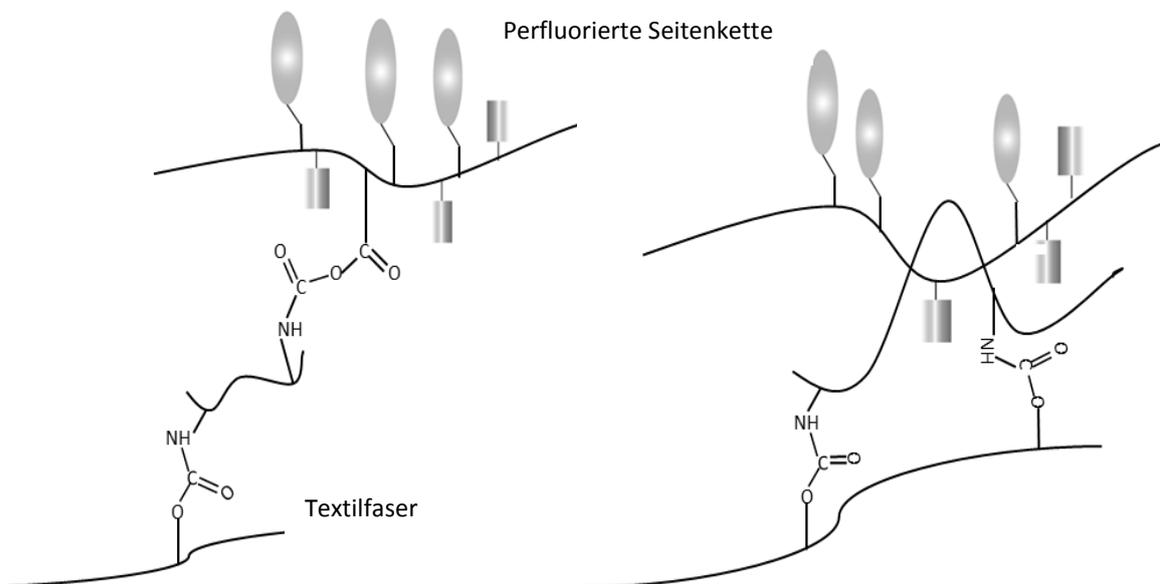


Abbildung 3: Anbindungsmöglichkeiten von fluorierten Polymeren an ein textiles Substrat nach *Duschek* in [37]. Links: Anbindung über sog. „Entanglements“, rechts: Anbindung über kovalente Bindungen.

Die Ordnung der orientierten perfluorierten Seitenketten kann innerhalb der vernetzten Polymerschicht deutlich schwerer gestört werden. Thermische Erwärmung beeinflusst einen derartigen Film weniger stark als einen Polymerfilm ohne eine Quervernetzung mittels eines Boostersystems [37].

Weitere Strategien nutzen den Einsatz von fluorierten, hochverzweigten [4, 41] oder auf Sol-Gel-basierten [42-44] Polymeren, um die gewünschten Permanenzeigenschaften der Formulierung zu verbessern. Eine Verbesserung der Regenerationsfähigkeit nach Störung der perfluorierten Seitenketten wird durch den Einsatz von Dispersionen mit LAD-Potenzial (Laundry-Air-Dry-Potenzial) erzielt [2, 4, 45-48]. Diese Ausrüstungen weisen

nach der Trocknung der gewaschenen Ware bei Raumtemperatur ohne eine zusätzliche Wärmebehandlung (beispielsweise Bügeln) wieder nahezu die ursprüngliche Hydro- und Oleophobie auf.

Produkte auf Basis der C₆-Chemie

Die auf dem Markt erhältlichen Produkte enthalten nach der Umstellung vorwiegend Perfluoralkylmonomere mit einer Kettenlänge von 6 C-Atomen [11]. Die Umstellung geschah aufgrund der ökotoxikologischen Eigenschaften der auf C₈-Chemie basierenden Monomere [23]. Eine geeignete Zusammensetzung der Dispersion kann den aufgrund des strukturellen Aufbaus zu erwartenden Verlust an Funktionalität (vgl. Kapitel 2.2.2) auffangen, indem beispielsweise der Polymeranteil der Dispersion vergrößert wird [49]. Dies führt dazu, dass der Aufbau der Dispersionen komplexer als der der C₈-Produkte ist.

Deshalb wurde die Auswahl der eingesetzten Ausrüstungen mit fluorierten Polymeren unter dem Aspekt getroffen, dass das Spektrum der kommerziell erhältlichen Dispersionen abgedeckt ist. Um den Einfluss der perfluorierten Kettenlänge auf die Einlagerung von Tensiden in die fluorierte Polymerschicht sowie den Einfluss des Dispersionsaufbaus und der notwendigen Reaktivierungstemperatur nach Wäschen zu analysieren, wurden sowohl C₈- als auch C₆-Ausrüstungen in den Versuchen eingesetzt. Um den aktuellen Stand der Technik hinsichtlich der mechanischen Beständigkeit der fluorierten Polymerfilme zu berücksichtigen, wurden für beide unterschiedlichen Ausrüstungsarten Dispersionen mit und ohne Boostersystem ausgewählt.

2.1.2 Applikation von fluorhaltigen Dispersionen auf Textiloberflächen

In der Regel erfolgt die Applikation der fluorhaltigen Dispersionen auf Textilien mittels einer Zwangsimprägnierung (siehe Abbildung 4). Hierbei wird der Auftrag über ein sog. Foulardverfahren vorgenommen. Der Foulard besteht aus (mindestens) zwei Walzen und einem Trog, in dem die Behandlungsflotte vorliegt. Das Textil wird zunächst durch die Flotte gezogen. Mittels der beiden Walzen wird durch Abquetschen des Textils unter definiertem Anpressdruck und Durchlaufgeschwindigkeit die Wirkstoffkonzentration auf dem Textil eingestellt. Im Anschluss an den Imprägnierungsschritt folgen in der Regel ein Trocknungsschritt bei 100-140 °C sowie ein sog. Kondensationsschritt bei 150-180 °C (ein bis drei Minuten). Sofern die Temperatur hoch genug gewählt und das Textil der Temperatur lange genug ausgesetzt wird, können die Trocknung und die Kondensation auch in einem Arbeitsschritt erfolgen. Dieser Schritt dient zum Einen der Vernetzung und

Aktivierung von Boostersystemen und zum Anderen der Ausrichtung der perfluorierten Seitenketten des FC-Polymers.

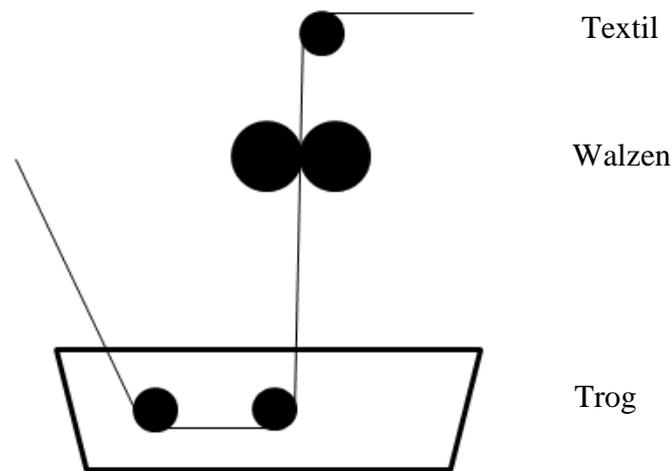


Abbildung 4: Schemazeichnung eines Foulards zur Imprägnierung von Textilien.

Die Zwangsimprägnierung ist ein wichtiger Schritt und wurde auch in dieser Arbeit für die in den Versuchen eingesetzten Textilien angewendet. Sowohl für die auf C₈-Chemie als auch für die C₆-Chemie basierenden Formulierungen wurden geeignete Dispersionen ausgewählt und die Textilien sowohl im Labormaßstab als auch technischen Maßstab ausgerüstet. Damit gelang eine größtmögliche Annäherung an die in der Praxis anzutreffenden Bedingungen.

2.2 Physikalische Grundlagen der Benetzung

2.2.1 Kontaktwinkel auf Textiloberflächen

Bei einer Flüssigkeit, die in Kontakt mit einer festen Oberfläche steht, wird sich zwischen den drei Phasen Festkörper, Flüssigkeit und Gas am sog. Drei-Phasen-Punkt ein Kontaktwinkel ausbilden (siehe Abbildung 5) [50, 51]. Flüssigkeiten streben danach, eine möglichst geringe Oberfläche aufzuweisen, da im Inneren eines Flüssigkeitstropfens Kohäsionskräfte wirksam sind. Die angestrebte Form ist idealerweise eine Kugelform. Die in Gleichung 2.1 dargestellte Beziehung nach *Young* stellt die Kriterien dar, bei denen ein Tropfen auf einer festen Oberfläche spreitet [52]:

$$\gamma_s > \gamma_{lg} \quad 2.1$$

γ_{lg} stellt dabei die Grenzflächenspannung der Phase flüssig-gasförmig sowie γ_s die freie Oberflächenenergie des Festkörpers dar. Wird die Festkörperoberfläche als eine ideal glatte, chemisch homogene, ebene und harte Oberfläche betrachtet, kann das System im energetisch günstigsten Zustand vorliegen. Die realen Bedingungen an Oberflächen, wie sie durch die Oberflächenrauheit und/oder chemische Heterogenität der Oberflächen vorkommen, führen dazu, dass experimentell Kontaktwinkel ermittelt werden, deren Größe sich über einen gewissen Wertebereich erstrecken und die mit unterschiedlichen metastabilen Zuständen korrelieren [53-55]. Die einzelnen Zustände sind durch energetische Barrieren voneinander getrennt [56].

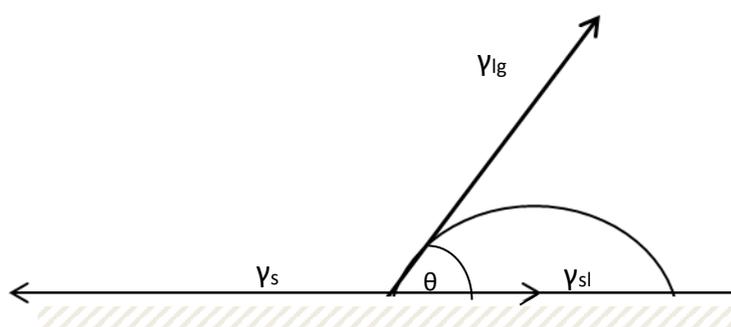


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Methode des liegenden Tropfens und den auftretenden Grenzflächenspannungen der Phasen flüssig-gasförmig γ_{lg} , und fest-flüssig γ_{sl} sowie der freien Oberflächenenergie des Festkörpers γ_s .

In Gleichung 2.2 wird die Beziehung zwischen dem Gleichgewichtskontaktwinkel θ und den einzelnen Grenzflächenspannungen (Grenzflächenspannungen der Phasen flüssig-gasförmig γ_{lg} und fest-flüssig γ_{sl}) sowie der freien Oberflächenenergie des Festkörpers γ_s im beschriebenen idealen Fall nach *Young* [52] dargestellt (statische Kontaktwinkel-messung):

$$\cos \theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad 2.2$$

Die Benetzungsspannung γ_B ist eine wichtige Größe für die quantitative Bestimmung der oben eingeführten Parameter. γ_B stellt hier die Differenz zwischen der freien Oberflächenenergie des Festkörpers und der Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit γ_{sl} dar (siehe Gleichung 2.3) [57].

$$\gamma_B = \gamma_s - \gamma_{sl} = \gamma_{lg} \cos \theta \quad 2.3$$

γ_{lg} steht für die Grenzflächenspannung Flüssigkeit-Gasphase und θ für den Gleichgewichtskontaktwinkel. Die Benetzungsspannung kann auch negative Werte aufweisen (siehe Gleichung 2.3). Im Falle von θ größer als 90° wird der $\cos\theta$ einen negativen Wert

annehmen. Eine positive Benetzungsspannung (und folglich ein $\cos\theta$ größer als Null) wird für Winkel kleiner 90° erhalten. Eine positive Benetzungsspannung ist Voraussetzung für eine Benetzung.

Im idealen Fall ist der bestimmte Gleichgewichtskontaktwinkel nicht vom Tropfenvolumen abhängig [58]. Insbesondere bei kleinen Volumen sind experimentell in der Praxis häufig Korrelationen von den gemessenen Kontaktwinkeln und der Tropfengröße nachweisbar.

Zur Untersuchung von Benetzungsphänomenen auf Textilien muss der Einfluss weiterer Faktoren miteinbezogen werden, u.a. die Oberflächenrauheit der Textilfasern, auftretende Kapillareffekte und die Gleichmäßigkeit des Auftrags der Ausrüstungschemikalien auf dem Textil [8]. Die folgenden verschiedenen Bereiche der Benetzbarkeit eines Festkörpers (Textil) können differenziert werden [6, 8, 59]:

$\theta = 180^\circ$	vollständige Unbenetzbarkeit
$90 < \theta < 180$	Die Benetzungsspannung γ_B ist negativ. Die Oberfläche wird als hydrophob bezeichnet.
$0 < \theta < 90$	Die Benetzungsspannung γ_B ist in diesen Fällen positiv. Die Oberfläche wird als hydrophil bezeichnet.
$\theta = 0$	Es findet eine vollständige Benetzung der Oberfläche bei Spreitung der Flüssigkeit statt. Die Benetzungsspannung ist dabei maximal.

Für die experimentellen Untersuchungen in dieser Arbeit werden, um eine Vergleichbarkeit der ermittelten Kontaktwinkel bzw. der Ölnoten von unterschiedlichen Waschbedingungen zu gewährleisten, Textilien einer Charge eingesetzt. Im Falle einer funktionsfähigen Ausrüstung werden für die FC-ausgerüsteten Textilien hydrophobe Oberflächen, und damit Wasserkontaktwinkel größer als 90° erwartet.

2.2.2 Benetzungsphänomene bei fluorierten Textiloberflächen

Mit fluorierten Polymeren ausgerüstete Textilien können die Penetration der Oberfläche durch feste und flüssige Substanzen (Verschmutzung) verhindern. Das Vorhandensein von perfluorierten Alkylgruppen $[\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-]$ sowie die mit der Ausrichtung der perfluorierten Seitenketten verbundene Anreicherung von CF_3 -Gruppen an der Grenzfläche

Polymer-Luft erniedrigt nach gängiger Vorstellung die freie Oberflächenenergie der Textiloberfläche[1-6, 8].

Ein einfaches Konzept, mit dem die auf mit fluorierten Polymeren ausgerüsteten Textilien beobachteten Effekte empirisch beschrieben werden können, wurde von *Zisman et al.* veröffentlicht [60-62]. Dieses Konzept wird im Textilbereich bei der Beschreibung von Benetzungsphänomenen aufgrund seiner Anschaulichkeit sehr oft verwendet. Das Modell beschreibt den Effekt von bestimmten Atomgruppen an der äußersten Oberflächenschicht auf die Größe der Oberflächenenergie. Die Autoren zeigten, dass eine vollständig mit CF_3 -Gruppen bedeckte Oberfläche eine freie Oberflächenenergie von $6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ besitzt (siehe Tabelle 1 nach [60, 63, 64]).

Tabelle 1: Abhängigkeit der freien Oberflächenenergie γ_s von der Oberflächenzusammensetzung nach *Zisman* [60, 63, 64].

Oberflächenzusammensetzung	γ_s ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) bei 20 °C
$-\text{CF}_3$	6
$-\text{CF}_2\text{H}$	15
$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	18
$-\text{CH}_3$	22-24

Anhand der Betrachtungen kann gezeigt werden, dass die Erzeugung einer optimalen Hydro- und Oleophobie auf Textiloberflächen an das Vorhandensein von CF_3 -Gruppen in der äußersten Oberflächenschicht sowie an die Packungsdichte der perfluorierten Seitenketten gebunden ist. Bei den in der nasschemischen Ausrüstung verwendeten perfluorierten $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n-]$ -Segmenten wird die Packungsdichte mit wachsender Segmentlänge und damit auch die Dichte der CF_3 -Gruppen größer, so dass Segmentlängen ab einer Größe von $-\text{C}_7\text{F}_{15}$ optimale Hydrophobie- und Oleophobiewerte erzeugen [59].

Die kürzere Kettenlänge der perfluorierten Seitenketten der C_6 -Chemie führt zu einer um ca. 10 % verminderten Performance dieser Produkte hinsichtlich der erzielbaren Hydro- und Oleophobie im Vergleich zur C_8 -Chemie [49]. Die kürzere Kettenlänge bewirkt allerdings auch, dass sich die Seitenketten nach einem Kontakt mit einem polaren Medium bereits bei niedrigeren Temperaturen und in kürzerer Zeit wieder umorientieren [59, 65].

In Untersuchungen an hexagonal dichtest gepackten CF_3 -Schichten wurde nachgewiesen, dass der maximale Wasserkontaktwinkel auf einer glatten Oberfläche 119° beträgt. Experimentell ermittelte Kontaktwinkel, deren Wert größer ist, sind strukturbedingt [66].

Diese niedrigen Oberflächenenergien von fluorierten Oberflächen werden durch Literaturwerte, die an dünnen Schichten (teilweise) fluoriertes Acrylatfilme bestimmt wurden, ebenfalls belegt. Die ermittelten Werte liegen im Bereich von $11\text{-}18\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ [33, 67, 68]. Die Oberflächenenergie setzt sich nach gängigen Vorstellungen aus einem polaren und dispersen Anteil zusammen [69-74]. Im Falle von fluorierten Polymeren ist sie hauptsächlich von einer dispersen Komponente bestimmt [33, 67, 68]. Dabei wird der polare Anteil der freien Oberflächenenergie grundsätzlich von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (Keesom- und Debye-Wechselwirkungen), Wasserstoffbrückenbindungen und Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen gebildet. Der disperse Anteil wird von den Londonschen Dispersionswechselwirkung gebildet [vgl. z.B. [75]]. Diese stellen Wechselwirkungen zwischen induzierten Dipolen dar.

Bei den in der Praxis eingesetzten Ausrüstungen der C_8 -Chemie und der C_6 -Chemie auf Textil liegt eine strukturierte, reale Oberfläche vor. Für die Wasserkontaktwinkel im Neuzustand für FC-Ausrüstungen werden oftmals Werte $> 119^\circ$ ermittelt, die strukturell bedingt sind. Für die Oleophobie ist zu erwarten, dass sich der Einfluss der kürzeren Kettensegmentlänge der auf C_6 -Chemie basierenden Ausrüstungen in einer ungünstigeren Ölnote zeigt und der in [59] dargestellte Zusammenhang zwischen Segmentlänge und Oleophobie bestätigt.

2.3 Verhalten von Seitenketten-fluorierten Polymeren im Waschprozess

Das Verhalten von Seitenketten-fluorierten Polymeren an Grenzflächen wird entscheidend von ihrem strukturellen Aufbau beeinflusst. Anhand von einfachen Molekülen, die aus einem perfluorierten und einem fluorierten Kohlenwasserstoff aufgebaut sind, können experimentell an fluorierten Polymeren beobachtete Vorgänge erklärt werden.

Bei derartig aufgebauten Verbindungen kristallisieren Perfluoralkylreste neben Perfluoralkylresten und Kohlenwasserstoffreste neben Kohlenwasserstoffresten. In [76] ist beschrieben, dass unter Temperaturerhöhung zunächst aus der kristallinen Phase ein Übergang in eine flüssigkristalline Phase stattfindet. Dabei wird zunächst nur die Ordnung der Alkylkettenreste gestört. Dieses Kristallisationsverhalten beeinflusst auch die Eigenschaften der Seitenketten-fluorierten Polymere im Waschprozess. Dabei können prinzipiell zwei grundlegende Fälle unterschieden werden, wie beispielsweise in [37] dargestellt, nachdem die kristalline Ordnung der fluorierten Polymerschicht durch

Temperaturerhöhung gestört wurde. Dabei spielt die Polarität des Grenzmediums eine entscheidende Rolle. Der eine Fall stellt ein langsames Abkühlen in polarem Medium, der andere Fall ein langsames Abkühlen in unpolarem Medium dar.

Ein unpolares Medium kann beispielsweise Luft darstellen. In diesem Fall findet beim langsamen Abkühlen eine Kristallisation der fluorierten Seitenketten nebeneinander statt. Die Seitenketten werden sich vom textilen Substrat wegorientieren. An der Phasengrenze Polymer-Luft bildet sich eine fluoridierte Grenzschicht mit hoher Ordnung aus (Abbildung 6).

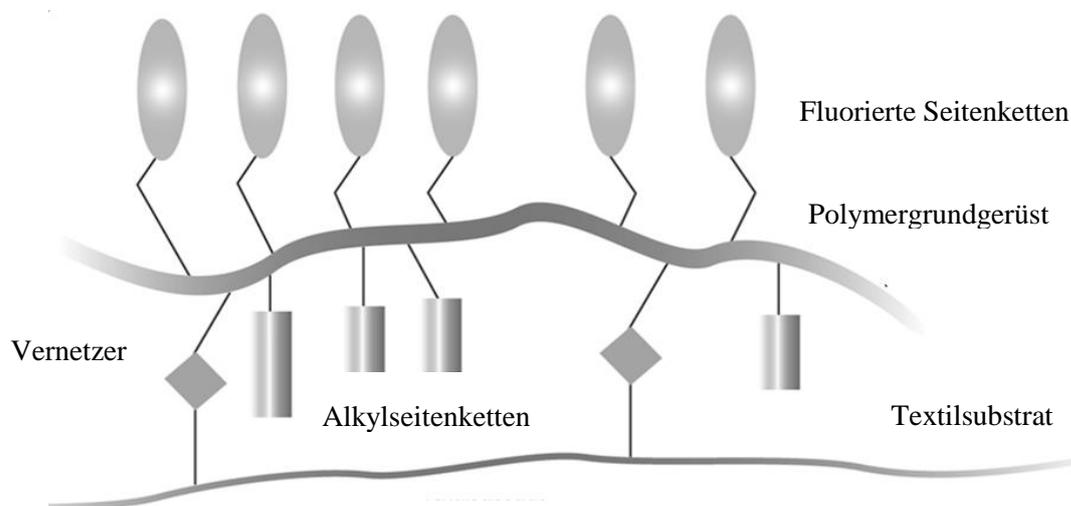


Abbildung 6: Orientierung von Seitenketten-fluorierten Polymeren nach langsamen Abkühlen in unpolarem Medium.

Im Waschprozess wird mit Wasser ein polares Medium eingesetzt. Beim langsamen Abkühlen in Wasser orientieren sich die fluorierten Seitenketten aufgrund des im Vergleich zu Luft stärker polaren Mediums Wasser an der Phasengrenze Polymer-Wasser in Richtung des textilen Substrats (siehe Abbildung 7). Im Waschprozess wird zwar das Polymer bei Washtemperaturen von ca. 60 °C nicht aufgeschmolzen, allerdings sind die Washtemperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur, weshalb eine Kettensegmentbeweglichkeit gegeben ist. Oberhalb der Glasübergangstemperatur wird von einer Kettenbeweglichkeit zwischen 30 und 50 Repetiereinheiten ausgegangen. Dies ermöglicht eine Umorientierung der perfluorierten Seitenketten. Wasser kann hier als äußerer Weichmacher fungieren. Dieses Verhalten wird auch bei einem gewissen Monomeranteil im Polymer beobachtet [77]. Unter dem Einfluss von Weichmachern erhöht sich die Kettensegmentbeweglichkeit ebenfalls. Eine Kristallisation der Seitenketten findet zwar statt, jedoch ohne eine Ausbildung einer fluorierten Grenzschicht (CF_3 -Grenzfläche) an der Phasengrenze Polymer-Wasser. Nach dem Kontakt mit einem polaren Medium können

sich die fluorierten Segmente nicht mehr (vollständig) umorientieren und die Ausbildung der CF_3 -Grenzfläche an der Phasengrenze Polymer-Luft findet nicht statt. Die Hydro- und Oleophobie der Oberfläche ist daher beeinträchtigt. Direkt nach einem Waschprozess ist aufgrund dieses Selbstorganisationsphänomens ein Verlust an Hydro- und Oleophobie bei FC-ausgerüsteten Textilien zu erwarten [2-4, 6, 10, 33].



Abbildung 7: Orientierung von Seitenketten-fluorierten Polymeren nach langsamem Abkühlen in polarem Medium.

Eine Reorganisation der perfluorierten Seitenketten und eine Ausbildung der CF_3 -Grenzfläche ist grundsätzlich möglich, kann aber nicht spontan stattfinden. Die Minderung der hydro- und oleophoben Eigenschaften kann durch ein Einwirken von erhöhten Temperaturen, wie sie in einem thermisch unterstütztem Trocknungsprozess vorliegen, und Abkühlen in einem unpolaren Medium behoben werden. Dies stellt den reversiblen Anteil am Verlust der Hydro- und Oleophobie durch Wäschen dar. Experimente an dünnen Schichten, die mit einer Schicht fluoriierter Acrylate ausgerüstet wurden, belegen, dass durch Aufheiz- und Abkühlprozesse in verschiedenen Medien (Luft bzw. Wasser) aufgrund von Reorganisationsprozessen der perfluorierten Seitenketten unterschiedlich große Kontaktwinkel vor und nach der Ausbildung einer CF_3 -Oberfläche gemessen werden konnten. Diese Prozesse waren über viele Zyklen hinweg reversibel [78].

Um die Ursachen für die Abnahme von Hydro- und Oleophobie nach Wäschen grundlegend zu analysieren, muss demnach der gesamte Wiederaufbereitungsprozess bestehend aus Wasch- und Trocknungsprozess untersucht werden. Zur Untersuchung der nicht-reversiblen Abnahme nach Wiederaufbereitungsprozessen sollten die Reorientierung der perfluorierten Seitenketten und die Ausbildung der CF_3 -Grenzfläche nach der Wäsche vollständig erfolgen.

2.4 Beschreibung des gewerblichen Waschprozesses anhand ausgewählter Sinnerscher Parameter

Während der reversible Verlust des hydro- und oleophoben Effekts der Textiloberfläche nach Wäschen durch die Umorientierung der perfluorierten Seitenketten während des Waschprozesses erklärbar ist, ist ein Teil der Abnahme irreversibel. Dieser Anteil akkumuliert sich in aufeinanderfolgenden Waschzyklen. Dies führt dazu, dass der hydro- und oleophobe Effekt auf der Textiloberfläche nach einer gewissen Anzahl an Waschzyklen auch durch eine Hitzebehandlung nicht wieder vollständig hergestellt werden kann.

Waschprozesse werden eingesetzt, um auf der Kleidung abgelagerten Schmutz und Gerüche zu entfernen. Der Waschprozess soll die Eigenschaften der gewaschenen Textilien hinsichtlich textil-physikalischer Größen wie beispielsweise Höchstzugkraft, Farb- bzw. Weißendruck (beispielsweise Weißgrad oder Y_{420} -Wert) oder Oberflächenbeschaffenheit nicht beeinträchtigen. Die Parameter, die einen Einfluss auf das Waschergebnis haben können, sind nach *Sinner* [79] die Mechanik, Zeit(dauer), Temperatur und Chemie (siehe Abbildung 8). Diese vier Parameter sind nicht voneinander unabhängig. Wird ein Parameter verändert, verändern sich auch die übrigen Parameter.

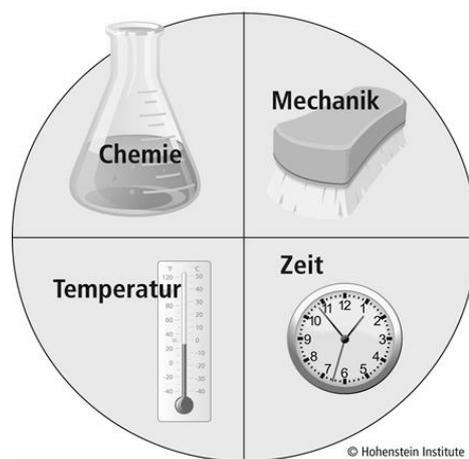


Abbildung 8: Einflussparameter auf das Waschergebniss (Sinner'sche Kreis [79]).

Im Folgenden wird der Einfluss der einzelnen Sinnerschen Parameter auf das Waschergebnis im gewerblichen Waschprozess mit Fokus auf die Parameter Mechanik und Chemie als hauptsächliche Einflussgrößen auf den irreversiblen Verlust der Hydro- und Oleophobie von FC-ausgerüsteten Textilien analysiert.

Für den irreversiblen Anteil am Verlust der Hydro- und Oleophobie kommen mehrere Faktoren in Frage [1-4, 6, 10]:

- Mechanische Entfernung der Ausrüstungsschicht während des Waschprozesses (Mechanik),
- Hydrolyse der perfluorierten Seitenketten im alkalischen Medium (Chemie) sowie
- An- und/oder Einlagerung von Tensiden (Chemie).

Dabei ist bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht grundlegend untersucht worden, ob der beobachtbare Verlust an Hydro- und Oleophobie der Textilien unter den Bedingungen von gewerblichen Waschprozessen hauptsächlich durch die Mechanik, durch den Einsatz von Chemie (Alkalität bzw. Tenside) oder durch eine Kombination von beiden Parametern zustande kommt. Entsprechend werden diese Zusammenhänge bzw. Einflussgrößen in dieser Arbeit untersucht. Dabei werden vor allem die Einflussparameter im Bereich Chemie betrachtet, durch welche der Verlust des hydro- und oleophoben Effekts minimiert werden können.

2.4.1 Parameter Mechanik

Textilien werden im Waschprozess mechanischen Belastungen ausgesetzt. Die Mechanik wird durch

- das Beladungsverhältnis (Volumen in dm^3 zu Wäsche in kg),
- das Flottenverhältnis (Gesamtwasservolumen in dm^3 zu Wäsche in kg) und
- die Maschinenkonstruktion

beeinflusst [80, 81].

Die mechanische Belastung definiert sich hauptsächlich durch drei Effekte, die im Waschprozess am Textil auftreten können [80, 82, 83]:

- Staucheffekte an den Textilien, die durch die Fallbewegung der Wäsche verursacht werden,
- Reibungseffekte der Wäscheteile aneinander und an der Wand sowie
- Strömungseffekte am Wäscheteil.

Daher ist der Anteil der einzelnen Parameter in Abhängigkeit der Waschbewegung (rotierend oder schwenkend) unterschiedlich groß [80]. Generell wird die Reinigungsmechanik durch die Einwirkdauer der oben genannten Effekte bestimmt.

Die Mechanik kann während des Waschprozesses eine Beeinträchtigung der funktionalen Ausrüstungsschicht durch Abrieb bzw. Beschädigung hervorrufen. Dadurch wird eine Reduktion der erzielbaren Hydro- und Oleophobie bewirkt. Bei den zur Zeit eingesetzten

Ausrüstungen kann davon ausgegangen werden, dass der Erhalt der Hydro- und Oleophobie über eine Anzahl von ca. 10-30 Waschzyklen gegeben ist [34]. Dies gilt auch für gewerbliche Waschprozesse. In [33] wurde der Verlust der Hydro- und Oleophobie von FC-ausgerüsteten Textilien über wenige (bis zu 5) Wäschen untersucht. Die Abnahme der Hydrophobie wurde dabei hauptsächlich mittels des Sprühverfahrens nach DIN EN 24920 sowie der Bundesmann-Prüfung nach DIN EN 29865 bewertet. Die Abnahme wurde in dieser Untersuchung hauptsächlich auf die Fibrillierung des Textils, und der damit einhergehenden Freilegung hydrophiler Bereiche zurückgeführt. Es ist aus der Untersuchung nicht ersichtlich, wie sich die Einflussgröße der einzelnen Sinnerschen Parameter verhält. Ebenso wenig wurde untersucht, ob sich die in den Wäschen auftretende Mechanik und die Waschmittelchemie gegenseitig beeinflussen.

In gewerblichen Waschprozessen dürfte die Mechanik alleine nicht der ausschlaggebende Faktor für den Verlust der Hydro- und Oleophobie sein. Die während dieser Waschzyklen auftretende mechanische Belastung dürfte als Einzelfaktor zu gering sein, um die Schicht aus fluorierten Polymeren von der Textilfaser vollständig abzutragen. Außerdem werden im Ausrüstungsprozess meistens Vernetzer eingesetzt, die zur Erhöhung der mechanischen Stabilität der Polymerschicht beitragen. Dadurch wird der Einfluss der Mechanik auf die ausgerüsteten Textilien gemindert.

2.4.2 Parameter Chemie

Moderne gewerbliche Waschmittel nutzen in einer komplexen Formulierung eine Vielzahl von Verbindungen. Die Inhaltsstoffe können in die folgenden Gruppen unterteilt werden (siehe beispielsweise [81]):

- Tenside,
- Builder/Cobuilder,
- Bleichmittel und
- Additive.

Bereits durch die Alkalität der Waschmittellösung aufgrund des eingesetzten Buildersystems könnte eine hydrolytisch induzierte Abspaltung der fluorierten Seitenketten der Polymerschicht im Waschprozess gefördert werden, und dies den Verlust der Hydro- und Oleophobie bewirken.

Es können auch die in der Waschmittellösung eingesetzten Tenside bzw. die nach dem Waschprozess auf dem Textil verbleibenden Tenside den Funktionsverlust der hydro- und

oleophoben textilen Ausrüstung bewirken. Eine ausführliche Betrachtung der physikalischen Eigenschaften der unterschiedlichen Tensidklassen erfolgt im Kapitel 2.5. Während des Waschprozesses ist die Mobilität der perfluorierten Seitenketten thermisch bedingt erhöht. Dadurch können sich Tenside in die fluorierte Polymerschicht einlagern. Ebenso können im Zuge der Hitzebehandlung, während der die Mobilität der Seitenketten ebenfalls erhöht ist, auf der Oberfläche angelagerte Tenside in die fluorierte Polymerschicht eindringen und sich so einlagern. Dass dann die CF_3 -Schicht auf der Oberfläche nicht wieder vollständig ausgebildet wird, führt zu dem erwähnten Verlust an hydro- und oleophobem Effekt auf der Textiloberfläche. Dies kann durch eine mechanische Belastung des Textils aufgrund von einer entstehenden Inhomogenität in der FC-Polymerschicht verstärkt werden. Dieser Aspekt wurde bisher noch nicht grundlegend in bisherigen Arbeiten und in der Literatur untersucht.

2.4.3 Verfahrensaufbau von gewerblichen Waschverfahren anhand der Sinnerschen Parameter

Wie bereits beschrieben, ergänzen sich die vier Faktoren des Sinnerschen Waschkreises, jedoch sind in gewerblichen Waschprozessen in Abhängigkeit von unterschiedlichen Kundengruppen und Verschmutzungsarten unterschiedliche Anforderungen an den Waschprozess zu stellen. Dabei stellt in dieser Aufstellung die Kundengruppe „Hotel“ die niedrigsten und die Kundengruppe „Industrie“ die höchsten Anforderungen hinsichtlich des Verschmutzungsgrads [84].

Für die Mechanik werden als wichtige Stellgrößen Drehzahl und Flottenverhältnis unterschieden. Da eine gewisse Mechanik für ein gutes Waschergebnis notwendig ist, wird bei allen beschriebenen Waschverfahren eine anhand der Maschinenparameter übliche Drehzahl eingesetzt. Das Flottenverhältnis bei Baumwolltextilien ist im Generellen etwas niedriger als bei Mischgeweben. Die benötigte Zeit(dauer) wird von den Stellgrößen Vorwäsche und Hauptwäsche beeinflusst. Dabei wird die Waschzeit, damit aber auch die mechanische Belastung, bei steigender Anforderung verlängert. Der Parameter Chemie kann in die unterschiedlichen Faktoren Alkalität (Buildersystem), Tensidsystem, Enzyme sowie Bleich- und Desinfektionsmittel unterteilt werden. Dabei erhöhen sich die Dosiermengen an Builder- und Tensidsystem mit steigender Anforderung. Der Faktor Temperatur untergliedert sich in drei unterschiedliche Temperaturbereiche: Waschttemperaturen zwischen 40 und 60 °C (Niedertemperaturverfahren) werden hauptsächlich für Hotelwäsche (geringer Verschmutzungsgrad) angewandt, Waschttemperaturen

zwischen 60 und 70 °C werden für Mischgewebe eingesetzt, und Waschttemperaturen von > 85 °C werden bei Baumwoll-Textilien genutzt (thermische Desinfektion).

Für die Wiederaufbereitung von hydro- und oleophobe Textilien werden, aufgrund der unterschiedlichen Nutzungsbereiche (Berufsbekleidung, Medizintextilien aber auch PSA) jeweils verschiedene Anforderungen gestellt. Daher werden in dieser Arbeit für die Untersuchung der Einflussgrößen Mechanik und Chemie im Laborwaschverfahren eine im gewerblichen Bereich (kleingewerbliche Maschinen) übliche Waschzeit von 60 min sowie eine Waschttemperatur von 60 °C (Mischgewebe) berücksichtigt.

2.5 Tenside und Tensidsysteme in wässriger Lösung

2.5.1 Tensidklassen

Tenside stellen den Kernbestandteil eines Waschmittels dar. Der Aufbau eines Tensids vereint sowohl einen hydrophoben als auch einen hydrophilen Anteil miteinander. Eine Differenzierung in unterschiedliche Tensidklassen kann anhand der Ladung der Kopfgruppe nach Dissoziation in wässriger Lösung geschehen (siehe [81, 85]):

- Anionische Tenside
- Nichtionische Tenside
- Amphotere Tenside
- Kationische Tenside

In gewerblichen Waschmitteln werden hauptsächlich die ersten beiden Tensidklassen eingesetzt. Kationische Tenside werden aufgrund ihrer Struktur in der Regel nicht im Waschprozess eingesetzt, sondern in anderen Anwendungen wie beispielsweise Weichspülern [80, 81].

Anionische Tenside

Anionische Tenside besitzen neben dem hydrophoben Alkylrest eine im wässrigen Medium geladene, polare Kopfgruppe. Dies kann beispielsweise eine Sulfonat-Gruppe sein [86]. Wichtige Vertreter anionischer Tenside im Waschmittelbereich sind lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) [86].

LAS (siehe Abbildung 9)

- zeigen eine gute Waschwirkung,
- günstige Schaumeigenschaften und

- werden durch Wasserhärte in ihrer Waschwirkung durch Komplexbildung beeinträchtigt.

Aufgrund des günstigen Preis/Leistungsverhältnisses finden sie weit verbreitet Einsatz [86].

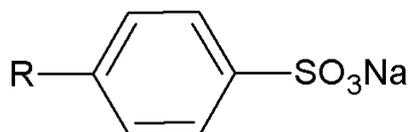


Abbildung 9: Aufbau von LAS. R bezeichnet einen C₁₀₋₁₃-Alkylrest.

Sekundäre Alkylsulfonate (SAS), Fettalkoholsulfate (FAS) und Fettalkoholethersulfate (FAES) sind weitere wichtige Vertreter [86]. FAS und FAES bieten neben einer hohen Löslichkeit den Vorteil, dass sie gegenüber der Wasserhärte vergleichsweise unempfindlich sind [86, 87].

Nichtionische Tenside

Nichtionische Tenside besitzen neben dem hydrophoben Alkylrest eine ungeladene, aber polare Kopfgruppe. In wässriger Lösung ist diese Kopfgruppe hydratisiert. Wichtige Vertreter im Waschmittelbereich sind die Fettalkoholethoxylate. Hierbei ist der hydrophobe Rest ein Alkylrest, meist ein C₁₂-C₁₈-Alkohol und der polare Teil wird von Polyoxyethylen-Einheiten unterschiedlicher Länge gebildet [87].

Aufgrund ihres Einsatzes in gewerblichen Waschmitteln werden anionische und nicht-ionische Tenside in die Untersuchungen mit einbezogen.

2.5.2 Physikalische Phänomene von Tensiden in wässriger Lösung

Löslichkeitsverhalten von Tensiden

Sowohl ionische als auch nichtionische Tenside zeigen nicht nur ein konzentrationsabhängiges Löslichkeitsverhalten, sondern auch ein temperaturabhängiges [88, 89]. Für ionische Tenside gelten die folgenden zwei Aussagen:

- Die Löslichkeit der einzelnen Tensidmoleküle ist in Abhängigkeit des Alkylrestes gering und kann unter der für die Micellenbildung notwendigen Konzentration (cmc) liegen.
- Mit steigender Temperatur erhöht sich die Löslichkeit der Tenside in Wasser.

Diese beiden Phänomene führen zum Auftreten des sog. Krafft-Punkts [88, 89]. Ab einer gewissen Temperatur T_K (Krafft-Temperatur) wird eine schlagartige Erhöhung der Löslichkeit beobachtet. Der Effekt beruht darauf, dass an diesem Punkt, der den Schnittpunkt zwischen der Löslichkeitskurve und der cmc-Konzentration darstellt, die Tenside in Form von Micellen vorliegen und diese eine hohe Löslichkeit besitzen [88].

Nichtionische Tenside zeigen ein abweichendes Verhalten. Hierbei erniedrigt sich die Löslichkeit in Wasser mit zunehmender Temperatur. Ab einer gewissen Temperatur T_C (Trübungstemperatur) findet eine Trübung der Tensidlösung statt. Dabei findet eine Phasentrennung in eine tensidreiche und in eine wasserreiche Phase statt [85]. Der Effekt beruht auf einer Änderung des Hydratisierungsgrads der Polyoxyethylengruppen mit zunehmender Temperatur und zunehmenden attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Micellen [90].

Adsorptionsphänomene an der Grenzfläche fest-flüssig

An der Grenzfläche der hydrophoben Festkörperoberfläche und der Tensidlösung dominieren die dispersen Wechselwirkungen zwischen der hydrophoben Alkylkette der Tenside und der hydrophoben Festkörperoberfläche. Bei geringen Tensidkonzentrationen liegen die Tenside flach oder gewinkelt an der Oberfläche. Dabei ist die polare Kopfgruppe stets bestrebt, so weit wie möglich die hydrophobe Oberfläche gegenüber den polaren Wassermolekülen abzuschirmen. Für höhere Tensidkonzentrationen entstehen dicht gepackte Strukturen, in denen die Alkylreste vertikal zur Oberfläche orientiert sind. Da die Kopfgruppen nach außen orientiert sind, bilden sich bei diesen Schichten aufgrund der elektrostatischen repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Kopfgruppen nur Monolagen aus [91, 92]. Für nichtionische Ethoxylate kann daher geschlossen werden, dass sich die Adsorption an eine hydrophobe Oberfläche bei gleichbleibender Alkylkettenlänge und abnehmender Anzahl an Polyoxyethylen-Einheiten verstärkt. Nichtionische Tenside zeigen außerdem eine Abhängigkeit der Adsorptionseigenschaften mit der Temperatur. Oberhalb des Trübungspunktes sinkt die Adsorption eines spezifischen Tensids an eine Oberfläche, da das Tensid oberhalb des Trübungspunkts nicht frei in der Lösung zur Verfügung steht [92].

Aus der Praxis der gewerblichen Wäscherei ist bekannt, dass sich anionische Tenside besser wieder von der Oberfläche entfernen („ausspülen“) lassen als nichtionische Tenside [93, 94]. Der nach den Wäschen auf den Textilien ermittelbare Resttensidgehalt ist für die anionischen Tenside, wahrscheinlich aufgrund der elektrostatischen, repulsiven Wechsel-

wirkung mit der im Waschprozess anionisch geladenen Textiloberfläche, niedriger als für nichtionische Tenside. Nach dem Stand der Technik lassen sich als Richtwert in gewerblichen Waschprozessen bei anionischen Tensiden durchschnittliche Resttensidgehalte $\leq 200 \mu\text{g/g}$ Textil erreichen. Bei nichtionischen Tensiden liegt dieser Wert zwischen 400 und 1000 μg pro Gramm Textil. Diese werden standardmäßig an einem speziellen Spültestgewebe ermittelt [93, 94].

Quantifizierung der Tenseigenschaften aufgrund ihrer Struktur (HLB-Wert)

Zur Beurteilung der Eigenschaften von Tensiden kann zur Quantifizierung der Tenseigenschaften aufgrund ihres strukturellen Aufbaus der HLB-Wert (Hydrophilic-Lipophilic-Balance-Wert) als empirischer Ansatz herangezogen werden. Der HLB-Wert nach *Griffin* ist eine dimensionslose Skala mit Werten zwischen 0 und 20 für nichtionische Tenside [95, 96]. Dabei weisen Werte > 9 auf ein hydrophiles Tensid hin. In Waschmitteln eingesetzte nichtionische Tenside haben im allgemeinen Werte zwischen 8 und 15.

Diese Berechnungsmethode funktioniert für einige nichtionische Tensidarten (Ethoxylate). Moleküle, die Propylenoxid- oder Butylenoxid-Einheiten enthalten, zeigen allerdings Abweichungen, die nicht mit dem strukturellen Anteil korrelieren. Ionische Tenside können aufgrund der Ladung in wässrigem Medium, welches das Verhältnis zwischen hydrophilen und hydrophoben Anteil beeinflusst, ebenfalls nicht korrekt berechnet werden. In diesen Fällen kann der HLB-Wert nach *Griffin* nicht mehr angewendet werden. Deshalb wurde von *Davies* und *Rideal* [97] ein Berechnungssystem vorgeschlagen, mit dem der HLB-Wert anhand empirisch ermittelter Zahlenwerte, die den einzelnen chemischen Gruppen eines Moleküls zugewiesen werden, berechnet wird (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: HLB-analoge Gruppenwerte nach *Davies* und *Rideal* [97].

chemische Gruppe	Gruppenwert
$-\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	38,7
$-\text{CH}_2-/-\text{CH}_3$	0,475
$-(\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})-$	0,33

Der HLB-Wert wird dann nach folgender empirischer Formel nach Gleichung 2.4 ermittelt:

$$\text{HLB} = 7 + \sum(\text{hydrophile Gruppen}) - \sum(\text{lipophile Gruppen}) \quad 2.4$$

Viele ionische Tenside besitzen nach diesem System Werte größer als 20. Als Beispiele sei das in den experimentellen Versuchen eingesetzte Natriumlaurylsulfat (SDS, siehe Kapitel 4.1.2) mit einem HLB-Wert von ca. 40 genannt oder Natriumlaurethsulfat (SLES, siehe Kapitel 4.1.2) mit einem HLB-Wert von ca. 41.

Die Berechnung erfolgte dabei anhand der Zahlenwerte in der Tabelle 2 für die einzelnen chemischen Gruppen nach *Davies* und *Rideal* [97]. Für SDS ergibt sich der Wert nach Gleichung 2.5 zu

$$HLB = 7 + 38,7 - 12 \cdot 0,475 = 39,8 \quad 2.5$$

Für SLES ergibt sich der Wert nach Gleichung 2.6 zu

$$HLB = 7 + 38,7 + 2 \cdot 0,33 - 12 \cdot 0,475 = 40,7 \quad 2.6$$

In der Tabelle 3 sind die nach diesem theoretischen Konzept berechneten HLB-Werte der eingesetzten nichtionischen Tenside mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad (vgl. Kapitel 4.1.2) sowie zum Vergleich diejenigen der beiden anionischen Tenside SDS und SLES aufgeführt [97-99].

Tabelle 3: Nach dem Modell von *Davies* und *Rideal* theoretisch berechnete HLB-Werte der eingesetzten anionischen Tenside SDS und SLES sowie der nichtionischen Tenside [97-99].

Tensid	Theoretischer HLB	Tensid	Theoretischer HLB
SDS	40	A07	12
SLES	41	TO7	12
AO3	8	TO9	13
TO3	9	TO10	13,5
AO5	10	-	-
TO5	10,5	-	-

Der HLB-Wert nimmt für die nichtionischen Tenside mit steigendem Ethoxylierungsgrad zu. Die beiden ausgewählten anionischen Tenside SDS und SLES weisen einen sehr hohen HLB-Wert (> 20) auf. Mit dieser Tensidauswahl wird ein HLB-Wertebereich von ca. 8-40 abgedeckt. Da sich die Adsorption von nichtionischen Tensiden an hydrophobe Festkörperoberflächen mit zunehmendem Ethoxylierungsgrad verändert [91, 92], ist zu

vermuten, dass die beiden Tenside SDS und SLES von allen eingesetzten Tensiden den geringsten Einfluss aufweisen.

Neben dem HLB-Wert ist der Platzbedarf der Tenside auf der Festkörperoberfläche ein weiterer Parameter zur Tensidcharakterisierung. In der Tabelle 4 sind für ausgewählte Tenside die entsprechenden Werte für den Kopfgruppenplatzbedarf angegeben. Für die nichtionischen Tenside steigt der Kopfgruppenplatzbedarf mit zunehmendem Ethoxylierungsgrad. Das ausgewählte anionische Tensid SDS weist eine mit EO7 (nichtionisches Tensid mit Ethoxylierungsgrad 7) vergleichbare Kopfgruppengröße auf. Mit zunehmendem A_0 ist die Oberfläche bereits bei einem geringeren Resttensidgehalt belegt.

Tabelle 4: Kopfgruppenplatzbedarf A_0 des anionischen Tensids SDS sowie der unterschiedlich nichtionischen ethoxylierten Tenside nach [100, 101].

Tensid	A_0 in Å	Tensid	A_0 in Å
SDS	53	EO7	57
EO3	42	EO8	66
EO5	50	EO9	73

Bislang ist noch nicht untersucht, ob die Beeinflussung des hydro- und oleophoben Effekts von FC-ausgerüsteten Textilien nach Wäschen durch den verbleibenden Tensidgehalt auf dem Textil hervorgerufen wird und damit nicht notwendigerweise vom strukturellen Aufbau des Tensids abhängig ist oder ob sie von der Struktur des Tensids abhängt und damit nicht unbedingt direkt mit dem Resttensidgehalt auf dem Textil korreliert.

In [33] konnte anhand von Soxhletextraktionen zwar Substanzen auf den Textilien mit Einfluss auf die Oberflächenspannung nach den Wäschen nachgewiesen werden, eine Quantifizierung fand jedoch nicht statt. Außerdem wurde der Einfluss unterschiedlicher Waschmittel sowie einzelner Waschmittelinhaltsstoffen, wie unterschiedlicher Tensidarten, nicht untersucht.

Um den Einfluss unterschiedlicher Tenside darzustellen, wurden ausgewählte nichtionische Tenside mit verschiedenen Ethoxylierungsgraden ausgewählt. Damit sollte analysiert werden, ob eine von Ethoxylierungsgrad abhängige Adsorption bei fluorierten Polymeroberflächen eine Auswirkung auf die verbleibende Hydro- und Oleophobie nach Wäschen hat.

2.6 Simulation von Molekülwechselwirkungen

Das Verständnis der mikroskopischen Wechselwirkungen zwischen einzelnen Molekülen und ihr Einfluss auf die makroskopischen Benetzungseigenschaften ist Gegenstand zahlreicher Arbeiten. Dadurch soll eine gezielte Beeinflussung der Oberflächenhydrophobie ermöglicht werden (siehe beispielsweise [102-105]).

2.6.1 Bisherige Arbeiten im Bereich fluoridierte Oberflächen

Am Beispiel von selbstorganisierten Perfluorcarbon-Schichten wurde in [106] mittels der Simulation von wässrigen Nano-Tropfen die dadurch induzierte Oberflächenreorganisation näher erforscht. Dabei wurde speziell der Fokus auf die Selbstorganisation der hydrophoben Oberfläche, die aus einer Monoschicht an $C_{10}F_{22}$ (Perfluoro-*n*-decan) bestand, gelegt. Der als Flächenbedarf pro Molekül vorgegebene Wert lag zwischen 24 und 44 \AA^2 , und liegt im Bereich des experimentell ermittelten Flächenbedarfs von 27 \AA^2 [107]. Die Ergebnisse zeigen, dass die Eindringtiefe von Wassermolekülen für dichtgepackte Monoschichten sehr gering ist und mit abnehmender Packungsdichte zunimmt. Damit eine signifikante Anzahl an Wassermolekülen in die Struktur eindringen kann, müssen in der fluoridierten Molekülschicht genügend große Abstände vorliegen. Dies wird von der Packungsdichte beeinflusst.

Gilt dieser Zusammenhang auch für fluoridierte Dispersionen, die aus mehreren Komponenten aufgebaut sind, so ist nach dem in [59] beschriebenen Zusammenhang zwischen Kettensegmentlänge und Packungsdichte, eine stärkere Beeinflussung der Hydro- und Oleophobie der auf C_6 -Chemie basierenden Ausrüstungen durch die Mechanik und Chemie in Waschprozessen zu erwarten. Eine mechanische Beschädigung des Ausrüstungsfilms würde das Eindringen von Wassermolekülen erleichtern.

2.6.2 Kraftfeldmethoden zum molekularen Modelling

Es gibt zwei grundsätzliche Ansätze, Moleküle theoretisch zu beschreiben. Neben Modellen auf der Grundlage quantenmechanischer Rechnungen, mit oder ohne Nutzung experimenteller Parameter („ab initio“ bzw. semiempirische Methoden), werden Modelle eingesetzt, die von klassischen Modellvorstellungen aus der Mechanik unter Verwendung experimenteller Parameter ausgehen (empirische Methoden). Mit beiden Methoden werden die elektromagnetischen Kräfte zwischen den einzelnen Atomen und Molekülen beschrieben [108]. Die empirischen Methoden werden auch als Kraftfeldmethoden

bezeichnet. Folgende Grundannahmen werden üblicherweise in Kraftfeldmodellen getroffen [108, 109]:

- Die Moleküle sind aus Atomen mit definierten Bindungen aufgebaut.
- Anhand von definierten Parametern wird der Bindungszustand (Hybridisierung) sowie die Ladung eines Atoms und die Ladungsverteilung innerhalb des Atoms beschrieben.

Ausgehend von den experimentellen Werten werden Parametersätze für unterschiedlich hybridisierte Atom- und Bindungszustände definiert. Die Grundlage für viele der heute benutzten Kraftfeldmodelle bildet das MM2-Kraftfeld. In dem ursprünglich von *Allinger* entwickelten MM2-Modell sind 71 unterschiedliche Atomtypen definiert [110]. Die einzelnen Parameterzustände (beispielsweise $sp^2 > sp^3$) werden dabei nicht ineinander umgewandelt.

Die sterische Gesamtenergie E_t setzt sich aus der Summe der Beiträge der verschiedenen Parameter zusammen (siehe Gleichung 2.7) [111].

$$E_t = \sum E_k + \sum E_{nk} \quad 2.7$$

Dabei stellt E_k den Anteil der kovalenten sowie E_{nk} den Anteil der nicht-kovalenten Wechselwirkungen an der sterischen Gesamtenergie dar.

Aufgrund der Tatsache, dass die auf diese Weise berechnete sterische Gesamtenergie keine thermodynamische Herleitung besitzt, sind die erhaltenen Größen (Energien) keine thermodynamischen Größen. Die erhaltenen Ergebnisse können an sich also nicht als per se richtig oder falsch bezeichnet werden, sondern spiegeln den realen Zustand und damit die experimentell erhaltenen Ergebnisse mehr oder weniger gut wieder. Diese Voraussetzungen führen dazu, dass

- direkte Vergleiche der sterischen Gesamtenergie nur für isomere Strukturen, die die gleiche Anzahl und Sorten von Bindungen besitzen, möglich bzw. zulässig sind,
- ein Vergleich des relativen Beitrags der verschiedenen Anteile der sterischen Gesamtenergie für Moleküle unterschiedlicher Summenformel möglich ist und
- ein Vergleich der sterischen Gesamtenergie und ihrer Beiträge gegenüber einer geeigneten Referenz ebenfalls eine Möglichkeit darstellt.

Die Molekülwechselwirkung, insbesondere die Veränderung des dispersen Anteils, zwischen unterschiedlichen Tensiden und perfluorierten Molekülen wurde in der Forschung noch nicht systematisch untersucht. Um diese zu charakterisieren und dadurch die

Auswahl der zu untersuchenden Tenside für die Waschversuche zu unterstützen, wurde die Simulation der Molekülwechselwirkung mit der MM2-Kraftfeldmethode als einfacher, grundlegender Ansatz in dieser Arbeit gewählt.

3 Zielsetzung und Lösungsweg

Aus dem Stand der Wissenschaft und Technik ergeben sich die folgenden drei Thesen hinsichtlich des irreversiblen Verlusts der Hydro- und Oleophobie nach Wäschen:

- Der Verlust der Hydro- und Oleophobie wird durch eine mechanische Entfernung der Ausrüstungsschicht während des Waschprozesses hervorgerufen bzw. verstärkt (**These A**)
- Die Abnahme der Hydro- und Oleophobie nach den Wäschen wird durch die Alkalität des Waschmediums bewirkt (**These B**)
- Die Verminderung der Hydro- und Oleophobie nach Wäschen ist durch den Einsatz von Tensiden beeinflussbar (**These C**). Dabei spielt der strukturelle Aufbau des Tensids (Ionogenität/ HLB-Wert) eine wichtige Rolle.

Um diese drei Thesen mit experimentellen Versuchen zu untersuchen, dienen die folgenden Zielsetzungen:

Die folgenden Prozessschritte belegen oder widerlegen Thesen A-C gleichermaßen:

- die Entwicklung eines Laborwaschprozesses zur schnelleren Alterung von FC-ausgerüsteten Textilien,
- der Einfluss der Umstellung der Ausrüstungen von C₈- auf C₆-Chemie auf die Performance der FC-Ausrüstung sowie das Abbauverhalten der Hydro- und Oleophobie nach Waschprozessen,
- die Anwendung und Überprüfung der Laborergebnisse in Praxiswaschversuchen sowie
- die Erstellung von Verfahrensempfehlungen zum Erhalt der Hydro- und Oleophobie in gewerblichen Waschprozessen.

Zur Untersuchung insbesondere der Thesen A und B dient

- die Charakterisierung des Einflusses der Mechanik und/oder der Chemie im Waschprozess auf die nach den Wäschen vorliegende Hydro- und Oleophobie.

Zur Untersuchung insbesondere der These C werden

- die Analyse des Einflusses der dispersen Wechselwirkung zwischen unterschiedlichen Tensiden und fluorierten Molekülen mit Hilfe von Simulationen,
- die Charakterisierung der Korrelation von strukturellen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der im Waschprozess eingesetzten Tenside und der nach dem Waschprozess vorliegenden Hydro- und Oleophobie und

- die Charakterisierung des An- und Einlagerungsverhaltens von Tensiden in die fluorierte Polymerschicht

durchgeführt.

Um die Thesen A–C wissenschaftlich untersuchen zu können, bestand der erste Abschnitt des Lösungswegs in theoretischen Simulationen der Molekülwechselwirkung mit MM2-Kraftfeldmethoden. Dabei wurden speziell die Wechselwirkungsenergien von einzelnen un- bzw. (teil-)fluorierten Molekülen und Tensiden ermittelt (These C). Damit sollten Rückschlüsse auf den Einfluss von Ladung bzw. Kettenlänge oder Ethoxylierungsgrad der ausgewählten Tenside auf den Verlust von Hydro- und Oleophobie von FC-Ausrüstungen ermöglicht werden.

Der zweite Abschnitt des Lösungswegs bestand in der Ermittlung des Einflusses der Sinnerschen Parameter auf die Abnahme der Hydro- und Oleophobie von FC-Ausrüstungen in Waschprozessen im Kleinmaßstab. Dafür wurde ein geeignetes Laborwaschverfahren, das eine schnellere Darstellung der Alterung von unterschiedlichen FC-Ausrüstungen ermöglicht, unter besonderer Berücksichtigung des Trocknungsprozesses, entwickelt.

Als Einzelparameter des Sinnerschen Kreises wurden zur Untersuchung der Arbeitshypothesen der Einfluss des Parameters Mechanik (These A) sowie der Einfluss des Parameters Chemie (Thesen B und C) sowie die Auswirkungen der wechselseitigen Beeinflussung dieser Parameter diskutiert und analysiert.

Im dritten Abschnitt des Lösungswegs lag der Schwerpunkt auf dem Einfluss von unterschiedlichen Tensidsystemen in der Waschflotte auf die Hydro- und Oleophobie der FC-ausgerüsteten Textilien nach dem Waschprozess (These C). Dabei werden zur Untersuchung des Einfluss der Ionogenität anionische und nichtionische Tenside eingesetzt. Die erhaltenen Ergebnisse werden jeweils in Bezug zu dem ermittelten Resttensidgehalt auf den Textilien gesetzt. Um insbesondere nichtionische Tenside in ihrem Einfluss auf die Hydro- und Oleophobie zu zeigen, wurden der Ethoxylierungsgrad und der HLB-Wert innerhalb dieser Tensidgruppe als wichtiges Unterscheidungsmerkmal ausgewählt und variiert. Als weiteres Kriterium wurde für diese Tenside der Einfluss des Trübungspunktes berücksichtigt. Mit Waschversuchen bei Temperaturen ober- und unterhalb des Trübungspunktes bei den ausgewählten nichtionischen Tensiden wurde der Einfluss auf die Hydro- und Oleophobie untersucht.

Um den Einfluss von Tensidsystemen auf die fluorierte Polymerschicht wissenschaftlich vollständig zu untersuchen, wurde anhand von XPS-Messungen Veränderungen des Fluorgehalts der Textiloberfläche nach Wäschen mit und ohne Tenside ermittelt. Durch die Korrelation der experimentellen Labordaten mit den Ergebnissen der Simulationen wurde das An- und Einlagerungsverhalten von Tensiden auf und in der fluorierten Polymerschicht analysiert und bewertet.

Der letzte Abschnitt des Lösungswegs ist die Verifizierung durch Anwendung und Überprüfung der Laborergebnisse in Praxiswaschprozessen. Die Ergebnisse hinsichtlich Hydro- und Oleophobie von zwei Praxiswaschverfahren werden mit den Laborergebnissen verglichen und der Anteil der Mechanik und der Chemie in den Labor- und Praxiswaschverfahren diskutiert und bewertet. Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse werden Potentiale der Verfahrensoptimierung von Praxiswaschprozessen hinsichtlich des Erhalts von Hydro- und Oleophobie ermittelt und Empfehlungen für gewerbliche Waschverfahren erstellt.

4 Verwendete Materialien und Methoden

4.1 Materialien

4.1.1 Textilien

Für die Untersuchungen wurden unterschiedliche Textilien aus dem Bereich Berufskleidung sowie Medizintextilien als wichtige Anwendungsgebiete für FC-ausgerüstete Textilien eingesetzt (siehe Tabelle 5). Dabei wurden die beiden Textilien von der Firma *Melchior Textil GmbH* zur Verfügung gestellt.

Tabelle 5: Übersicht über die eingesetzten Textilien.

Textil	Faserart und Zusammensetzung	Flächengewicht in g/m ²	Einsatzzweck
1	PES/CO 65/35 %	260	Chirurgische Abdecktücher
2	PES/CO 65/35 %	215	Berufskleidung

4.1.2 Chemikalien

Die im Folgenden aufgelisteten Chemikalien wurden zur Durchführung der Versuche eingesetzt. Die Chemikalien wurden, falls nicht anders angegeben, wie erhalten verwendet.

Fluorierte Polymere

Für die experimentellen Versuche wurden sowohl Produkte der C₈-Chemie sowie der C₆-Chemie eingesetzt, damit der Einfluss von Wäschen auf beide unterschiedlichen Ausrüstungsarten untersucht und analysiert werden kann.

Über die Firma *Melchior Textil GmbH* wurde Textil 1 im großtechnischen Maßstab über einen Foulardprozess ausgerüstet bezogen. Die in der Firma eingesetzten Produkte im Bereich C₈- und C₆-Chemie wurden zur Verbesserung der Waschpermanenz zusammen mit einem Boostersystem auf Isocyanat-Basis eingesetzt. Die beiden Ausrüstungen werden im Folgenden als C8-F1 und C6-F1 bezeichnet. Diese beiden Ausrüstungen deckten den Bereich „FC-Ausrüstungen mit Boostersystem“ ab.

Zur Ausrüstung von Textil 2 wurden die Produkte Tubigard 270 (C₈-Chemie, *CHT R. Beitlich GmbH*) und Tubigard 86-F (C₆-Chemie, *CHT R. Beitlich GmbH*) eingesetzt. Dabei wurde zur Foulardausrüstung im Labormaßstab entsprechend den Herstellerempfehlungen 80 g/l Dispersion verwendet. Der Flottenansatz geschah unter Zugabe von 0,5 g/l Kollasol

CDO (*CHT R. Beitlich GmbH*) als Netz Hilfsmittel. Die Trocknung und Fixierung fand für 180 s bei 170 °C, ohne den Einsatz von zusätzlichem Vernetzer statt. Die Ausrüstungen werden im Folgenden für das Textil 2 als C8-F2 und C6-F2 bezeichnet. Diese beiden Ausrüstungen deckten den Bereich „FC-Ausrüstungen ohne Boostersystem“ ab.

Als Ausrüstungsmittel für das Ausziehverfahren wurden die Produkte Hydrob OP (C₈-Chemie, *Chemische Fabrik Kreussler GmbH*) sowie Hydrob Easydry (C₆-Chemie, *Chemische Fabrik Kreussler GmbH*) eingesetzt. Die Ausrüstung einer appreturbereiten Charge von Textil 1 erfolgte in einer haushaltsüblichen Waschscheudermaschine. Entsprechend der Richtlinien im technischen Merkblatt erfolgte die Ausrüstung mit 7,5-8 % des Warengewichts. Die Tabelle 6 spezifiziert die Behandlungsbedingungen:

Tabelle 6: Übersicht über die Parameter der Badausrüstung mit fluorierten Polymeren.

Temperatur	40 °C
Zeit	12 min
Konzentration	7,5-8 % bezogen auf das Warengewicht
Schleudern	1400 U/min
Trocknung und Fixierung	Trockner: 120 °C Ablufttemperatur

Die Ausrüstungen werden im Folgenden als C₈-B und C₆-B bezeichnet. Diese beiden Ausrüstungen deckten den Bereich „FC-Ausrüstungen ohne Zwangsapplikation“ ab.

Sowohl für die C₈- als auch für die C₆-Chemie wurden anhand dieser Auswahl Produkte, die zur Erstausrüstung (Applikation mittels Foulard) sowie Produkte, die sowohl zur Erstausrüstung als auch zur Nachhydrophobierung (Applikation mittels Ausziehverfahren) eingesetzt werden, berücksichtigt. Anhand der Produkte für die Foulardapplikation wurde dabei der Einfluss eines Boostersystem auf die Waschpermanenz als auch die Auswirkung einer großtechnischen Prozessführung erfasst. Insgesamt wurden je drei kommerziell erhältliche Dispersionen mit fluorierten Polymeren für die Untersuchung ausgewählt, die die auf dem Markt verfügbare Produktpalette zu einem großen Teil abdeckten.

Anorganische Chemikalien, Waschmittel und Waschmittelinhaltsstoffe

Die Chemikalien wurden, soweit nicht anders beschrieben, in technischer Qualität eingesetzt (siehe Tabelle 7). Die Auswahl der Tenside, die eine Auswahl anionischer sowie nichtionischer Tenside unterschiedlichen Ethoxylierungsgrads umfasst, wurde bereits in Kapitel 2.5.2 begründet.

Tabelle 7: Übersicht über die in den experimentellen Arbeiten eingesetzten Chemikalien.

Name	Beschreibung	Firma
<i>Anorganische Chemikalien</i>		
Metasilikat-Pentahydrat	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Chemische Fabrik Kreussler GmbH
Natriumcarbonat, (p.a)	Na_2CO_3 , Decahydrat	Fluka
Kaliumcarbonat (p.a)	K_2CO_3 , wasserfrei	Fluka
Natriumhydrogencarbonat (p.a.)	NaHCO_3 , wasserfrei	Fluka
<i>Anionische Tenside</i>		
Natriumlaurylsulfat SDS	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$;	Sigma-Aldrich
Natriumlaurethsulfat SLES	$(\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{SO}_3\text{Na}$, R= C ₁₂₋₁₄ , n= 2-3	Hansagroup AG
Benzolsulfonsäure, 4-C ₁₀₋₁₃ -sec-Alkylderivat LAS	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{S}$;	Chemische Fabrik Kreussler GmbH
C ₁₃₋₁₇ -sec-Alkylsulfonat SAS	-	Chemische Fabrik Kreussler GmbH
<i>Nichtionische Tenside</i>		
<i>Ethoxylierungsgrad 3</i>		
Lutensol® AO3	$\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$, R= C ₁₃₋₁₅ -Oxo-Alkohol, x= 3	BASF SE
Lutensol® TO3	$\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$, R= iso-C ₁₃ H ₂₇ , x= 3	BASF SE
AEO3	C ₁₂₋₁₆ -Ethoxylat mit einem Ethoxylierungsgrad von 2-4	Chemische Fabrik Kreussler GmbH
<i>Ethoxylierungsgrad 4</i>		
Tetraethylenglycoldodecylether AO4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OC}_2\text{H}_4)_4\text{OH}$	Sigma-Aldrich
<i>Ethoxylierungsgrad 5</i>		
Lutensol® AO5	$\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$, R= C ₁₃₋₁₅ -Oxo-Alkohol, x= 5	BASF SE
Lutensol® TO5	$\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$, R= iso-C ₁₃ H ₂₇ , x= 5	BASF SE
TEO5	C ₁₃ -Ethoxylat mit einem Ethoxylierungsgrad von 3-7	Chemische Fabrik Kreussler GmbH

Name	Beschreibung	Firma
<i>Ethoxylierungsgrad 7</i>		
Lutensol® AO7	RO(CH ₂ CH ₂ O) _x H, R= C ₁₃₋₁₅ -Oxo-Alkohol, x= 7)	BASF SE
Lutensol® TO7	RO(CH ₂ CH ₂ O) _x H, R= iso-C ₁₃ H ₂₇ , x= 7	BASF SE
AEO7	C ₁₂₋₁₆ -Ethoxylat mit einem Ethoxylierungsgrad von 5-9	Chemische Fabrik Kreussler GmbH
<i>Ethoxylierungsgrad 9</i>		
TEO9	C ₁₃ -Ethoxylat mit einem Ethoxylierungsgrad von 7-11	Chemische Fabrik Kreussler GmbH
<i>Ethoxylierungsgrad 10</i>		
Lutensol® TO10	RO(CH ₂ CH ₂ O) _x H, R= iso-C ₁₃ H ₂₇ , x= 10	BASF SE
<i>Waschmittel</i>		
„Annex“	wfk Testgewebe GmbH	
„Waschmittel B“	Ecolab GmbH	

4.1.3 Aufbau der eingesetzten Buildersysteme und des Referenzwaschmittels

Als Waschmittebasis für die Waschversuche mit und ohne Tenside wurde Buildersystem 1 (siehe Tabelle 8) mit einer Konzentration von 3 g/l eingesetzt. Das verwendete Wasser besaß eine Härte 0° dH. Der resultierende pH-Wert lag bei ca. 10,5 und wurde mit pH-Teststäbchen bestimmt. Zur orientierenden Darstellung des Einflusses von unterschiedlichen pH-Werten der Waschflotte wurde Buildersystem 2, eine Mischung aus Natriumcarbonat und –hydrogencarbonat, in den Waschversuchen eingesetzt (siehe Tabelle 9; pH-Wert 9,2 bei 20 °C). Von der Lösung wurden 100 ml/l eingesetzt. Die angesetzte Waschflotte hatte einen pH-Wert von ca. 9,0-9,5.

Tabelle 8: Zusammensetzung von Buildersystem 1.

Inhaltstoff	Anteil in %
Natriummetasilikat-Pentahydrat	25,5
K ₂ CO ₃	14,5
Wasser	60,0

Tabelle 9: Zusammensetzung von Buildersystem 2.

Inhaltstoff	Anteil in %
Na ₂ CO ₃ (0,1 M Lösung)	10,0
Na ₂ HCO ₃ (0,1 M Lösung)	90,0

Für die Waschversuche wird vergleichend ein Referenzwaschmittel verwendet. Als Referenzwaschmittel (Zusammensetzung siehe Tabelle 10) wird das phosphatfreie Waschmittel nach der Norm DIN EN ISO 105-C12 und der DIN EN ISO 15797, im Folgenden als „Annex“ bezeichnet, eingesetzt [112, 113]. Das Referenzwaschmittel wird in den einzelnen Versuchen mit 4 g/l (Laborwaschprozesse zur Ermittlung des Einflusses der Sinnerschen Parameter) bzw. 5 g/l (Praxiswaschversuche und Laborwaschversuche zum Vergleich mit den Praxiswaschversuchen) eingesetzt.

Tabelle 10: Zusammensetzung des Referenzwaschmittels „Annex“ [112, 113].

Referenzwaschmittel „Annex“	
Inhaltsstoff	Anteil in %
Lineares Natriumalkylbenzolsulfonat (mittlere Länge der Alkankette C ₁₂)	0,425 %
Nichtionische oberflächenaktive Substanz: (C ₁₃₋₁₅ , 7EO oder C ₁₂₋₁₄ 7 EO)	6,0 %
Natriumcitrat-Dihydrat	5,0 %
HEDP-Natriumsalz (Hydroxyethandiphosphonsäure)	1,0 %
Wasserfreies Metasilikat	42,3 %
Polymer (Polymaleinsäure)	2,0 %
Schaumverhütungsmittel (Phosphorsäureester)	3,0 %
Natriumcarbonat	39,5 %
Feuchtigkeit zu 100 %	0,475 %

4.2 Wiederaufbereitungsprozesse

4.2.1 Laborwaschprozess

Ziel von Laborwaschverfahren im Kleinmaßstab ist es, innerhalb von wenigen Waschzyklen (in der Regel einem) die Einflüsse von Waschparametern (Chemie, Temperatur etc.) darzustellen. Die Entwicklung des Waschverfahrens zur schnelleren Alterung von FC-ausgerüsteten Textilien (siehe Kapitel 5.2) geschah dabei in Anlehnung

an die Norm DIN EN ISO 105-C12 – Farbechtheit gegen industrielle Wäsche [112]. Für den Laborwaschprozess wurde ein Becherfärbeapparat LABOMAT TYP „BFA“ der Firma Mathis genutzt (siehe Abbildung 10). Bei diesem Gerät handelt es sich um einen Becherfärbeapparat zur Musterfärbung im Hochtemperatur-Bereich. Dabei wurde der Waschtester-Einsatz von der Firma Mathis mit acht Becher-Einsätzen verwendet.



Abbildung 10: Labomat Typ „BFA“.

Laborwaschprozess nach DIN EN ISO 105-C12 [112]

Ein nach der Norm DIN EN ISO 105-C12 durchgeführter Laborwaschzyklus entspricht der Wirkung auf die Farbechtheit, die nach 5-10 industriellen Wäschen zu erwarten ist. Innerhalb von 3-5 Zyklen sollte nach diesen Angaben zwischen 15 und 30 gewerbliche Waschzyklen simuliert werden können. Dies lässt das Verfahren als Grundlage für die Entwicklung des notwendigen Waschprozesses geeignet erscheinen, da die Waschpermanenz von FC-ausgerüsteten Textilien nach Stand der Technik zwischen 10-30 Zyklen beträgt.

Dargestellt sind in der Norm vier unterschiedliche Verfahren:

- eines zur Prüfung von Arbeitskleidung bei einer Waschtemperatur von $(92 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$ und
- drei zur Prüfung von Bett-, Tischwäsche und Berufsbekleidung bei $(75 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$, jeweils mit unterschiedlicher Waschmittelchemie.

Dabei wurde aufgrund der ausgewählten Textilien und der Temperatur das Verfahren 2S ausgewählt (siehe Tabelle 11).

Tabelle 11: Waschbedingungen im Laborwaschprozess nach DIN EN ISO 105-C12 [112].

DIN EN ISO 105-C12 - 2S	
Waschbedingungen	
Flottenverhältnis	1:15
Waschmittel in g/l	5
Natriumhydroxid in g/l	1
Zugabe Eisessig	bis pH \approx 12,5
Aufheizrate in K/min	1,5
Temperatur in °C	75 \pm 2
Zeit in min	60
Abkühltemperatur in °C	50
Abkühlrate K/min	1,5
Entwässern	manuell

Laborwaschprozess ohne mechanische Belastung

Um äquivalent zu dem oben beschriebenen Laborwaschprozess mit mechanischer Belastung auch einen Laborwaschprozess ohne mechanische Belastung simulieren zu können, wurden Waschprozesse mit einem Colorstar-Gerät Typ „CJ“ der Firma *Mathis* durchgeführt. Dabei handelt es sich um einen 1-Becher-Färbeapparat, in dem das Textilgut ohne mechanische Belastung nur von der Waschflotte durchspült wird. Acht Prüflinge wurden zusammen in einen Färbebechereinsatz gegeben und mit 800 ml Waschflotte gefüllt. Die Flotte wurde entsprechend den Angaben in Kapitel 4.1.3 angesetzt und mit einer Geschwindigkeit von 2,4 l/min bewegt. Im Anschluss wurden die Prüflinge in einem Becherglas zweimal je eine Minute lang in 100 ml Wasser ausgespült, wie in der DIN EN ISO 105-C12 beschrieben.

Um für die Abnahme der Hydro- und Oleophobie nach mehreren Wasch-Trocknungszyklen einen zusätzlichen Referenzwert neben den ermittelten Ausgangswerten im Neuzustand zur Analyse und Bewertung heranziehen zu können, wurde der Einfluss von kurzzeitigem Kontakt mit polarem Medium auf die Hydro- und Oleophobie ermittelt. Diese Versuche wurden in dem Colorstar-Gerät durchgeführt. Die Waschflotte wurde in den Färbebecher eingefüllt und auf eine Temperatur von 60 °C vorgeheizt. Anschließend wurden die Prüflinge in dem Bechereinsatz für zwei Minuten in die auf 60 °C vorgeheizte Waschflotte eingebracht und zweimal für je eine Minute in 100 ml Wasser (0° dH)

eingetaucht. Danach fand eine Trocknung bei 120 °C im Trockenschrank hängend statt. Dieser Wert wurde als Referenzwert für den Einfluss einer polaren Waschflotte genommen. Der Referenzwert wurde für drei verschiedene Waschflotten bestimmt (Wasser, Buildersystem 1 und Referenzwaschmittel „Annex“).

4.2.2 Gewerbliche Praxiswaschversuche

Die gewerblichen Praxiswaschversuche zur Darstellung der Korrelation von Hydro- und Oleophobie nach Laborwaschprozessen und gewerblichen Praxiswaschverfahren wurden an einer gewerblichen Waschscheudermaschine der Firma *Herbert Kannegiesser GmbH* (Typ Pharmagg) mit einer Beladung von 14 kg (entspricht einem Beladungsverhältnis von 1:17) durchgeführt. Die Korrelation von Laborwaschverfahren und gewerblichen Praxiswaschverfahren wurde exemplarisch an zwei unterschiedlichen Waschverfahren untersucht:

- Als Waschverfahren 1 wurde ein ausgewähltes Waschverfahren der DIN EN ISO 15797 (Programm Nummer 8) eingesetzt [113]. Das Programm Nr. 8 stellt ein nicht-desinfizierendes Waschprogramm für farbige Arbeitskleidung dar. Dabei war das Flottenverhältnis 1:4 und die Waschzeit 20 min bei 75 °C. Das Referenzwaschmittel „Annex“ wurde mit 5 g/l dosiert.
- Waschverfahren 2 war ein kommerziell genutztes RKI gelistetes Verfahren zur chemothermischen Desinfektion der Firma *Ecolab GmbH* [114]. Bei einem Flottenverhältnis von 1:5 und einer Waschzeit von 15 min bei 60 °C wurde das kommerzielle pulverförmige, enzymatische Waschmittel („Waschmittel B“) mit 4 g/l Flotte eingesetzt. Die zur Desinfektion eingesetzte Peressigsäure wurde mit 2 g/l dosiert.

Die Trocknung wurde in beiden Fällen mit einem Trockner der Firma Stahl (Typ 146) nach dem Verfahren A der Norm DIN EN ISO 15797 bei 90 °C Ablufttemperatur durchgeführt [113].

Mit dieser Auswahl an Waschverfahren wurden zum Einen unterschiedliche Washtemperaturen (60 bzw. 75 °C) und zum Anderen die Auswirkungen von desinfizierenden sowie nicht-desinfizierenden Waschverfahren analysiert. Die ist aufgrund des Einsatzgebietes der ausgewählten Textilien für die Wiederaufbereitung in Textilservicebetrieben von wissenschaftlichem Interesse.

4.3 Simulation der Molekülwechselwirkung

Die Simulationen der Molekülwechselwirkungen wurden durchgeführt, um den Einfluss unterschiedlicher Tenside auf den Anteil der dispersen Wechselwirkung mit fluorierten Molekülen zu analysieren. Zur Simulation der Wechselwirkung zwischen einem fluorierten Molekül und einem Tensidmolekül wurde das Programm ChemBio3D Ultra 13.0 genutzt [115]. Die potentielle Gesamtenergie der Moleküle wurde über eine Kraftfeld-Methode (MM2) berechnet, die ursprünglich für Berechnungen an Kohlenwasserstoffen entwickelt wurde. Die ermittelten Werte (sterischen Gesamtenergien) sind für diese Verbindungen aufgrund der von Allinger für die Berechnungen hinterlegten Parameter (wie Bindungslängen, Hybridisierungszustände etc.) am genauesten. Für Verbindungen, die Sauerstoff- oder Schwefelatome enthalten, sind die ermittelten sterischen Gesamtenergien weniger exakt. Allerdings wurden in ChemBio3D ab Version 12.0 die Parameter von Allinger [110] vom Softwarehersteller durch zusätzliche Parameter ergänzt, um die Berechnungsgenauigkeit auch für diese Verbindungen zu erhöhen [116]. Dabei wurde sowohl auf zusätzliche Parameter, die von Ponder [117] bereitgestellt wurden, als auch auf Parameter, die von Cambridge Software basierend auf einem in [118] beschriebenen Verfahren bereitgestellt wurden, zurückgegriffen. Zusätzlich wurden ein Term, der Ladungs-Dipol-Wechselwirkungen berücksichtigt, sowie eine spezielle Cut-Off Funktion zur Berechnung der nicht-bindenden Anteile, ein quartischer Term in der Berechnung der Bindungslängenenergie und eine automatische Berücksichtigung von in der Molekülstruktur vorhandenen π -Elektronensystemen eingeführt.

Als fluorierte Verbindungen wurden im Simulationssystem *n*-Perfluorhexan und *n*-Perfluoroktan, sowie *n*-Heptafluorhexan und *n*-Hexan als teil- bzw. unfluorierte Moleküle gewählt. Diese Verbindungen wurden für die Berechnungen mit dem MM2-Kraftfeld ausgesucht, da die hinterlegten Parameter für kleine Moleküle zu den exaktesten Berechnungen führen. Größere Systeme, die den strukturellen Aufbau eines fluorierten Polymers besser simulieren, sind mit dem Programm, insbesondere zusammen mit dem Tensidmolekül, nicht einsetzbar.

In den Simulationssystemen wurden verschiedene anionische und nichtionische Tenside betrachtet. SDS und SLES wurden stellvertretend als anionische Tenside, lineare Alkoholethoxylate als nichtionische Tenside für die Simulationen ausgewählt. Die Auswahl der in den Simulationen eingesetzten Tenside ist in Kapitel 2.5 begründet. Um eine bessere Vergleichbarkeit mit den beiden anionischen Tensiden SDS und SLES zu

gewährleisten, wurde ein C₁₂-Grundgerüst gewählt. Um den Einfluss unterschiedlicher Ethoxylierungsgrade (EO) bei nichtionischen Tensiden zu analysieren, wurden die EO-Grade 3 bis 10 betrachtet. Für den Ethoxylierungsgrad 3 wurde im Simulationssystem *Perfluoroktan* zusätzlich ein C₁₄-Alkylgrundgerüst simuliert, um die Auswirkung der Kettenlänge untersuchen zu können.

In dem Programm wurde eine Energieminimierung bis zu einem RMS-Gradienten von 0,01 durchgeführt. RMS-Gradient bedeutet „root-mean-square“. Der RMS-Gradient stellt die Quadratwurzel der Summe der Quadrate der Energiegradienten hinsichtlich der Atomkoordinaten dividiert durch die Koordinatenanzahl dar (siehe Gleichung 4.1).

$$RMS = \frac{1}{3N} \sqrt{\sum_A \left(\frac{\partial E_t}{\partial X} \right)^2 + \left(\frac{\partial E_t}{\partial Y} \right)^2 + \left(\frac{\partial E_t}{\partial Z} \right)^2} \quad 4.1$$

E_t stellt dabei die sterische Gesamtenergie und X, Y, Z stellen die kartesischen Koordinaten (bei einer Anzahl von 3N Koordinaten) des Moleküls (Atoms) A dar.

Zur Berechnung der mittleren (sterischen) Gesamtenergie wurden die Molekülkonformationen in drei separaten Ansätzen berechnet und der Mittelwert der jeweiligen Energie für die weitere Auswertung genommen. Die Einheiten der Energien wurden nach der Simulation von kcal·mol⁻¹ in kJ·mol⁻¹ umgerechnet.

4.4 Textile Analytik

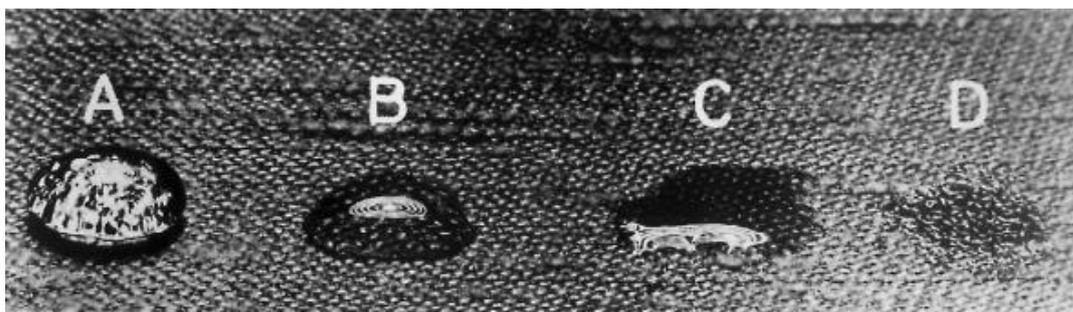
4.4.1 Kontaktwinkelmessungen

Die Charakterisierung der Hydrophobie erfolgte über statische Kontaktwinkelmessungen nach der Methode des liegenden Tropfens. Hierfür stand als Messgerät ein OCA 15 der Firma *Dataphysics* zur Verfügung. Als Testflüssigkeit wurde destilliertes Wasser eingesetzt. Die Messungen wurden bei ca. 21 °C und ca. 50 % relativer Luftfeuchte durchgeführt. Aus einer definierten Fallhöhe von 0,5 cm wurde dabei ein Tropfen Flüssigkeit mit einem definierten Volumen von 10 µl auf die textile Probe getropft. Die Kamera am Messgerät zeichnete mittels einer Software den Vorgang über 30 s hinweg auf. Dabei konnte auch die zeitliche Veränderung des Kontaktwinkels und des Tropfenvolumens verfolgt werden. Anhand der Bilder wurde der Kontaktwinkel an der Auflagefläche des Tropfens auf der Textiloberfläche bestimmt. Die Auswertung der ermittelten Kontaktwinkel wurde mittels der Software der Firma *Dataphysics* vorgenommen und mit

einem elliptischen Fit an die Tropfenkontur bestimmt. Durch diese Methode wurde der beste Fit an die Tropfenkontur erhalten. Insgesamt wurden pro Verfahrensbedingung vier Prüflinge hergestellt. Pro Prüfling wurden an zwei unterschiedlichen Messstellen je fünf Tropfen vermessen, womit insgesamt 40 Messwerte für eine Versuchsbedingung vorlagen. Anhand der Mittelwerte von jeweils fünf Tropfen wurden der Gesamtmittelwert für die jeweilige Behandlung und die Standardabweichung ermittelt.

4.4.2 Beständigkeit gegenüber aliphatischen Kohlenwasserstoffen

Die oleophoben Eigenschaften der textilen Flächen wurden in Anlehnung an DIN EN ISO 14419 untersucht [119]. Hierzu wurden Prüfflüssigkeiten, bestehend aus ausgewählten Kohlenwasserstoffen mit verschiedenen Oberflächenspannungen, auf ein Textil getropft und anschließend das Absorptionsverhalten, die Dochtwirkung und der Randwinkel beobachtet.



A = Bestanden: klarer, gut abgerundeter Tropfen

B = Noch bestanden: rundlicher Tropfen mit teilweiser Dunkelfärbung

C = Nicht bestanden: sichtbare Dochtwirkung und/oder vollständige Benetzung

D = Nicht bestanden: vollständige Benetzung

Abbildung 11: Beurteilung der Tropfen nach DIN EN ISO 14419 [119].

Die Beurteilung nach 30 Sekunden erfolgte anhand der Skala in der Abbildung 11. Ist die Prüfung mit der ersten Prüfflüssigkeit bestanden, folgte die Flüssigkeit mit der Nummer 2. Die Prüfung ist beendet, wenn die Probe die letzte Prüfflüssigkeit bestanden hat bzw. bis die Probe bei einer der Flüssigkeiten nicht bestanden hat. Wenn bei drei oder mehr der fünf aufgetragenen Tropfen die Probe vollständig benetzt, ist die Prüfung mit der jeweiligen Prüfflüssigkeit nicht bestanden. Der erhaltene Grad der Oleophobie entspricht der Nummer der zuletzt bestandenenen Prüfflüssigkeit (Bewertung A) bzw. der Nummer der zuletzt bestandenenen Prüfflüssigkeit -0,5 (Bewertung B). Die Prüfung wurde an jeweils zwei Proben pro Versuchsbedingung durchgeführt. Im Falle von Differenzen in der Ölnote

wurde eine dritte Probe gemessen und die Ölnote angegeben, die an zwei der Prüflinge ermittelt wurde. Die Genauigkeit des Öltests liegt bei $\pm 0,5$ Ölnoten. Eine Spannweite wird i.d.R. auch aufgrund dieser Verfahrensweise nicht angegeben und in dieser Arbeit wird in den Tabellen und Abbildungen darauf verzichtet.

4.4.3 XPS-Messungen

Eine quantitative atomare Zusammensetzung der Oberfläche einer Probe kann mittels der Photoelektronenspektroskopie (XPS) ermittelt werden. Die Detailspektren liefern außerdem Details über den chemischen Bindungszustand der einzelnen Elemente. Die Schichtdicke, über die mit dieser Methode Informationen gewonnen werden können, beträgt etwa 5-10 nm. Die Nachweisgrenze der Elementzusammensetzung liegt bei etwa 0,1 bis 1 at %.

Die Firma *nanoAnalytics* ermittelte die Ergebnisse der Proben der Serien C8-F1 und C6-F1 mit dem zur Verfügung stehenden Gerät der Firma *Thermo VG Scientific*, Typ ESCALAB 250, im Rahmen des DBU-Projekts AZ 29716-31. Im Spektroskopie-Modus stand monochromatische Al-K α -Röntgenstrahlung zur Anregung zur Verfügung (Beschleunigungsspannung 15 kV, 150 W, 500 μ m Spotgröße). Eine nicht monochromatische Al K α -Röntgenquelle wurde im Imaging-Modus eingesetzt. Die Ermittlung der Transmissionsfunktion des Gerätes geschah an einer Kupferprobe. Im Falle von nichtleitenden Proben wurde eine „Flood-Gun“ mit einer Elektronenenergie von 6 eV und 0,05 mA Strahlstrom zur Ladungskompensation verwendet (Spektroskopiemodus). Die Lage der Kohlenstoff-C1s-Linie wurde für die Auswertung der Messung bei 285 eV eingestellt.

Die Übersichtsspektren wurden mit einer Einstellung der Pass-Energie von 80 eV, die Hochauflösungsspektren mit einer Einstellung von 30 eV, aufgenommen. Die Ermittlung der quantitativen Angaben der Oberflächenzusammensetzung geschah unter Verwendung der Scofield-Faktoren an den Übersichtsmessungen. Für die Messungen liegt der relative Fehler (statistisch + systematisch) bei etwa 10 %. Die Untergrundkorrektur wurde unter Verwendung des Tougaard-Untergrunds durchgeführt. Das Resultat einer Versuchsbedingung ist in der Regel der Mittelwert aus der Messung von mehreren Proben eines Versuchs.

4.4.4 Resttensidbestimmungen

Die nichtionischen Tenside wurden in dieser Arbeit als bismutaktive Substanzen (BIAS) bestimmt. Dieses Verfahren wurde zur Analyse des auf den textilen Prüflingen nach den

Waschprozessen vorliegenden Resttensidgehalt angewandt. Die Bestimmung geschah nach DIN 38409 Teil 23 in der Modifikation: „Bestimmung aus wässrigem textilen Eluat“. Das Verfahren ist auf die in der Arbeit eingesetzten Tenside vom Typ „Alkoholalkylethylenoxid“ anwendbar. Die in der textilen Probe enthaltenen Tenside wurden mit Wasser extrahiert und durch Ausblasen sowie Lösen in Essigsäuremethylester angereichert und isoliert. Die Fällung der nichtionischen Tenside geschah durch Zugabe von modifiziertem Dragendorff-Reagenz ($\text{KBiI}_4 + \text{BaCl}_2 + \text{Eisessig}$). Der Niederschlag wurde filtriert und gelöst. Durch potentiometrische Titration mit Pyrrolidinthiocarbamat-Lösung wurde der Gehalt an nichtionischem Tensid anhand des äquivalenten Bismutanteils bestimmt.

Die Bestimmung des Resttensidgehalts von anionischen Tensiden als der Gehalt an methylenblauaktiver Substanz (MBAS) beruht auf der Bildung von Salzen von Methylenblau und anionischen Tensiden im alkalischen Medium. Nach der Überführung in eine organische Phase und Säurebehandlung wurde die Extinktion der organischen Phase bei 650 nm bestimmt. Als Referenzbezug diente Dodecylbenzolsulfonsäureester.

Der systematische Fehler kann dabei mit ca. 10 % abgeschätzt werden. Dabei wurden bei der Bestimmung des Resttensidgehalts pro Versuchsbedingung jeweils anteilig Material von jedem der vier Prüflinge (insg. 1 g) verwendet. Dabei liegen die Nachweisgrenzen für die nichtionischen Tenside bei 75 $\mu\text{g/g}$ Textil und für die anionischen Tenside bei 10 $\mu\text{g/g}$ Textil.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Tensiden und un- bzw. (teil-)fluorierten Molekülen

Um aus theoretischer Sicht einen Einblick in die Molekülwechselwirkung zwischen Tensiden und fluorierten Polymeren zu erhalten, wurden, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, Simulationen mit der MM2-Kraftfeldmethode durchgeführt. In Simulationssystemen mit un- bzw. (teil-)fluorierten Alkanen wurden die sterischen Gesamtenergien sowie der Anteil der Dipol-Dipol-Wechselwirkung an der sterischen Gesamtenergie für unterschiedliche Tenside berechnet.

5.1.1 Einfluss von unterschiedlichen Tensiden auf den Anteil der dispersen Wechselwirkungsenergie in Simulationssystemen mit perfluorierten Alkanen

Der Einfluss unterschiedlich ionogener Tenside auf die Wechselwirkung mit fluorierten Molekülen wurde an den Simulationssystemen *Perfluorhexan* und *Perfluoroktan* untersucht. Dabei ist für eine genauere Betrachtung von These C zur Auswahl der in den Simulationen verwendeten Tensiden vor allem der HLB bzw. HLB-analoge Wert ein wichtiger Parameter, da er ein Maß für die Hydrophilie des Tensids darstellt. Deshalb wurden die anionischen Tensidmoleküle SDS und SLES sowie fünf nichtionischen Tenside mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad mit HLB-Werten zwischen ca. 8 und 40 ausgewählt. Die Werte der sterischen Gesamtenergie sowie die Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie liegen für die untersuchten Tenside im Simulationssystem *Perfluorhexan* immer niedriger als im Simulationssystem *Perfluoroktan*. Dies ist hauptsächlich auf die unterschiedliche Kettenlänge des perfluorierten Moleküls zurückzuführen. In beiden Simulationssystemen wird für die beiden anionischen Tenside eine höhere sterische Gesamtenergie sowie eine höhere Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie als für die nichtionischen Tenside berechnet (vgl. Tabellen 40 und 41). Dies ist lediglich auf den höheren Beitrag der Sulfonatgruppe gegenüber einer Ethoxygruppe unter den in der MM2-Simulation zugrunde gelegten Parametern zurückzuführen. Ein direkter Vergleich der Veränderung der sterischen Gesamtenergie mit zunehmendem Ethoxylierungsgrad bzw. unterschiedlicher Ionogenität des Tensids erlaubt keine Aussage über die chemischen Reaktivitäten. In den unterschiedlichen Simulationen liegen jeweils verschiedene

Atomsorten sowie eine unterschiedliche Anzahl an Bindungen der Moleküle vor, wodurch lediglich der relative Anteil der einzelnen Energiebeiträge an der sterischen Gesamtenergie miteinander vergleichbar ist.

In der Abbildung 12 ist der Einfluss des HLB-Werts auf den Anteil an disperser Wechselwirkung im Simulationssystem *Perfluorhexan* sowie *Perfluoroktan* dargestellt.

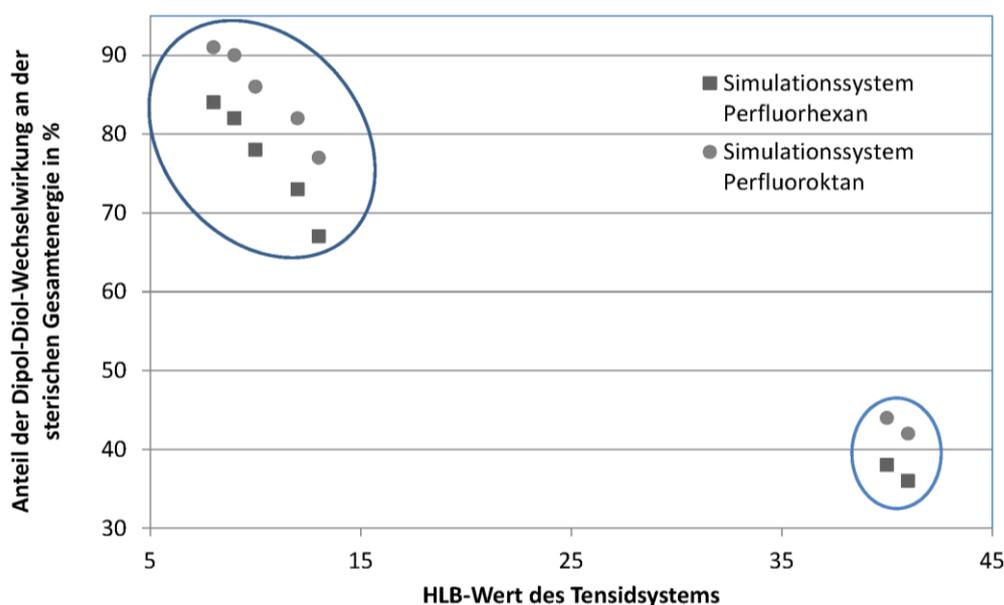


Abbildung 12: Einfluss des HLB-Werts auf den Anteil der Dipol-Dipol-Wechselwirkung an der sterischen Gesamtenergie im Simulationssystem *Perfluorhexan* und *Perfluoroktan* bei unterschiedlich aufgebauten Tensiden (links: anionische Tenside; rechts: nichtionische Tenside; siehe Tabellen 40 und 41).

Im Simulationssystem *Perfluoroktan* liegt der Anteil an Dipol-Dipol-Wechselwirkung an der sterischen Gesamtenergie für jedes der simulierten nichtionischen Tenside (HLB-Werte < 20) höher als 75 %. Mit zunehmendem HLB-Wert sinkt der Anteil an disperser Wechselwirkung von 91 auf 77 %. Der Anteil an disperser Wechselwirkung ist für HLB-Werte > 20 (anionische Tenside) mit 42 bzw. 44 % deutlich geringer als für HLB-Werte < 20 (nichtionische Tenside). Für das Simulationssystem *Perfluorhexan* sind gleichartige Trends zu beobachten. Für die anionischen Tenside wird ein Anteil der Dipol-Dipol-Wechselwirkung an der sterischen Gesamtenergie zwischen 35 und 40 % ermittelt, für die nichtionischen Tenside liegt er zwischen 65 und 85 %.

Mit diesen Ergebnissen konnte gezeigt werden, dass der HLB-Wert von Tensiden in den Simulationen mit der MM2-Kraftfeldmethode einen wesentlichen Einflussfaktor auf die Größe des dispersen Wechselwirkungsanteils zwischen Tensiden und fluorierten Molekülen darstellt, wodurch die These C gestützt wird.

5.1.2 Einfluss von un- bzw. (teil-)fluorierten Alkanen auf den Anteil der dispersen Wechselwirkungsenergie bei unterschiedlichen Tensiden

Neben dem HLB-Wert als ein für die Tenside wichtiger Parameter, der den Anteil an Dipol-Dipol-Wechselwirkung beeinflusst, kann der Fluorierungsgrad des fluorierten Moleküls ebenfalls die disperse Wechselwirkung im System beeinflussen. Daher wurden die im Simulationssystem *Perfluorhexan* durchgeführten Berechnungen mit unterschiedlichen Tensidmolekülen ebenfalls für die Simulationssysteme *Heptafluorhexan* (teilfluoriertes *n*-Hexan) und *n*-Hexan durchgeführt. Dabei konnte der Einfluss von unterschiedlichen Fluorierungsgraden auf die sterische Gesamtenergie und die Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie ermittelt werden. Für jedes der Tensidsysteme wurde die höchste sterische Gesamtenergie für das Simulationssystem *Perfluorhexan* berechnet. Ein Vergleich der verschiedenen Simulationssysteme erfolgt auch hier über die Anteile der Dipol-Dipol-Wechselwirkung an der sterischen Gesamtenergie (vgl. Begründung in Kapitel 5.1.1 und Tabellen 41 bis 43).

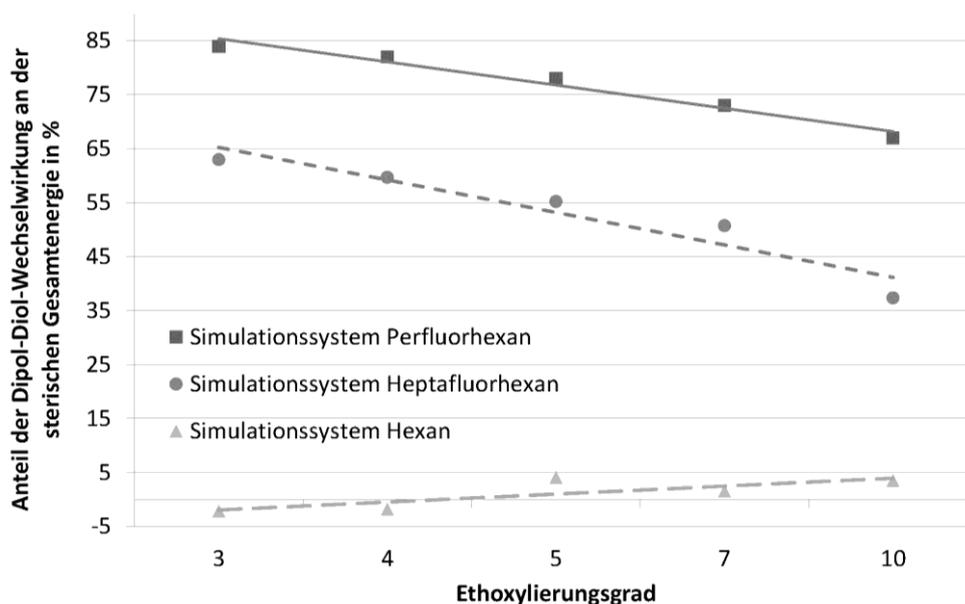


Abbildung 13: Einfluss des Ethoxylierungsgrads von nichtionischen Tensiden auf den Anteil der Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie an der sterischen Gesamtenergie in verschiedenen, unterschiedlich fluorierten Simulationssystemen (siehe Tabellen 41 bis 43).

Die Ergebnisse der Simulationen mit der MM2-Kraftfeldmethode zeigen, dass zwischen teilfluorierten Molekülen und nichtionischen Tensiden disperse Wechselwirkungen einen geringeren Anteil an der sterischen Gesamtenergie haben als zwischen perfluorierten Molekülen und nichtionischen Tensiden. Der Fluorierungsgrad, und damit die Polarität, hat

dementsprechend einen großen Einfluss auf das Ausmaß des dispersen Wechselwirkunganteils im Simulationssystem.

Mit den Simulationen mit der MM2-Kraftfeldmethode konnte nachgewiesen werden, dass sowohl die Ionogenität der Tenside auch ihr struktureller Aufbau einen entscheidenden Einfluss auf die Abhängigkeit der dispersen Wechselwirkung mit (teil-)fluorierten Molekülen haben, und damit These C stützen.

5.2 Entwicklung eines Laborwaschverfahrens zur schnelleren Alterung von FC-ausgerüsteten Textilien

Die Simulationen mit der MM2-Kraftfeldmethode zeigten, dass grundsätzlich unterschiedlich starke disperse Wechselwirkungen zwischen fluorierten Polymerschichten und Tensiden in Abhängigkeit der Ionogenität während eines Waschprozesses zu erwarten sind. Um diese Wechselwirkung und ihren Einfluss auf den Verlust der Hydro- und Oleophobie von Textilien durch Wäschen zu analysieren, wurde ein Laborwaschprozess entwickelt. Das Laborwaschverfahren erlaubt eine beschleunigte Alterung der Hydro- und Oleophobie von mit fluorierten Polymeren ausgerüsteten Textilien. Auf diese Weise wird die Einflussgröße der einzelnen Prozessparameter von (gewerblichen) Waschprozessen - Mechanik, Chemie, Temperatur und Zeit - auf die Hydro- und Oleophobie bereits nach wenigen Laborwaschzyklen charakterisiert. Damit wird eine effiziente Überprüfung der Thesen A-C möglich. Da fluorierten Polymerausrüstungen nach Wäschen Beeinträchtigungen der Hydro- und Oleophobie aufweisen, die durch Trocknungsbehandlungen bei hohen Temperaturen reversibel sind, wurde der Einfluss der Trocknungstemperatur nach den Wäschen ebenfalls untersucht. Dies ermöglichte es, den Wiederaufbereitungsprozess vollständig zu charakterisieren und nur die irreversiblen Anteile des Hydro- und Oleophobieverlusts von fluorierten Polymerausrüstungen zu analysieren.

5.2.1 Adaption der Waschprozessparameter nach DIN EN ISO 105-C12

Die Bestimmung der Farbbeständigkeit von industriell gewaschenen Textilien wird anhand der Norm DIN EN ISO 105-C12 mit Hilfe von Waschversuchen im Kleinformat durchgeführt und ist die Grundlage der durchgeführten Entwicklungsarbeit (siehe auch Tabelle 12) [112]. Abweichend zur Norm wurden aus den Probenstücken keine Säckchen hergestellt, sondern diese lediglich auf einer Seite zusammengenäht. Dadurch wurde die Probenhandhabung über mehrere Wiederaufbereitungsprozesse hinweg vereinfacht, aber

die mechanische Belastung der Prüflinge im Probenbecher möglichst wenig gegenüber der Norm verändert.

Tabelle 12: Laborwaschprozess zu schnelleren Alterung von FC-ausgerüsteten Textilien.

Laborwaschprozess zur schnelleren Alterung von mit fluorierten Polymeren ausgerüsteten Textilien	
Allgemeines	
Durchschnittliche Raumtemperatur in °C	22,5
Probenanzahl	2 Stück
Probengröße in mm ²	80 x 160
Probenverarbeitung	halb-offen
Stahlkugeln	75 Stück
Drehzahl in U/min	40 ± 2
Bewegung während des Heizens, Waschens und Spülens	mit Richtungswechsel alle 90 Sekunden
Waschen	
Waschtemperatur in °C	60 bzw. 30 oder 80
Flottenverhältnis	1:15
Aufheizrate in K/min	1,5
Zeit in min	20 bzw. 60
Abkühltemperatur in °C	50
Abkühlrate in K/min	1,5
Entwässern	Abquetschen m. Foulard
Spülen 1 und 2 mit weichem Wasser	
Menge in ml	100
Temperatur in °C	30 ± 2
Zeit in min	1
Entwässern	Abquetschen mit Foulard

Die Stahlkugeln, deren Gesamtanzahl gegenüber der Norm nicht verändert wurde, wurden im Becher selbst vorgelegt. Die Spülgänge wurden unter den gleichen Bedingungen wie beim Waschgang im Labomat bei 30 °C durchgeführt. Durch ein nicht-manuelles Abquetschen der Textilien über einen Foulard nach dem Wasch- bzw. Spülgang wurde die

Homogenität der Restfeuchte in den einzelnen Prüflingen gegenüber manuellem Abpressen erhöht. Das Abquetschen fand bei einem Walzendruck von 5 bar und einer Walzenumdrehungsgeschwindigkeit von 3 m/s statt. Eine reversible Reversierung der Rotationsbewegung wurde programmiert. Das definierte Abquetschen der Prüflinge über einen Foulard und eine Reversierung der Rotation alle 90 s wurden eingeführt, um den realen Bedingungen in einer Waschsleudermaschine näher zu kommen. Abweichend zur Norm wurde kein Begleitgewebe eingesetzt, da keine Farbechtheit untersucht wurde. Es wurde sowohl im Wasch- als auch im Spülgang Wasser der Härte 0° dH eingesetzt, um die realen Bedingungen, die unter gewerblichen Waschprozessen herrschen, nachzustellen. Der pH-Wert der Waschflotte wurde beim Ansetzen der Waschflotte mit „Annex“ nicht eingestellt. Praxisnah wurde die Waschtemperatur auf 60 °C festgelegt. Weitere Waschtemperaturen waren neben 60 °C zusätzlich 30 und 80 °C.

Für die Waschversuche ohne mechanische Belastung wurden die Proben ebenso vorbereitet und, wie im Kapitel 4.2.1 beschrieben, gewaschen. Das Waschprogramm entsprach den in der Tabelle 12 dargestellten Bedingungen. Der Abquetschprozess und die Trocknung wurden, wie im Kapitel 4.2.1 beschrieben, durchgeführt.

5.2.2 Regeneration der Hydro- und Oleophobie im Laborwaschverfahren

Im Anschluss an den Waschprozess fand eine Regeneration der Hydro- und Oleophobie im Laborwaschverfahren durch den Trocknungsprozess statt. Diese wurde bei 120 °C in einem Trockenschrank bis zu einer Oberflächentemperatur der Proben zwischen 110-118 °C durchgeführt. Am Beispiel der Waschflotte „Annex“ wurden Waschversuche (1 Zyklus, 20 min Waschzeit, 60 °C Waschtemperatur) mit den unterschiedlichen Ausrüstungen durchgeführt. Die Trocknungsprozesse wurden mit Trocknungstemperaturen von 80, 120 und 150 °C ausgeführt, um zu zeigen, dass die gewählte Trocknungstemperatur von 120 °C zur Regeneration der Hydro- und Oleophobie ausreichend ist. Die Trocknung wurde jeweils bis zum Erreichen einer Oberflächentemperatur der textilen Prüflinge von ca. 70-80 °C bzw. 130-140 °C im Trockenschrank durchgeführt.

Einfluss der Trocknungstemperatur auf die Hydrophobie im Laborwaschprozess

In der Abbildung 14 sind die Ergebnisse für die Hydrophobie am Beispiel des Kontaktwinkels für die Ausrüstungen mit und ohne ein Boostersystem (Ausrüstungen –F1 bzw. –F2) dargestellt. Die ermittelten Kontaktwinkel aller vier untersuchten Ausrüstungen liegen

bei einer Trocknungstemperatur von 80 °C im Bereich von 128-135°. Für die Trocknungstemperatur 120 °C werden Kontaktwinkel für die vier unterschiedlichen Ausrüstungen im Bereich von 135-140° gemessen. Für Trocknungstemperaturen > 120 °C nehmen die Werte der gemessenen Kontaktwinkel nicht mehr zu. Diese Trocknungstemperaturen liegen oberhalb einer Temperatur von 90 °C, bei der die fluorierten Seitenketten aufschmelzen. Innerhalb der Fehlerbreite sind die Kontaktwinkel der beiden Trocknungstemperaturen 120 und 150 °C vergleichbar. Die Kontaktwinkel, die im Neuzustand der jeweiligen Ausrüstung ermittelt wurden, liegen wertemäßig im Bereich von 135-140° (vgl. Tabelle 17). Die Messwertveränderung an einer Ausrüstung beträgt im Durchschnitt weniger als 3°. Die Reproduzierbarkeit von Kontaktwinkelmessungen auf textilem, strukturiertem Substrat liegt in diesem Bereich. Damit ist bei Trocknungstemperaturen ≥ 120 °C kein signifikanter Unterschied der gemessenen Kontaktwinkel zum Neuzustand der jeweiligen Ausrüstung festzustellen. Die Kontaktwinkel nach kurzzeitigem Kontakt mit polarem Medium, die für die spätere Diskussion als sog. „Referenzwert“ dienen, liegen für die untersuchten Ausrüstungen bei ca. 135° (siehe auch Kapitel 4.2.1). Für Trocknungstemperaturen ≥ 120 ° besteht kein deutlicher Unterschied (keine Differenz > 3°) zu diesen gemessenen Werten.

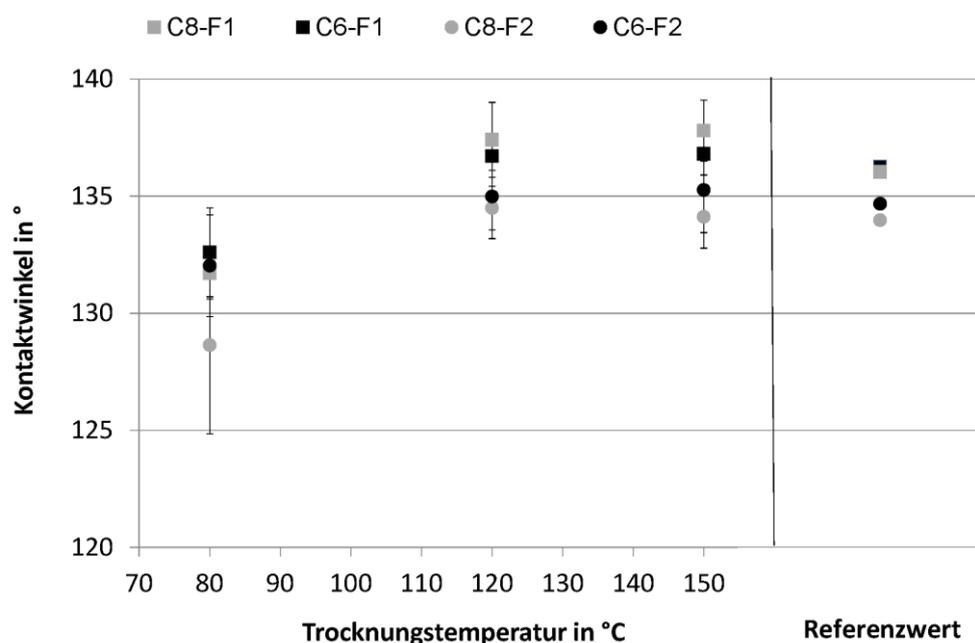


Abbildung 14: Einfluss der Trocknungstemperatur auf den Kontaktwinkel nach einem Waschzyklus mit der Waschflotte „Annex“ bei 60 °C Waschttemperatur für die verschiedenen Ausrüstungen (siehe Tabellen 18 und 19). Rechts ist der Referenzwert aufgetragen.

Mit der für die Untersuchungen eingesetzten Trocknungstemperatur von 120 °C ist daher mit dem angewandten Trocknungsprozess eine vollständige Regeneration der Hydrophobie

nach dem Laborwaschprozess möglich. Dies bestätigt die Behauptung von *Grottenmüller et al* [9], dass bei Trocknungsprozessen mit Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur von fluorierten Polymeren die Umorientierung der perfluorierten Seitenketten aufgrund der erhöhten Mobilität erleichtert ist. Damit liegt die CF_3 -Oberfläche nach dem Wasch- und Trocknungsprozess wieder an der Grenzlinie Polymer-Luft vor, womit die Regeneration der Hydrophobie vollständig abläuft. Unterhalb der Schmelztemperatur läuft der Reorganisationsprozess nicht vollständig ab, weil die Mobilität der perfluorierten Seitenketten eingeschränkt ist. Da die CF_3 -Oberfläche in diesem Falle nicht wieder vollständig rekonstruiert wird, ist die Hydrophobie vermindert. Dies kann anhand der experimentellen Ergebnisse für die Kontaktwinkel für alle untersuchten Ausrüstungen nachvollzogen werden. Verändert sich die Hydrophobie infolge der durchgeführten Laborwaschprozesse, ist dies bei 120 °C Trocknungstemperatur nicht auf einen unzureichenden Regenerationsprozess zurückzuführen, sondern auf irreversible Effekte. Damit ist es möglich, mit dem gewählten Wiederaufbereitungsverfahren die irreversiblen Ursachen des Verlusts der Hydrophobie zu untersuchen, und damit die Thesen A-C zu belegen.

Einfluss der Trocknungstemperatur auf die Oleophobie im Laborwaschprozess

In der Abbildung 15 sind die erhaltenen Ergebnisse für die Ölnoten der Ausrüstungen mit und ohne Boostersystem (Ausrüstungen –F1 bzw. –F2) dargestellt. Die gemessenen Ölnoten liegen bei allen Ausrüstungen für die Trocknungstemperatur 80 °C zwischen 3,5 und 4,5. Bei Trocknungstemperaturen von 120 °C werden für die Ausrüstungen mit Boostersystem (C8-F1 und C6-F1) Ölnoten zwischen 5 und 6, für die Ausrüstungen ohne Boostersystem (C8-F2 und C6-F2) Ölnoten im Bereich 3,5-4,5 erhalten. Für Trocknungstemperaturen $>120\text{ °C}$ wird keine weitere Verbesserung der Ölnote beobachtet.

Die resultierenden Ölnoten liegen allerdings zum Teil mehr als eine Ölnote unter der Ölnote im Neuzustand (Ölnoten 6-7, vgl. Tabelle 17). Bei einer Trocknungstemperatur von 120 °C sind die Ölnoten für die beiden Ausrüstungen mit Boostersystem (C8-F1 und C6-F1) vergleichbar mit den Ölnoten, die nach kurzzeitigem Kontakt mit polarem Medium gemessen wurden. Die Reproduzierbarkeit des Öltests liegt im Bereich von $\pm 0,5$ Ölnoten (deutlich am Beispiel C6-F1). Insbesondere die beiden Ausrüstungen ohne Boostersystem (C8-F2 und C6-F2) zeigen eine deutliche Verringerung, auch gegenüber dem Referenzwert (≥ 1 Ölnote), der nach kurzzeitigem Kontakt mit polarem Medium ermittelt wird.

Aufgrund der im Kapitel 4.4.2 beschriebenen Bestimmung der Ölnote wird auf eine Darstellung der Spannweite in dieser und allen weiteren Abbildungen verzichtet.

Anhand der Ergebnisse kann geschlossen werden, dass der Reorganisationsprozess der Seitenketten nach dem Wasch- und Trocknungsprozess vollständig abläuft. Ansonsten müsste mit zunehmender Trocknungstemperatur eine weitere Erhöhung der Ölnote festgestellt werden. Außerdem ist in diesem Falle auch eine Beeinträchtigung der Hydrophobie zu erwarten. Diese ist nicht festzustellen (vgl. Abbildung 15).

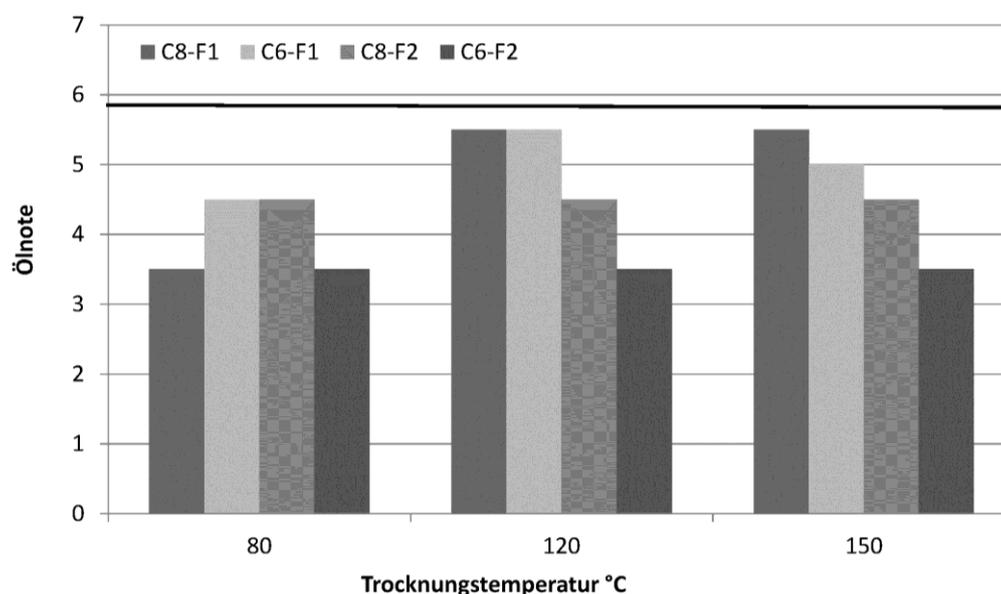


Abbildung 15: Einfluss der Trocknungstemperatur auf die Ölnote nach einem Waschzyklus mit der Waschflotte „Annex“ bei 60 °C Waschtemperatur für die verschiedenen Ausrüstungen (siehe Tabellen 18 und 19). Die eingezeichnete Linie stellt den Referenzwert dar.

Die tensidhaltige, alkalische Waschflotte beeinträchtigt aber die Oleophobie. Am Beispiel der beiden Ausrüstungen ohne Boostersystem zeigt sich dies sehr offensichtlich. Mögliche Ursachen für diese Beeinträchtigung können ein hydrolytisch induzierter Verlust der perfluorierten Seitenketten im alkalischen Medium und/oder eine Ein- oder Anlagerung von Tensiden darstellen. Ein Verlust der perfluorierten Seitenketten, und dadurch eine Veränderung der fluorierten Oberfläche, sollten neben einer Auswirkung auf die Oleophobie auch in einer Beeinträchtigung der Hydrophobie resultieren. Eine signifikante Verminderung der Wasserkontaktwinkel konnte nicht beobachtet werden. Eine Ein- und/oder eine Anlagerung von Tensiden in bzw. an die fluorierte Polymerschicht verändert die Oberflächenenergie der Schicht. Die Oberflächenenergie von fluorierten Polymerschichten setzt sich hauptsächlich aus einem dispersen Anteil zusammen. Die Veränderungen des

dispersen Anteils werden durch Messungen mit den unpolaren, dispersen Flüssigkeiten des Öltests schneller erfasst als durch Messungen mit polaren Flüssigkeiten wie Wasser. Die Veränderung der Oleophobie erscheint bereits nach einem Waschzyklus sichtbar. In der Norm DIN EN ISO 105-C12 wird darauf verwiesen, dass bereits ein Laborwaschzyklus mehrere gewerbliche Waschzyklen repräsentiert. Damit ist auch erklärbar, dass die Oleophobie schon nach einem Waschzyklus vermindert ist.

Die Ergebnisse bestätigen sowohl am Beispiel der Hydrophobie als auch der Oleophobie, dass die gewählte Trocknungstemperatur zur Versuchsdurchführung geeignet ist. Damit ist es möglich, mit dem gewählten Wiederaufbereitungsverfahren die irreversiblen Ursachen des Verlusts der Hydrophobie zu untersuchen, und damit die Thesen A-C zu belegen.

5.3 Untersuchung der Auswirkungen der Sinnerschen Parameter auf die Hydro- und Oleophobie

Um die Thesen A-C experimentell belegen zu können, wurden in den Laborwaschversuchen zunächst die einzelnen Sinnerschen Parameter und ihr Einfluss auf die Hydro- und Oleophobie an unterschiedlich ausgerüsteten Textiloberflächen (im Folgenden als Ausrüstung abgekürzt) untersucht (siehe Abbildung 16).

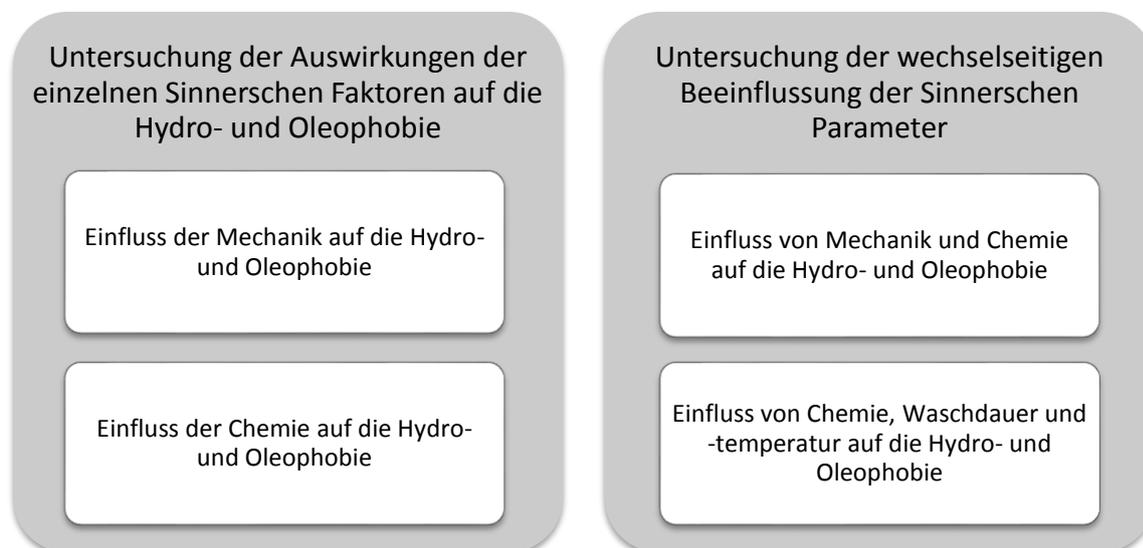


Abbildung 16: Übersicht über den Abschnitt „Untersuchung der Auswirkungen der Sinnerschen Faktoren“.

Um die These A (mechanischer Abtrag/Beschädigung des fluorierten Polymerfilms) belegen zu können, steht der Sinnersche Parameter Mechanik und sein Einfluss auf die Hydro- und Oleophobie im Fokus:

- Mit Wasser als Waschflotte wurden bei einer Waschtemperatur von 60 °C Waschversuche mit unterschiedlicher Waschzeit (Waschzeit von 20 min und 60 min) über eine unterschiedliche Anzahl von Waschzyklen hinweg durchgeführt.
- Die Wäschen fanden jeweils ohne und mit mechanischer Belastung, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, statt.

Um die These B (alkalisch induzierter hydrolytischer Verlust der perfluorierten Seitenketten) bzw. die These C (Ein- und/oder Anlagerung von Tensiden in die FC-Polymerschicht) zu verifizieren, wurde der Einfluss des Parameters Chemie auf die Hydro- und Oleophobie ermittelt:

- Mit rein alkalischen sowie alkalischen, tensidhaltigen Waschflotten (Waschmittelformulierungen) wurde ebenfalls bei unterschiedlichen Waschkauern (Waschzeit von 20 min und 60 min) eine unterschiedliche Anzahl von Waschzyklen durchgeführt.
- Diese Versuche wurden ebenfalls ohne und mit mechanischer Belastung durchgeführt.
- Um den Einfluss der Temperatur auf die unterschiedlichen Waschflotten zu ermitteln, wurde über drei Zyklen hinweg bei 30, 60 und 80 °C unter ähnlicher mechanischer Belastung gewaschen.

Die Abbildung 17 veranschaulicht die Variation der Prozessparameter des Sinnerschen Kreises zur Untersuchung der Thesen. Im Anschluss an jeden Unterpunkt findet sich eine Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse und aufgestellten Erklärungsansätze.

Wenn im Folgenden von einem Kontaktwinkel gesprochen wird, so ist immer der Wasser-Kontaktwinkel gemeint. Ebenso wird unter der Hydro- bzw. Oleophobie jeweils die Hydro- und Oleophobie der textilen Ausrüstung mit fluorierten Polymeren verstanden. Wenn vom Einfluss der Mechanik, der Zeit, der Temperatur und der Chemie gesprochen wird, bezieht sich das jeweils auf den im Sinnerschen Kreis definierten Parameter.

Die innerhalb dieses und der folgenden Kapitel in den Abbildungen gezeigten Trendlinien sind lediglich eine Hilfe zur Veranschaulichung des Verlaufs der gemessenen Werte.

Als „Referenzwert“ (vgl. auch Kapitel 4.2.1) wird im Folgenden der Wert der Hydro- und Oleophobie nach kurzzeitigem Kontakt mit Wasser und Waschmittellösungen bezeichnet. Für die folgende Erläuterung und die anschließende Analyse und Diskussion der Ergebnisse wird der Einsatz von Wasser (0° dH) als Waschflotte mit W1, der Einsatz des in Wasser gelösten Buildersystems 1 als Waschflotte mit W2 und der Einsatz des in Wasser gelösten Referenzwaschmittels „Annex“ mit W3 abgekürzt. Dabei bezeichnet im

Folgenden die Abkürzung „o.M.“ Laborwaschprozesse ohne Mechanik und die Abkürzung „m.M.“ für solche mit Mechanik (vgl. Kapitel 4.2.1).

Die Differenzen der Veränderungen der Kontaktwinkel werden in der weiteren Diskussion aufgrund ihrer Anschaulichkeit verwendet. Die Ölnoten werden im Gegensatz zu den Kontaktwinkeln auf einer Ordinalskala und in den Abbildungen daher die Originalwerte dargestellt. Auf eine Darstellung der Spannweite wird verzichtet. Ebenso wenig wird die Größe des Verlustes prozentual angegeben.

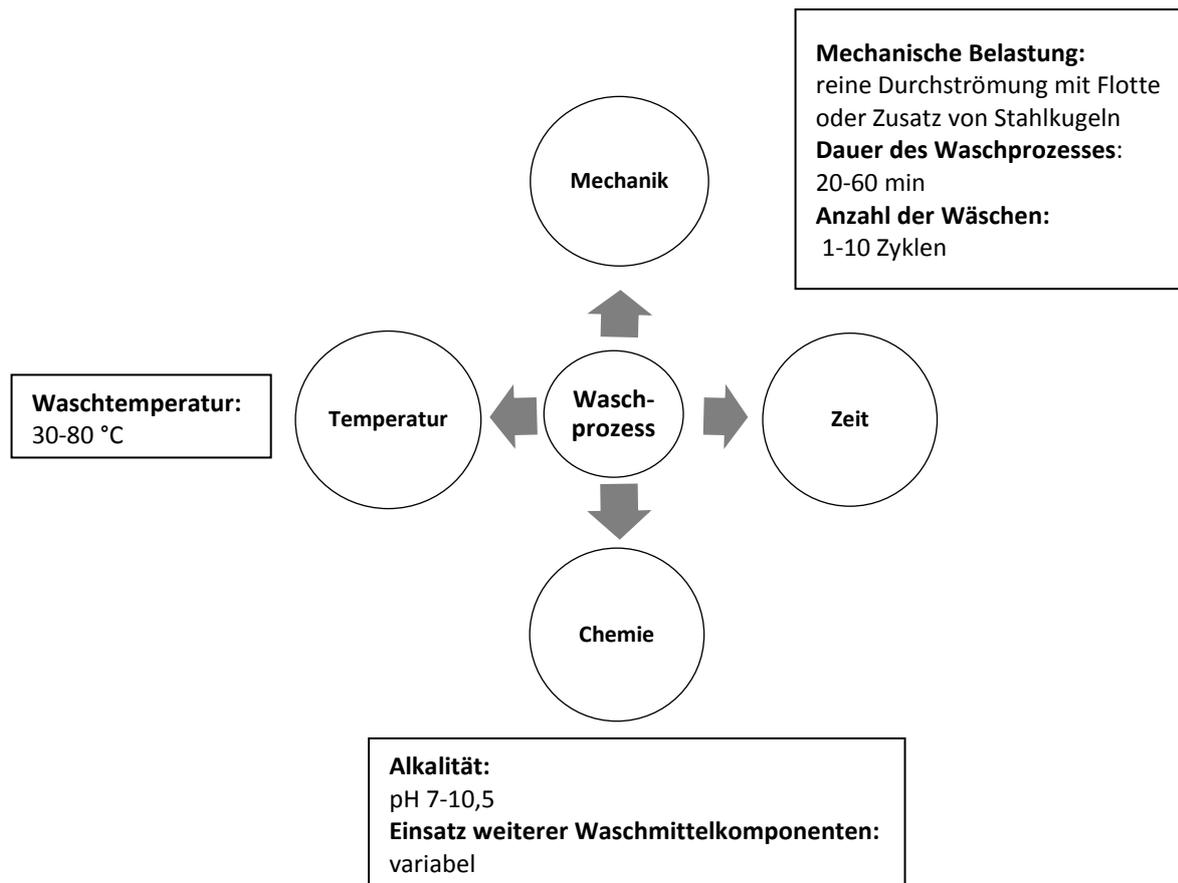


Abbildung 17: Parametervariationen innerhalb des Sinnerschen Kreis in den Laborwaschversuchen.

5.3.1 Untersuchung der Auswirkungen der einzelnen Sinnerschen Parameter auf die Hydro- und Oleophobie

Einfluss der Mechanik am Beispiel von Wasser als Waschmedium auf die Hydro- und Oleophobie

Der Einfluss der mechanischen Belastung im Waschprozess wird anhand von Wasser als Waschflotte (W1) untersucht. Für die Diskussion wird die resultierende Gesamtdauer der Waschprozesse berechnet. Dies ermöglicht einen Vergleich von unterschiedlich langen Waschprozessen. Die Gesamtdauer ist die Summe der Aufheizphase, des Waschprozesses

und der Abkühlzeit. Damit ergibt sich beispielhaft ausgehend von einer Starttemperatur (Raumtemperatur) von 22,5 °C für einen Waschprozess von 60 min eine Gesamtdauer von 90 min (vgl. Tabellen 12 und 13). Die resultierende mechanische Belastung für jeden der durchgeführten Waschprozesse wird über die Gesamtdauer ausgedrückt.

Tabelle 13: Angabe der Gesamtdauer der aufeinanderfolgenden Waschprozesse in Minuten.

Wäsche	Referenzwert	1 Zyklus	5 Zyklen	3 Zyklen	5 Zyklen	7 Zyklen	10 Zyklen
Waschprozess in min	2	20	20	60	60	60	60
Gesamtdauer in min	4	50	250	270	450	630	900

Für die Ausrüstungen C8-F1 und C6-F1 zeigt die Abbildung 18 den Verlauf der Kontaktwinkel ohne und mit mechanischer Belastung für die Waschflotte W1. Aufgetragen ist der resultierende Kontaktwinkel gegenüber der Gesamtwaschdauer. Der Einfluss der Mechanik auf die Hydrophobie wird für die beiden Ausrüstungen mit Boostersystem sichtbar. Ohne eine mechanische Belastung findet keine deutliche Veränderung des Kontaktwinkels gegenüber dem definierten Referenzwert, der nach kurzzeitigem Kontakt mit polarem Medium ermittelt wurde, statt (Differenz $< 3^\circ$). Waschprozesse mit reinem Wasser ohne mechanische Belastung zeigen selbst bei einer Gesamtwaschdauer von 900 min keinen signifikanten Einfluss, verglichen mit dem Referenzwert. Die gemessenen Kontaktwinkel bleiben im Bereich von ca. 135° . Unter mechanischer Belastung findet hingegen eine linear erscheinende Abnahme des Kontaktwinkels statt. Die Werte der Kontaktwinkel liegen zwischen $130-135^\circ$. Die Differenz zum Referenzwert ist bei 900 min größer als 3° und damit signifikant. Je länger die Zeitdauer, desto größer ist die Kontaktwinkeldifferenz bezogen auf den Referenzwert. Generell ist die Beeinträchtigung der Hydrophobie für die Ausrüstungen C8-F1 und C6-F1 gering (Differenz $3,2$ bzw. $4,9^\circ$ gegenüber dem Referenzwert bei 900 min). Eine Beeinträchtigung der Hydrophobie kann beispielsweise durch den aufgrund von mechanischer Belastung verursachten Abrieb und einer stellenweisen Entfernung der fluorierten Polymerschicht von der Faser entstehen (These A). C8-F1 sowie C6-F1 sind Ausrüstungen mit einem sog. Boostersystem auf Isocyanatbasis. Mit Hilfe des Einsatzes eines Vernetzers wird die Haftung und Abriebbeständigkeit der Ausrüstungen auf der Faser verbessert. Das zugesetzte Boostersystem verbessert aufgrund von Quervernetzung die Stabilität und die Homogenität

des fluorierten Polymerfilms. Auf diese Weise wird die Ordnung der perfluorierten Seitenketten durch die Waschflotte nicht so stark gestört. Die Kontaktwinkel und damit die hydrophoben Eigenschaften werden durch die Waschmechanik nur unwesentlich beeinflusst.

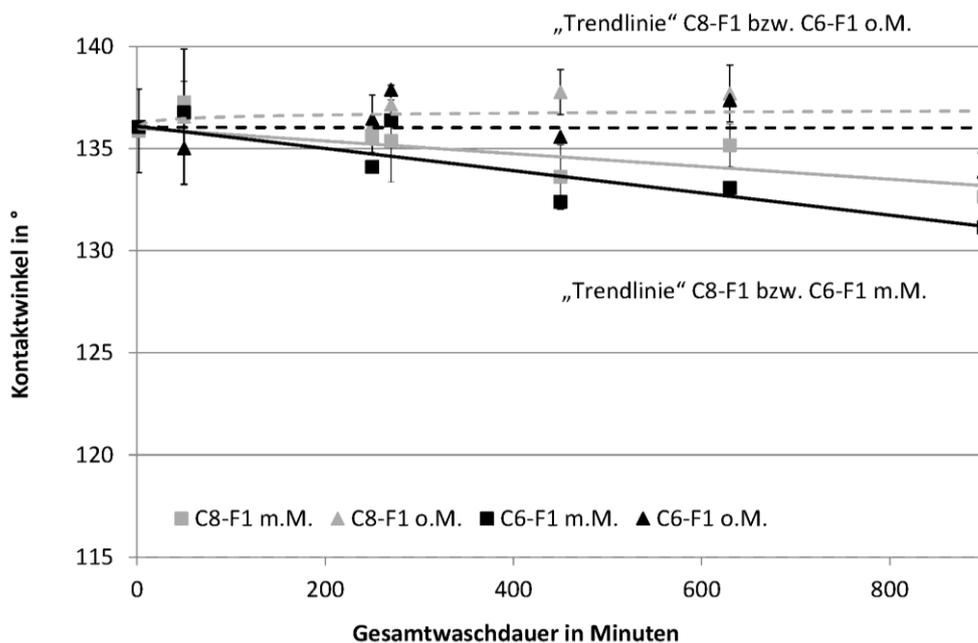


Abbildung 18: Einfluss der Gesamtwaschdauer auf den Kontaktwinkel nach Wäschen mit W1 ohne und mit mechanischer Belastung am Beispiel der Ausrüstungen C8-F1 und C6-F1 (siehe Tabellen 20 bis 23).

Die aufgrund der mechanischen Beeinträchtigung induzierte Abnahme der Kontaktwinkel erscheint sowohl bei der C₈- als auch bei der C₆-Chemie linear und ist für die C₆-Chemie betragsmäßig größer. Der Unterschied zwischen C₈- und C₆-Chemie mit einem Boostersystem kann auf die stärkere Haftung und höhere Abriebbeständigkeit der C₈-Chemie zurückgeführt werden. Da die Formulierungen der C₈-Chemie jahrelang auf einen Erhalt der Hydrophobie im Verlauf von Waschprozessen hin optimiert worden sind, entspricht dies auch unter Zusatz eines Boostersystems den Erwartungen an die Anforderungen.

Die Abbildung 19 zeigt die gemessenen Kontaktwinkel für die Ausrüstungen C8-F2 und C6-F2. Die Kontaktwinkeldifferenz gegenüber dem Referenzwert vergrößert sich auch bei diesen beiden Ausrüstungen nur nach mechanischer Belastung. Unter mechanischer Belastung wird bei einer Gesamtdauer von 900 min eine Kontaktwinkelabnahme um 11,6 (C8-F2) bzw. 6,2° (C6-F2) gegenüber dem Referenzwert beobachtet und damit ein Verlust der hydrophoben Eigenschaften. Die Kontaktwinkelabnahme ist in beiden Fällen größer als für die jeweiligen Ausrüstungen mit Boostersystem. Ein Unterschied von > 3° wird bei den Ausrüstungen mit einem Boostersystem erst nach einer mechanischen Belastung von ca.

630 min, bei denjenigen ohne ein Boostersystem bereits ab ca. 250 min mechanischer Belastung erreicht. Somit weisen die Ausrüstungen mit einem Boostersystem ein verbessertes Haftungsvermögen und eine höhere Abriebbeständigkeit auf. Die Abnahme der Hydrophobie für die C₆-Ausrüstung ohne ein Boostersystem ist geringer als für die entsprechende C₈-Ausrüstung. Das ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die Formulierung der C₆-Chemie einen höheren Anteil an Vernetzern bzw. Polymeren aufweist, die die Kristallinität der fluorierten Seitenketten erhöhen.

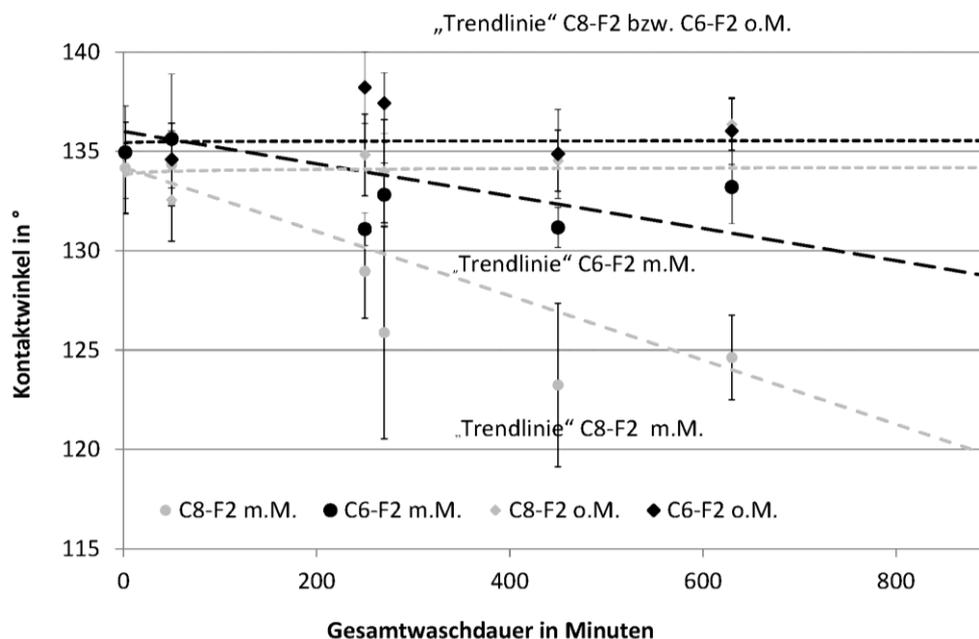


Abbildung 19: Einfluss der Gesamtwaschdauer auf den Kontaktwinkel nach Wäschen mit W1 ohne und mit mechanischer Belastung am Beispiel der Ausrüstungen C8-F2 und C6-F2 (siehe Tabellen 24 bis 27).

In Kapitel 2.2.2 ist die Reversibilität von Reorganisationsprozessen der perfluorierten Seitenketten von fluorieren Acrylatfilmen über viele Zyklen hinweg beschrieben worden [78]. Die Beobachtung, dass ohne eine mechanische Belastung der Kontaktwinkel über den gewählten Belastungszeitraum gleich bleibt, entspricht deshalb den Erwartungen.

In den Abbildungen 20 und 21 wird die Veränderung der Oleophobie mit zunehmender Gesamtwaschdauer für die Ausrüstungen C8-F1 und C6-F1 sowie die Ausrüstungen C8-F2 und C6-F2 betrachtet. Dargestellt sind die Ölnoten für die Waschflotte W1 mit und ohne mechanische Belastung. Die gemessenen Ölnoten nehmen bei allen Ausrüstungen mit und ohne mechanische Belastung bei zunehmender Gesamtwaschdauer ab.

Für die Ausrüstungen mit Zusatz eines Boostersystems (siehe Abbildung 20) ist die Beeinflussung der C₆-Chemie mit zunehmender mechanischer Belastung etwas größer als

bei der C₈-Chemie (geringere Ölnote für die C₆-Chemie). Die Abnahme der Ölnote gegenüber dem Referenzwert beträgt nach 900 min mechanischer Belastung für die C₈-Chemie 1,5 Ölnoten und für die C₆-Chemie 2,5 Ölnoten. Auch ohne mechanische Belastung zeigen Waschprozesse mit Wasser bei zunehmender Zeitdauer einen Einfluss auf die Oleophobie. Ohne Einfluss der Mechanik nimmt die Ölnote bei der Waschflotte W1 bei 900 min um ca. 0,5 Ölnoten (C8-F1) bzw. um ca. 1,5 Ölnoten (C6-F1) ab. Der Verlust für die C₈-Ausrüstung liegt im Bereich der statistischen Fehlerbreite und ist damit nur graduell, während für C6-F1 ein Einfluss der Gesamtdauer durch den Waschprozess festgestellt werden kann. Vermutlich liegt für die C₆-Chemie mit dem in der Arbeit eingesetzten Boostersystem eine schlechtere Vernetzung vor. Daraus folgend ist eine geringere Stabilität der Ausrüstung und der damit verbundenen oleophoben Eigenschaften zu beobachten. Der Effekt dürfte darauf zurückzuführen sein, dass das eingesetzte Boostersystem hinsichtlich Verträglichkeit mit der Dispersion und den Filmbildungseigenschaften auf die Formulierungen der C₈-Chemie abgestimmt ist.

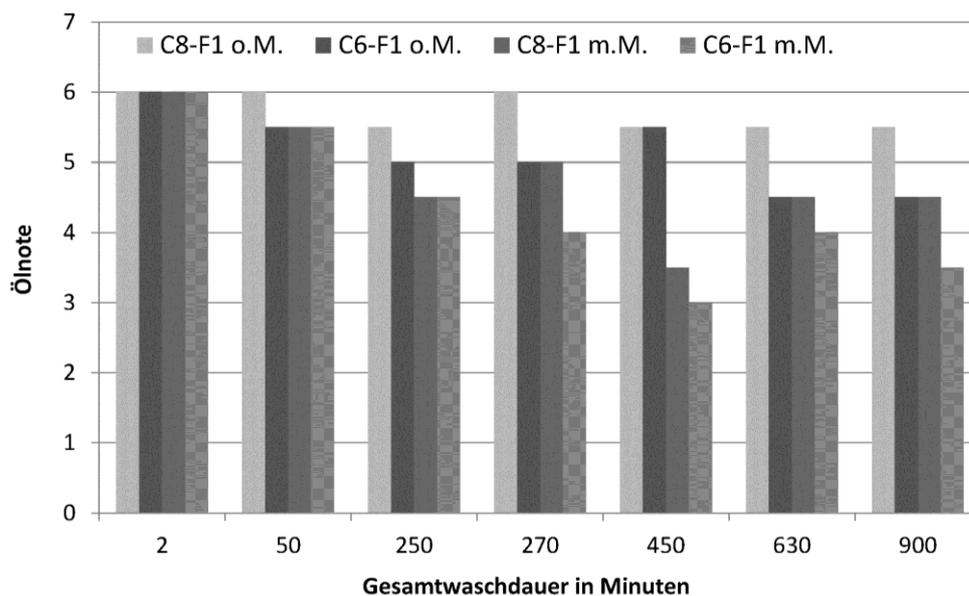


Abbildung 20: Einfluss der Gesamtwaschdauer auf die Ölnote. Dargestellt sind die Ausrüstungen C8-F1 und C6-F1 für die Waschflotte W1 (siehe Tabellen 20 bis 23).

Für die Ausrüstungen ohne ein Boostersystem (siehe Abbildung 21) ist die Abnahme der Ölnoten gegenüber dem Referenzwert nach 900 min mit mechanischer Belastung in einer vergleichbaren Größenordnung wie ohne mechanische Belastung. Die Ölnoten liegen im Bereich von $4 \pm 0,5$. Die Abnahme gegenüber dem Referenzwert beträgt 1,5 (C8-F2) bzw. 2 Ölnoten (C6-F2). Die Abnahme der Ölnoten ohne mechanische Belastung ist nach 900 min für C8-F2 stärker ausgeprägt als für C8-F1 (1,5 Ölnoten gegenüber 0,5 Ölnoten).

Für die Ausrüstungen C6-F2 und C6-F1 ist die Abnahme mit jeweils 1,5 Ölnoten vergleichbar. Ein Einfluss des Boostersystems ist daher, in Bezug auf die Oleophobie, nur für die C₈-Chemie zu beobachten. Dies bestätigt die Annahme, dass die Vernetzung, und somit der Ausbau eines defektfreien, homogenen Polymernetzwerkes, für die C₈-Chemie besser ist. Auf diese Weise erklärt sich die geringere Abnahme der Ölnoten für die C8-F1-Ausrüstung. Das Boostersystem wirkt also bei rein struktureller Störung verbessernd auf die Oleophobie. Unter mechanischer Belastung reicht auch die durch das Boostersystem erhöhte Permanenz der Polymerschicht nicht aus, um die Funktionalität (Hydro- bzw. Oleophobie) vollständig wieder herzustellen. Offensichtlich wird die Homogenität der fluorierten Polymerschicht bei zunehmender Gesamtdauer der Waschprozesse und Anzahl der dadurch induzierten Reorganisationsprozesse der perfluorierten Seitenketten beeinträchtigt. Dies erhöht die freie Oberflächenenergie und damit verändert sich der disperse Anteil. Anhand der durchgeführten Messungen mit dispersen Flüssigkeiten (Testsubstanzen des Öltests) zeigt sich, dass sich die Veränderungen bei der Bestimmung der Oleophobie stärker auswirken als bei der Hydrophobie.

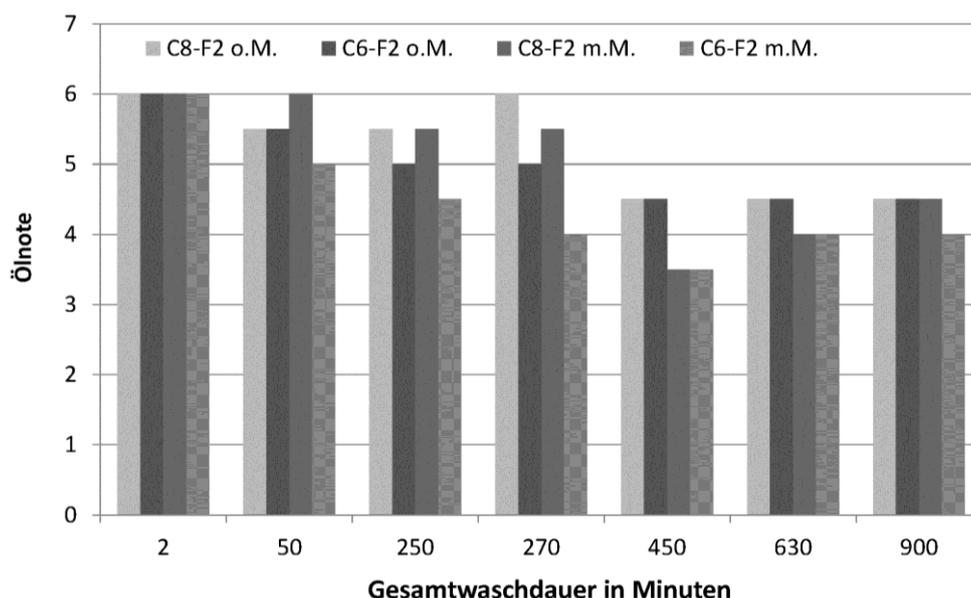


Abbildung 21: Einfluss der Gesamtwaschdauer auf die Ölnote. Dargestellt sind die Ausrüstungen C8-F2 und C6-F2 für die Waschflotte W1 (siehe Tabellen 24 bis 27).

Einfluss der Alkalität auf die Hydro- und Oleophobie

Der Einfluss der Waschmittelchemie wird anhand von Wäschen mit rein alkalischer Waschflotte (W2) und alkalischer, tensidhaltiger Waschflotte (W3) unter Ausschluss mechanischer Belastung ermittelt und analysiert. Die im Polymer vorhandenen

Esterbindungen, mit denen die perfluorierten Segmente am Polymergrundgerüst angebunden sind, können grundsätzlich pH-sensitiv reagieren und im Alkalischen durch Hydrolyse gespalten werden. Durch den Verlust der perfluorierten Seitenketten findet eine vollständige Rückbildung der CF_3 -Oberfläche nicht statt. Die Verminderung der Hydro- und Oleophobie ist dann bei Verlust der Seitenketten durch Hydrolyse im Verlaufe von Waschprozessen mit alkalischer Waschflotte größer als in aufeinanderfolgenden Waschprozessen mit W1 als Waschflotte. Eine alkalisch induzierte Hydrolyse sollte, da sie chemisch und nicht mechanisch bedingt ist, auch ohne mechanische Belastung zu beobachten sein, indem Kontaktwinkel bzw. Ölnote abnehmen. Eine mechanische Belastung verstärkt den Funktionsverlust. Im Folgenden wird anhand der Veränderung der Hydro- und Oleophobie diese These untersucht. In der Abbildung 22 ist die Differenz der Kontaktwinkel der Waschprozesse ohne mechanische Belastung der Waschflotten W1 und W2 zum jeweiligen Zeitpunkt dargestellt.

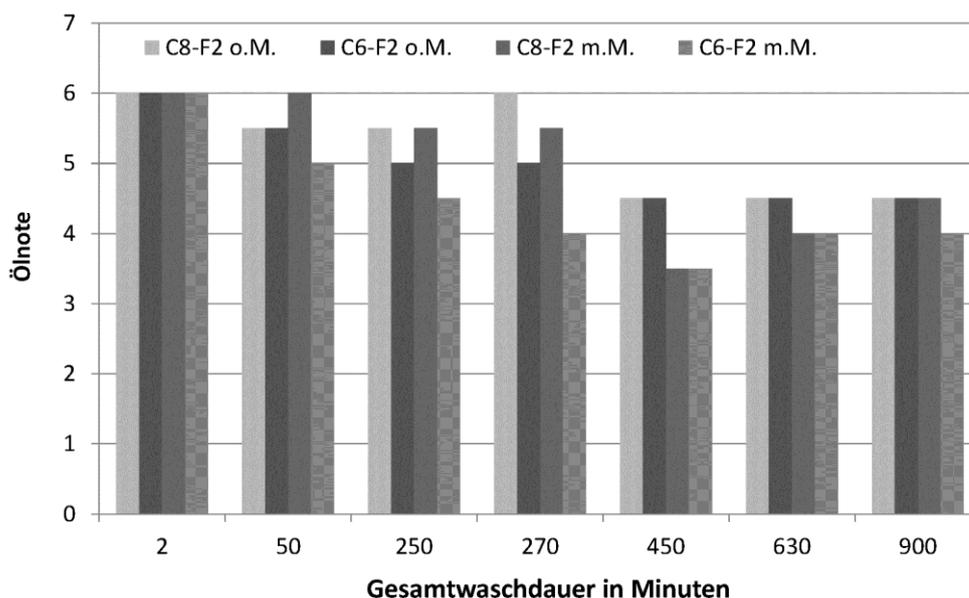


Abbildung 22: Einfluss der Gesamtwaschdauer auf die Differenz der Kontaktwinkel für die Waschflotten W1 und W2 (siehe Tabellen 20, 22, 24 und 26; o.M.).

Die Messwertdifferenz liegt für jede Ausrüstung mit zunehmender Gesamtwaschdauer im Bereich $\pm 3^\circ$, ab dem statistische Unterschiede zu erwarten wären (vgl. die Begründung im Kapitel 5.2.2). Ohne mechanische Belastung ist somit keine Unterscheidung zwischen den Waschflotten W1 und W2 möglich. Ein Unterschied zwischen C_8 - und C_6 -Chemie sowie zwischen den Ausrüstungen mit und ohne Boostersystem ist ohne mechanische Belastung nicht erkennbar. Ein Einfluss der Alkalität der Waschflotte auf den Kontaktwinkel ohne mechanische Belastung ist ebenfalls nicht nachweisbar. Ohne mechanische Belastung ist

die Durchdringung des Textils mit Waschflotte im Waschprozess langsamer. Dies wurde anhand von orientierenden Bestimmungen der Wasseraufnahme von Proben (C8-F1), die mit W2 ohne und mit mechanischer Belastung gewaschen wurden (20 min Waschprozess), bestätigt. Dabei betrug der Unterschied zwischen den Waschversuchen mit und ohne mechanische Belastung ungefähr 10-20 %. Die weniger schnelle Durchdringung des Textils ist eine mögliche Ursache für eine langsamere alkalisch induzierte Hydrolyse. Die Rückbildung der CF_3 -Oberfläche ist in diesem Falle weniger beeinträchtigt und die Veränderungen der freien Oberflächenenergie, die hauptsächlich von den dispersen Anteilen gebildet wird, sind geringer. Über Kontaktwinkelmessungen mit Wasser, bei dem die polaren Anteile dominieren, können sie nicht dargestellt werden.

Anhand der Ölnoten nach Wäschen mit den Waschflotten W1 und W2 ist bei den unterschiedlichen Ausrüstungen (siehe Abbildungen 23 und 24, o.M.) erkennbar, dass durch Einsatz einer alkalischen Waschflotte mit zunehmender Gesamtwaschdauer ein größerer Verlust an Oleophobie erfolgt.

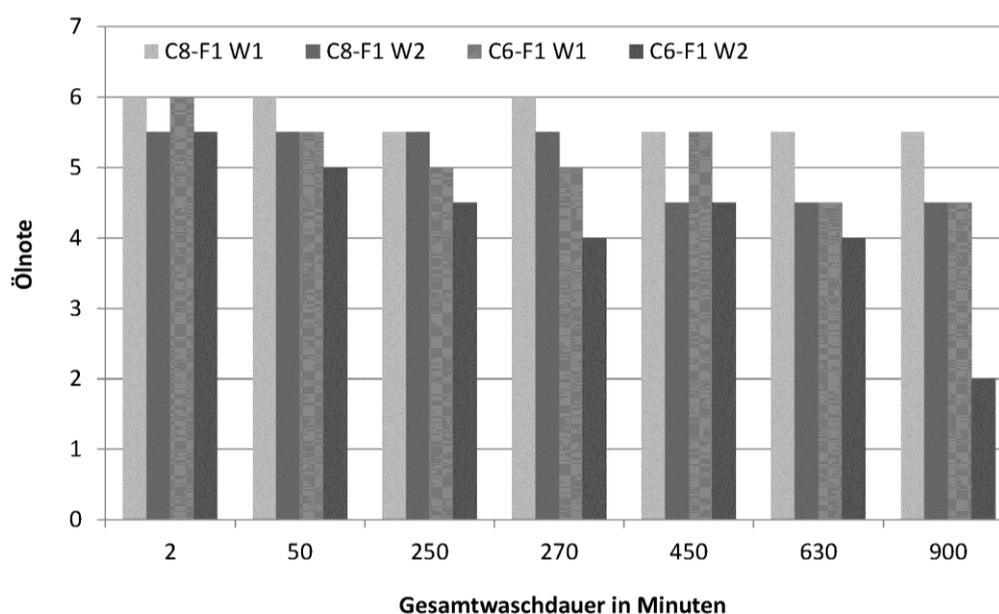


Abbildung 23: Einfluss der Gesamtwaschdauer auf die Ölnote der Ausrüstungen C8-F1 und C6-F1. Dargestellt sind die Wäschen mit W1 und W2 (siehe Tabellen 20 und 22; o.M.).

Für die beiden Ausrüstungen mit einem Boostersystem (siehe Abbildung 23) ist tendenziell ein Unterschied von 0,5-1 Ölnote zwischen den Ergebnissen mit W1 bzw. W2 festzustellen. Bei 900 min Gesamtdauer weist C6-F1 einen Unterschied von 2,5 Ölnoten auf. Die Werte der C_6 -Ausrüstung nehmen für W2 schneller und stärker ab. So ist für die Ausrüstung C6-F1 bereits ab 250 min Gesamtwaschdauer eine Differenz von einer Ölnote

zum Referenzwert, für C8-F1 erst ab 450 min Gesamtwaschdauer zu beobachten. Für die Ausrüstungen ohne ein Boostersystem ist kein Unterschied zwischen der C₈- und C₆-Chemie erkennbar (siehe Abbildung 24). Nach 900 min Gesamtwaschdauer werden für beide Ausrüstungen Ölnoten zwischen 3 und 4 erhalten. Bereits ab 270 min Gesamtwaschdauer beträgt die Abnahme der Oleophobie bei W2 etwa 1 Ölnote.

Vermutlich sind die bei alkalischen Waschflotten bei 900 min Gesamtdauer jeweils höheren Oleophobieverluste gegenüber W1 mit den Veränderungen in der fluorierten Polymerschicht erklärbar. Ein mit der Gesamtwaschdauer zunehmender Verlust der perfluorierten Seitenketten durch eine alkalisch induzierte Hydrolyse beeinflusst den dispersen Anteil freien Oberflächenenergie der Polymerschicht deutlich und ist anhand von Messungen mit dispersen Flüssigkeiten nachweisbar. Das Boostersystem verzögert den Verlust der Oleophobie für die C₈-Ausrüstung aufgrund von Quervernetzung und verbesserter Anbindung. Die Vernetzung, und damit der Ausbau eines defektfreien, homogenen Polymernetzwerkes, ist vermutlich für die C₈-Chemie, jedoch nicht für die C₆-Chemie, günstiger (vgl. Begründung Seite 79). Damit erklärt sich die niedrigere Abnahme der Ölnoten für die C8-F1-Ausrüstung.

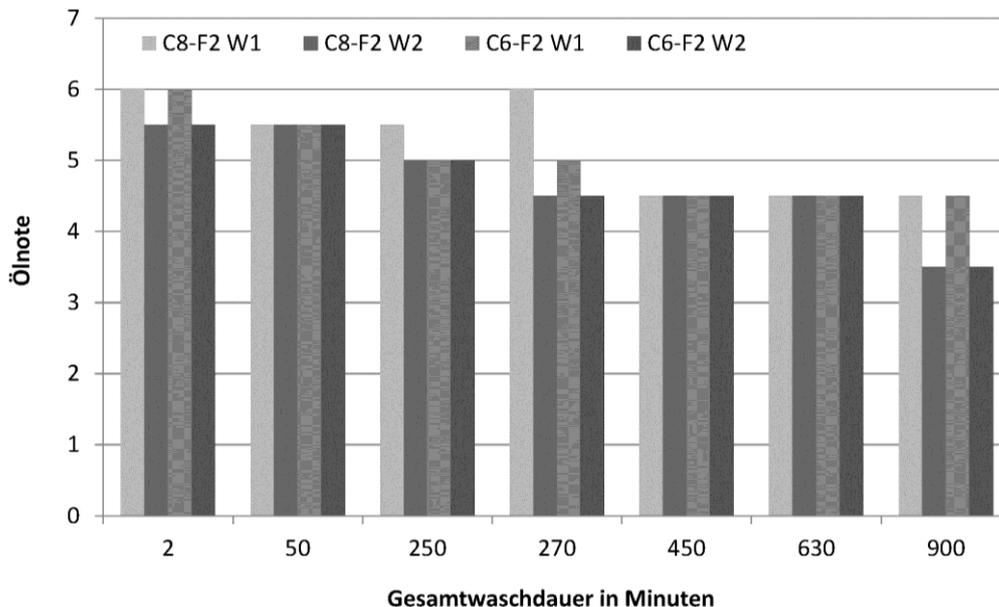


Abbildung 24: Einfluss der Gesamtwaschdauer auf die Ölnote der Ausrüstungen C8-F2 und C6-F2. Dargestellt sind die Ölnoten für die Waschflotten W1 und W2 (siehe Tabellen 24 und 26; o.M.).

Einfluss eines gewerblichen Waschmittels auf die Hydro- und Oleophobie

In der Abbildung 25 ist die Kontaktwinkeldifferenz zwischen Wäschen mit den Waschflotten W1 und W3 in Abhängigkeit der Gesamtwaschdauer dargestellt (o.M.).

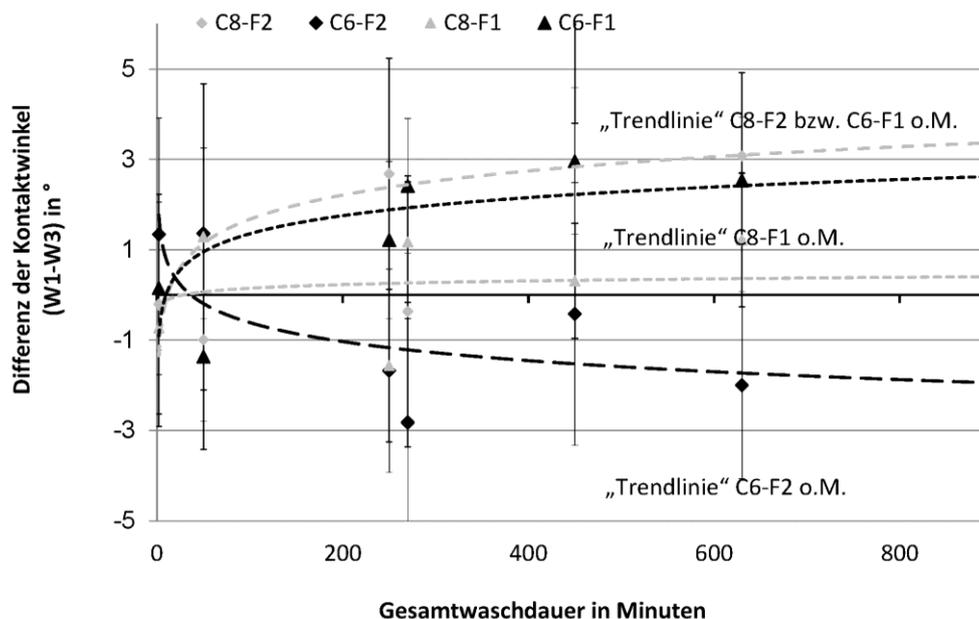


Abbildung 25: Einfluss der Gesamtwaschdauer auf die Differenz der Kontaktwinkel für die Waschflotten W1 und W3 (siehe Tabellen 20, 22, 24 und 26; o.M.).

Die Differenz wird für keine der verschiedenen Ausrüstung innerhalb der untersuchten Gesamtwaschdauer größer als 3° . Es ist keine Unterscheidung zwischen den Waschflotten W1 und W3 möglich. Ein Einfluss der alkalischen, tensidhaltigen Waschflotte auf den Kontaktwinkel ist nicht nachweisbar. Ein Unterschied zwischen C₈- und C₆-Chemie sowie zwischen den Ausrüstungen mit und ohne Boostersystem ist nicht erkennbar. Wie auch für den Einfluss der rein alkalischen Waschflotte deutlich wurde (vgl. Seite 79ff), ist die Veränderung der Hydrophobie mit Kontaktwinkelmessung ohne eine mechanische Belastung unter den gewählten Untersuchungsparametern nicht zu erfassen. Eine zusätzliche Beeinträchtigung der Rückbildung der CF₃-Oberfläche durch eine Ein- und Anlagerung von Tensiden ist bei Messungen mit polaren Flüssigkeiten nicht zu beobachten.

Die Ölnoten nach Wäschen mit den Waschflotten W1 und W3 (o.M.) sind am Beispiel der unterschiedlichen Ausrüstungen in den Abbildungen 26 und 27 aufgetragen. Es ist erkennbar, dass durch den Einsatz einer Waschflotte mit einem gewerblichen Waschmittel, welches neben einem Buildersystem auch Tenside erhält, eine deutlichere Abnahme der Oleophobie gegenüber W1 erfolgt. Wie im Falle der Waschflotte W2 bereits begründet (vgl. Seite 83ff), sind Veränderungen des dispersen Anteils der freien Oberflächenenergie auch in diesem Fall für die Oleophobie früher erfassbar als für die Hydrophobie. Für die beiden Ausrüstungen mit Boostersystem (Abbildung 26) ist tendenziell ein Unterschied von 1 bis 2,5 Ölnoten zwischen den Ergebnissen mit W1 bzw. W3 festzustellen. Die Werte

der C₆-Ausrüstung nehmen für W3 schneller und stärker ab. Bereits bei 250 min Gesamtdauer wird für C6-F1 ein Unterschied von 3,5 Ölnoten zum Referenzwert, für C8-F1 von nur 2 Ölnoten gemessen.

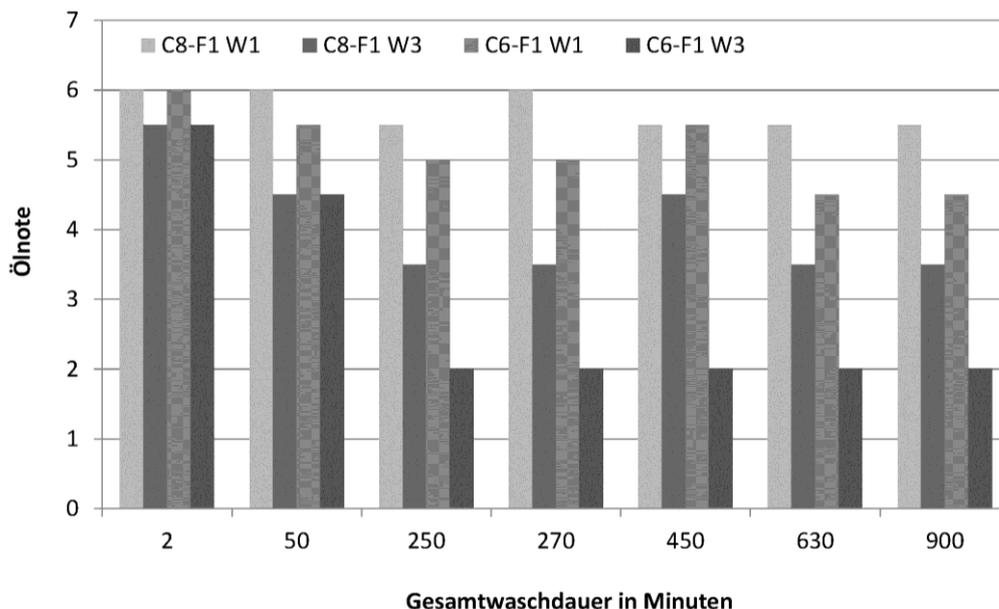


Abbildung 26: Einfluss der Gesamtwaschdauer auf die Ölnote der Ausrüstungen C8-F1 und C6-F1. Dargestellt sind die Ölnoten für die Waschflotten W1 und W3 (siehe Tabellen 20 und 22; o.M.).

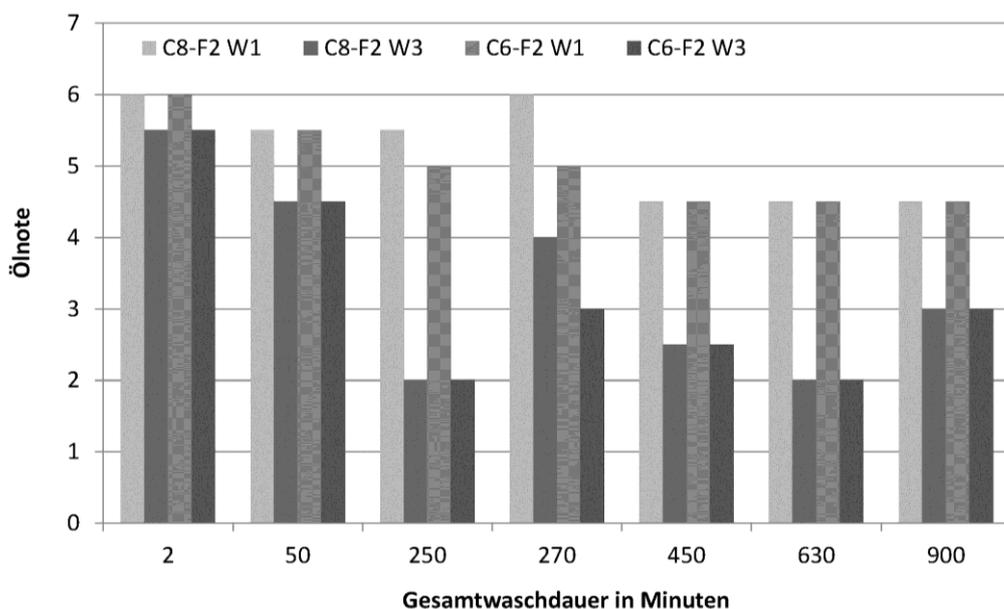


Abbildung 27: Einfluss der Gesamtwaschdauer auf die Ölnote der Ausrüstungen C8-F2 und C6-F2. Dargestellt sind die Ölnoten für die Waschflotten W1 und W3 (siehe Tabellen 24 und 26; o.M.).

Die Ausrüstungen ohne Boostersystem zeigen bereits ab 250 min Gesamtwaschdauer für W3 Abnahmen auf eine Ölnote von (durchschnittlich) 2-3 (Abbildung 27). Bei Vergleich der Ausrüstungen verzögert auch in diesem Fall das Boostersystem für die C₈-Ausrüstung

den Verlust der Oleophobie (vgl. Argumentation für die Waschflotte W2 auf Seite 85) und ist eine Erklärung für die höheren Ölnoten der Ausrüstung C8-F1.

5.3.2 Analyse der Auswirkungen der einzelnen Sinnerschen Parameter auf die Hydro- und Oleophobie

Die experimentell gewonnenen Erkenntnisse können in folgenden Aussagen zusammengefasst und ihre Bedeutung für die Thesen A-C analysiert werden:

Hydrophobie

- Die Hydrophobie verändert sich bei Waschprozessen mit der Waschflotte W1 nur unter mechanischer Belastung gegenüber dem Referenzwert. Eine mechanische Belastung vermindert die Funktionalität beispielsweise durch Abrieb der Polymerschicht. Der Zusatz eines Boostersystems erhöht die mechanische Beständigkeit durch eine erhöhte Quervernetzung innerhalb der fluorierten Polymerschicht sowie durch eine verbesserte Anbindung an die Textilfaser. Dies verringert den Verlust an Hydrophobie unter mechanischer Belastung, insbesondere bei der C₈-Chemie. Dabei wird bei der Waschflotte W1 bei 900 min Gesamtwaschdauer ein Verlust zwischen ca. 3 % (C8-F1) und ca. 7 % (C8-F2) gegenüber dem Referenzwert ermittelt. Die Ergebnisse zeigen, dass mit dem entwickelten Laborwaschverfahren eine leichte mechanische Belastung der Ausrüstung und damit eine geringfügige Beeinträchtigung der hydrophoben Eigenschaften nachgestellt werden konnte. Die Ergebnisse stützen dementsprechend These A, wonach eine mechanische Belastung des Polymerfilms ein wichtiger Faktor für den irreversiblen Verlust der Hydrophobie ist.
- Der Einsatz von alkalischer bzw. alkalischer und tensidhaltiger Waschflotte (W2 bzw. W3) zeigt ohne eine mechanische Belastung auch unter zunehmender Gesamtwaschdauer keinen signifikanten Einfluss auf die Hydrophobie. Anhand dieser Ergebnisse erweist sich, dass die Chemie (These B und C) unter diesen Untersuchungsbedingungen für die Hydrophobie keinen signifikanten Einflussfaktor darstellt.

Oleophobie

- Die Oleophobie nimmt, wie die Hydrophobie, bei Waschprozessen mit W1 unter mechanischer Belastung ab. Sie verändert sich im Gegensatz zur Hydrophobie bereits ohne mechanische Belastung mit einer zunehmenden Gesamtwaschdauer. Eine mögliche Ursache ist, dass die wiederholten Reorganisationsprozesse der perfluorierten Seitenketten, die durch die Wiederaufbereitungsprozesse hervorgerufen werden, die

Homogenität der Beschichtung belasten. Dadurch verändert sich der disperse Anteil der freien Oberflächenenergie der fluorierten Polymerschicht. Die Änderungen des dispersen Anteils der freien Oberflächenenergie der fluorierten Polymerschicht können sehr schnell dazu führen, dass die unpolaren, dispersen Flüssigkeiten mit einer niedrigen Grenzflächenspannung (Testsubstanzen des Öltests) nicht mehr so gut abgewiesen werden. Da Wasser eine höhere Grenzflächenspannung als die entsprechenden Testflüssigkeiten des Öltests besitzt und zudem die polare Komponente dominiert, ist die Veränderung der Beschichtung im Öltest leichter sichtbar.

- Der Einsatz eines Boostersystems verzögert den Verlust der Oleophobie mit zunehmender Gesamtwaschdauer unter Laborwaschbedingungen ohne mechanische Belastung (deutlich zu sehen am Beispiel der C₈-Chemie). Nach 900 min Gesamtwaschdauer werden für die Ausrüstungen mit einem Boostersystem um ca. eine Ölnote höhere Werte für die Oleophobie erhalten. Ein Boostersystem verbessert die Anbindung und Quervernetzung der Polymerschicht. Damit werden die Veränderungen der Oberflächenstruktur der Beschichtung hinausgezögert. Auch für die Oleophobie bestätigt sich ein signifikanter Einfluss der Mechanik und stützt somit These A.
- Der Einsatz von W2 bzw. W3 als Waschflotte führt bei Waschprozessen ohne mechanischer Belastung im Gegensatz zur Hydrophobie zu einer Abnahme der Oleophobie, die größer ist als bei Waschprozessen mit W1. Eine mögliche Ursache ist ein hydrolytisch induzierter Verlust der Seitenketten im Alkalischen. Die Reduktion des fluorierten Anteils in der Beschichtung führt zu Änderungen des dispersen Anteils der freien Oberflächenenergie der Polymerschicht. Dies bestätigt Ergebnisse, die in [33] an dünnen Schichten fluorierter Polymere mittels Kontaktwinkelmessungen ermittelt wurden. Hierbei vergrößerte sich nach Wäschen (mit Waschmittel) der polare Anteil der freien Oberflächenenergie. Flüssigkeiten mit einem hohen dispersen Anteil der Grenzflächenspannung sind gegenüber diesen Veränderungen sensibler als polare Flüssigkeiten. Deshalb wird die Oleophobie unter zunehmender Gesamtwaschdauer beeinträchtigt, die Hydrophobie jedoch (noch) nicht. Die Ergebnisse zeigen, dass für die Oleophobie die Chemie bereits unter diesen gewählten Untersuchungsbedingungen ein signifikanter Einflussparameter ist, wobei eine Unterscheidung zwischen These B und C an dieser Stelle nicht möglich ist.

5.3.3 Untersuchung der wechselseitigen Beeinflussung der Sinnerschen Parameter

Einfluss der Mechanik und der Chemie auf die Hydro- und Oleophobie

Die Abbildungen 28 bis 31 zeigen den Einfluss der Gesamtwaschdauer auf die Kontaktwinkeldifferenzen, die unter mechanischer Belastung beim Einsatz verschiedener Waschflotten (W2 und W3) gegenüber W1 auftreten. Unabhängig von der Ausrüstung nimmt die Kontaktwinkeldifferenz bei alkalischer (W2) bzw. alkalischer, tensidhaltiger Waschflotte (W3) mit zunehmender mechanischer Belastung zu. Die Abbildung 28 beschreibt am Beispiel der C₈-Ausrüstung (C8-F1) die Veränderungen der Kontaktwinkeldifferenz, anhand derer das Zusammenspiel von Mechanik und Chemie in Laborwaschprozessen auf die Hydrophobie analysiert wird. Aufgetragen sind die Differenzen von W2 und W3 gegenüber W1. W2 und W3 zeigen bereits bei 450 min Gesamtwaschdauer einen Verlust von ca. 4 % und bei 900 min Gesamtwaschdauer einen Verlust von ca. 6 bzw. 10 % gegenüber dem Referenzwert. Die C₆-Ausrüstung zeigt diese Differenzierung zwischen den drei unterschiedlichen Waschflotten ebenfalls (siehe Abbildung 29). Die Abnahme der Hydrophobie liegt bei den Waschflotten W2 und W3 nach 450 min Gesamtwaschdauer bei ca. 5 bzw. 6 % und nach 900 min Gesamtwaschdauer bei ca. 8 bzw. 15 %. Der Verlust befindet sich damit in einer ähnlichen Größenordnung wie für die C₈-Chemie ermittelt.

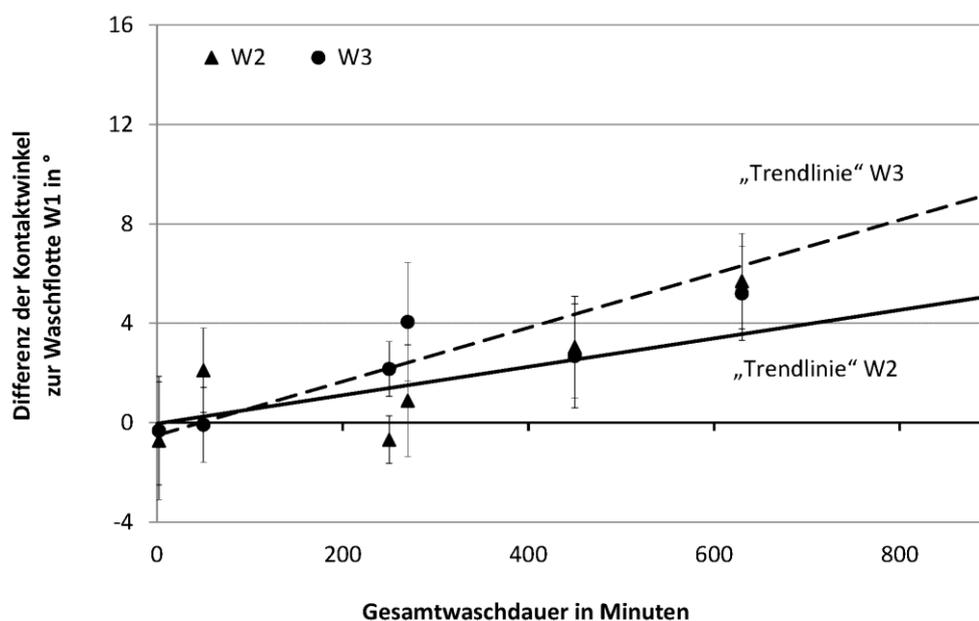


Abbildung 28: Einfluss der Gesamtwaschdauer auf die Differenz der Kontaktwinkel für die Waschflotten W2 und W3 gegenüber W1 (siehe Tabelle 21) für die Ausrüstung C8-F1.

In Kapitel 5.3.1 wurde bereits als mögliche Ursache der Abnahme der Hydrophobie neben der mechanisch induzierten irreversiblen Beeinträchtigung der Polymerschicht auch ein Verlust der perfluorierten Seitenketten im alkalischen Medium (Waschflotte) durch hydrolytisch induzierte Abspaltung aufgeführt und analysiert. Unter mechanischer Belastung findet im Waschprozess eine schnellere und homogenere Benetzung des Textils statt, insbesondere bei einer hydro- und oleophoben Ausrüstung. Infolge einer zunehmenden Belastung verstärkt sich der Verlust der perfluorierten Seitenketten. Dadurch verändert sich die freie Oberflächenenergie der Beschichtung durch Abnahme des dispersen Anteils. Durch die wechselseitige Beeinflussung von Mechanik und Chemie wird die Abnahme der Hydrophobie stärker als von jedem einzelnen Faktor beeinflusst.

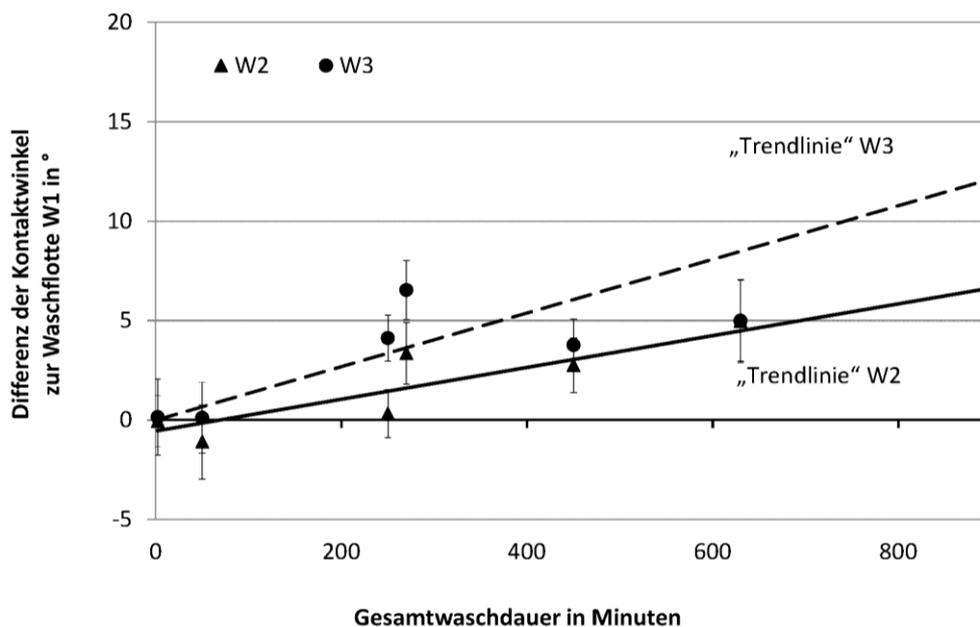


Abbildung 29: Einfluss der Gesamtwaschdauer auf die Differenz der Kontaktwinkel für die Waschflotten W2 und W3 gegenüber W1 (siehe Tabelle 23) für die Ausrüstung C6-F1.

Grundsätzlich ist die Differenz zur W1 nach 900 min Gesamtwaschdauer bei Einsatz einer alkalischen, tensidhaltigen Waschflotte (W3) höher als bei einer rein alkalischen Waschflotte (W2). Das liegt vermutlich daran, dass sich in diesem Fall neben der alkalisch induzierten Hydrolyse der Seitenketten zusätzlich Tenside auf und in der Polymerschicht ablagern können. Die Tenside können sich in der mechanisch beanspruchten Polymerschicht besser einlagern als ohne Mechanik. Die polaren Gruppen der als Tensidsystem eingesetzten Alkoholethoxylate erhöhen auf der Oberfläche den polaren Anteil der Oberflächenenergie. Dies führt dann zu einer Verminderung der Hydrophobie. Diese Ergebnisse stützen These C.

Für die Ausrüstungen ohne Boostersystem wird ebenfalls eine Abnahme des Kontaktwinkels zwischen 11 und 16 % ermittelt (Abbildungen 30 und 31).

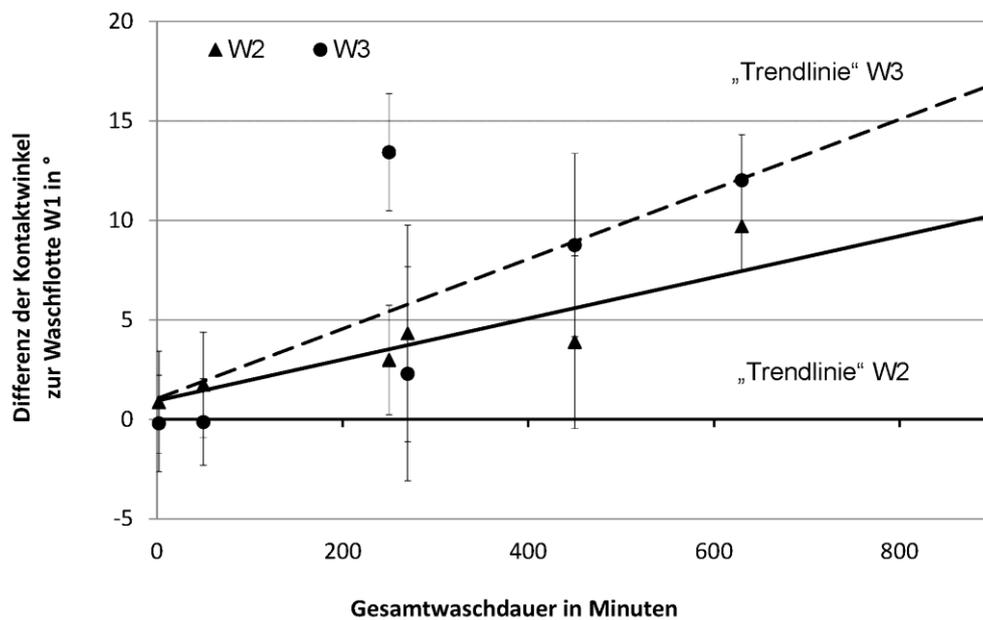


Abbildung 30: Differenz der Kontaktwinkel für die Waschflotten W2 und W3 gegenüber W1 (siehe Tabelle 25) in Abhängigkeit der Gesamtwaschdauer am Beispiel der Ausrüstung C8-F2.

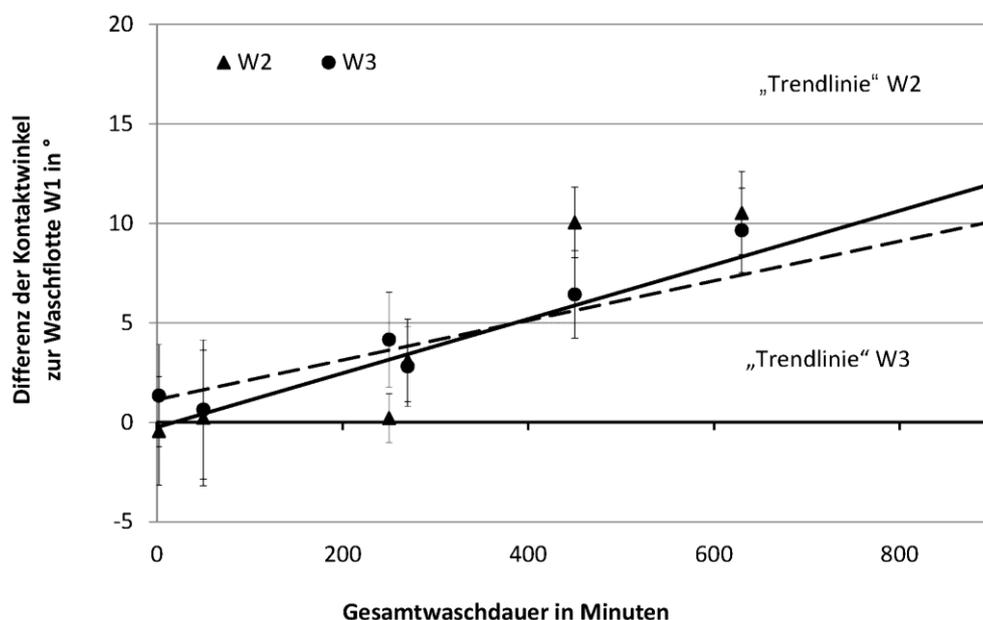


Abbildung 31: Differenz der Kontaktwinkel für die Waschflotten W2 und W3 gegenüber W1 (siehe Tabelle 27) in Abhängigkeit der Gesamtwaschdauer am Beispiel der Ausrüstung C6-F2.

Die Abnahmen für die Ausrüstungen mit einem Boostersystem sind geringer als diejenigen für die Ausrüstungen ohne ein Boostersystem. Unter mechanischer Belastung bietet der Einsatz eines Boostersystems einen Vorteil, wie insbesondere am Beispiel der C₈-

Ausrüstung C8-F1 sichtbar. Die höhere Quervernetzung innerhalb der Polymerschicht und die erhöhte Abriebbeständigkeit fördern die Homogenität des Polymerfilms und erhalten dadurch die Hydrophobie.

Im Folgenden werden die unterschiedlichen Anteile von Mechanik und Chemie am Verlust der Hydrophobie bei Einsatz unterschiedlicher Waschflotten betrachtet. In der Tabelle 14 werden die Anteile von Mechanik und Chemie am Verlust der Hydrophobie für die Waschflotte W3 (Referenzwaschmittel Annex) nach 900 min Gesamtwaschdauer angegeben und diskutiert. Um den Anteil der Mechanik und Chemie am durch die Waschflotte W3 induzierten Verlust der Hydrophobie darzustellen werden folgende Annahmen getroffen:

- Die durch die Waschflotte W1 bewirkte Abnahme gegenüber dem Referenzwert beruht auf der Mechanik im Waschprozess (vgl. Tabellen 21, 23, 25 und 27). Da die Waschflotte W1 ohne mechanische Belastung unter den gewählten Bedingungen zu keiner deutlichen Veränderung des Kontaktwinkels (Differenz $< 3^\circ$) gegenüber dem Referenzwert führt (siehe auch Kapitel 5.3.1), ist die Näherung akzeptabel.
- Der Anteil der (Waschmittel-)Chemie stellt die Differenz zwischen dem durch die Mechanik hervorgerufenen Verlust und dem Verlust, der bei Einsatz der Waschflotte W3 entsteht, dar (vgl. Tabellen 21, 23, 25 und 27).

Die Tabelle 14 zeigt, dass bei allen Ausrüstungen der Anteil der Chemie den Anteil der Mechanik deutlich überwiegt.

Tabelle 14: Anteil der Mechanik und der Chemie am Verlust der Hydrophobie nach 900 min Gesamtwaschdauer für die Waschflotte W3.

Ausrüstung	Anteil Mechanik in %	Anteil Chemie in %
C8-F1	24	76
C6-F1	25	75
C8-F2	42	58
C6-F2	43	57

Der Verlust der Hydrophobie ist bei Einsatz der Waschflotte W3 größer als bei W1. Der Anteil der Mechanik ist für die beiden Ausrüstungen mit Boostersystem geringer als für die beiden Ausrüstungen ohne Boostersystem. Er beträgt ca. 25 % gegenüber 43 %. Ein Boostersystem erhöht die mechanische Beständigkeit der Polymerschicht. Die experimentellen Ergebnisse unterstützen dies. Sowohl für die C₈- und C₆-Ausrüstungen

erweist sich, dass der Anteil der Chemie mit 75 % für die Ausrüstungen mit Boostersystem gegenüber demjenigen für die Ausrüstungen ohne ein Boostersystem (57 %) überwiegt.

Wird dieselbe Art der Betrachtung für die Waschflotte W2 durchgeführt (siehe Tabelle 15), so zeigt sich, dass sich tendenziell im Vergleich zur Betrachtung der Waschflotte W2 der Unterschied zwischen dem Anteil der Mechanik und dem Anteil der Chemie verringert. Da W2 eine lediglich alkalische Waschflotte ohne Tenside darstellt, erscheint ein verminderter Einfluss der Chemie gegenüber W3 erklärbar, indem ein Einfluss des Tensidsystems angenommen wird.

Tabelle 15: Anteil der Mechanik und der Chemie am Verlust der Hydrophobie nach 900 min Gesamtwaschdauer für die Waschflotte W2.

Ausrüstung	Anteil Mechanik in %	Anteil Chemie in %
C8-F1	44	56
C6-F1	44	56
C8-F2	55	45
C6-F2	40	60

Für die beiden Ausrüstungen mit Boostersystem erhöht sich der Anteil der Mechanik am Verlust der Hydrophobie. Wie auch bei der Betrachtung von W3 ist der Anteil der Mechanik ist allerdings geringer als der Anteil der Chemie. Beide Ausrüstungen weisen für beide Anteile jeweils vergleichbare Größenordnungen auf (44 % gegenüber 56 %). Da der Verlust der Hydrophobie bei alkalischer Waschflotte erhöht ist, ist das Ergebnis nachvollziehbar. Auch für die Ausrüstung C8-F2 ist eine Erhöhung des Anteils der Mechanik gegenüber der Betrachtung von W3 festzustellen. Allerdings ist der Anteil der Chemie etwas geringer als derjenige der Mechanik. Ohne ein Boostersystem stellt die Mechanik eine entscheidende Einflussgröße dar. Für die Ausrüstung C6-F2 sind die Anteile von Mechanik und Chemie für die Waschflotten W2 und W3 ähnlich groß, was darauf zurückzuführen sein könnte, dass die Formulierungen für die C₆-Chemie etwas mehr (reaktives) Polymer enthalten können.

Sowohl für die Waschflotte W2 als auch für W3 stellt die Chemie unter mechanischer Belastung im Waschprozess eine signifikante Einflussgröße dar. Diese Ergebnisse stützen die Thesen B und C. Ein Einfluss des Tensidsystems scheint aufgrund des größeren Anteils der Chemie am Verlust wahrscheinlich. Der in [33] beschriebene Einfluss der Fibrillierung

durch Mechanik scheint eine Ein- und/oder Anlagerung der Tenside zu ermöglichen bzw. zu erleichtern.

Auch für die Oleophobie kann eine Abnahme der Ölnoten mit zunehmender mechanischer Belastung beobachtet werden (Abbildungen 32 bis 35). Die ermittelten Ölnoten für W1 liegen im Durchschnitt bei allen Ausrüstungen, unabhängig von C₈- oder C₆-Chemie, mit zunehmender mechanischer Belastung höher als die Ölnoten, die nach Wäschen mit W2 und W3 erhalten werden. In der Regel ist zwischen den beiden alkalischen Waschflotten kein Unterschied zu beobachten. Die Abbildung 32 zeigt, dass für die Ausrüstung C8-F1 der Verlust der Oleophobie nach 900 min Gesamtwaschdauer sowohl für die Waschflotte W2 als auch für die Waschflotte W3 zwei Ölnoten gegenüber dem jeweiligen Referenzwert, und damit 0,5 Ölnoten mehr als mit der Waschflotte W1 beträgt.

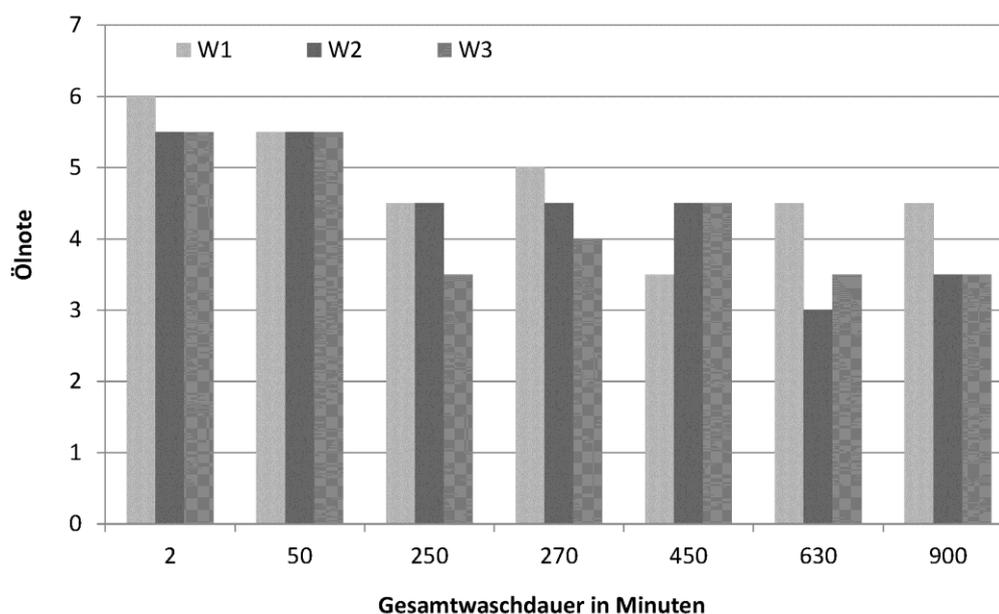


Abbildung 32: Einfluss der Gesamtwaschdauer auf die Ölnote der Ausrüstung C8-F1 bei Wäschen mit W1 bis W3 (siehe Tabelle 21).

Die Abbildung 33 zeigt den Einfluss der Gesamtwaschdauer sowie der Waschflotten W1 bis W3 auf die Ölnote der Ausrüstung C6-F1. Die beiden Waschflotten W2 bzw. W3 beeinflussen die Oleophobie unter zunehmender mechanischer Belastung stärker als die Waschflotte W1. Mit einer Abnahme von 3,5 bzw. 3 Ölnoten für die Waschflotten W2 und W3 bei 900 min Gesamtwaschdauer ist der Einfluss um 0,5 bis 1 Ölnote größer als für die Waschflotte W1. Bei einer Gegenüberstellung der Ausrüstungen C6-F1 und C8-F1 ist festzustellen, dass bei gleicher mechanischer Belastung im Durchschnitt die Ölnote der C₆-Chemie geringer ist. Dieser Effekt nimmt mit zunehmender mechanischer Belastung zu.

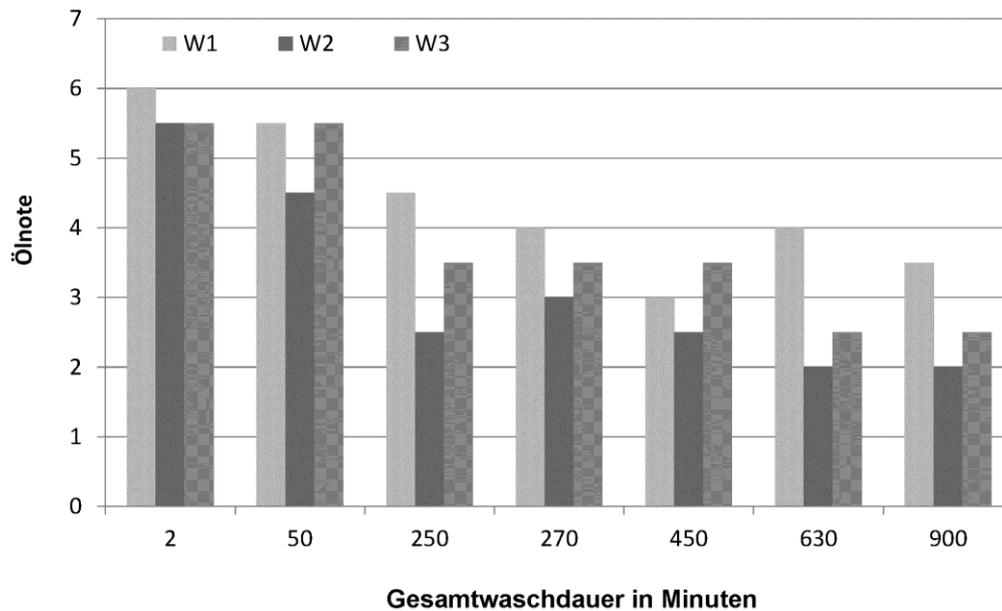


Abbildung 33: Einfluss der Gesamtwaschdauer auf die Ölnote der Ausrüstung C6-F1 nach Wäschen mit W1 bis W3 (siehe Tabelle 23).

Für die Ausrüstungen ohne ein Boostersystem beeinflussen die Waschflotten W2 und W3 die Abnahme der Ölnote stärker als die Waschflotte W1 (siehe Abbildungen 34 und 35).

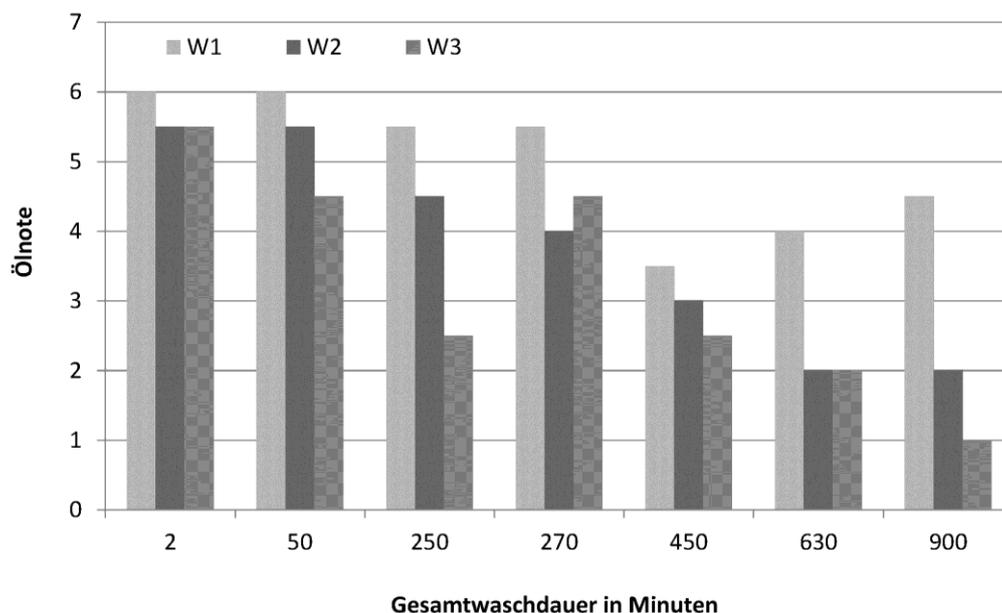


Abbildung 34: Einfluss der Gesamtwaschdauer auf die Ölnote bei der Ausrüstung C8-F2 nach Wäschen mit W1 bis W3 (siehe Tabelle 25).

Wie bei der Ausrüstung C6-F1 werden ab einer Gesamtwaschdauer von 450 min sowohl für W2 als auch W3 nur noch Ölnoten im Bereich 2-3 gemessen. Die Ausrüstungen C8-F2 und C6-F2 sind hinsichtlich des Verlustes der Oleophobie vergleichbar.

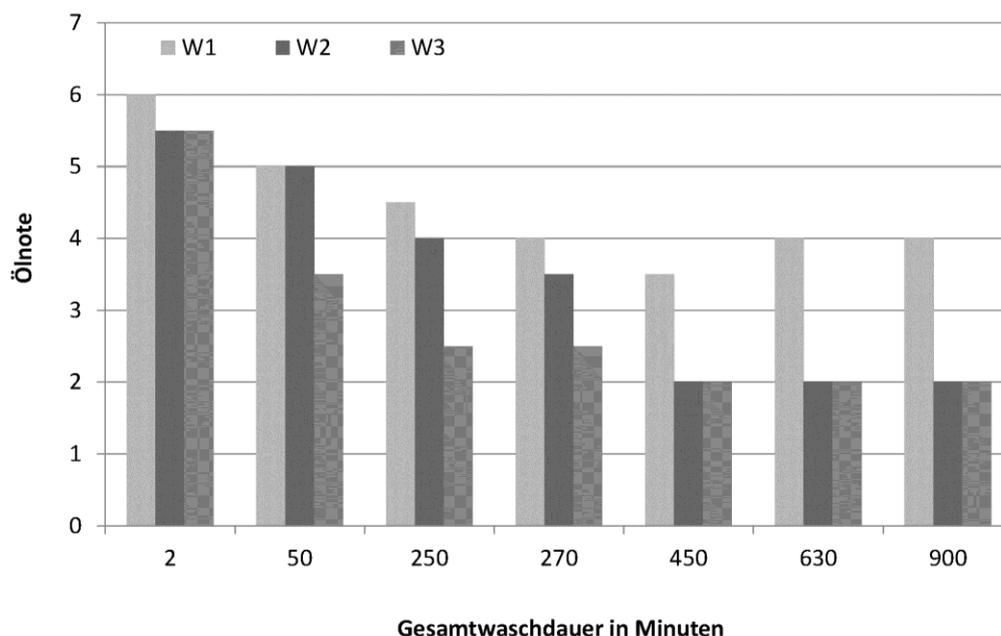


Abbildung 35: Einfluss der Gesamtwaschdauer auf die Ölnote bei der Ausrüstung C6-F2 nach Wäschen mit W1 bis W3 (siehe Tabelle 27).

Ein mechanisch induzierter Abrieb der Polymerschicht und ein durch Hydrolyse der Esterbindungen induzierter Verlust der perfluorierten Seitenketten im Alkalischen als Ursachen für den Verlust der Oleophobie wurden im Kapitel 5.3.1 bereits aufgeführt und analysiert. Die Ergebnisse der Oleophobie stützen die These, dass nach mechanischer Belastung in der Wäsche, die einen Filmabtrag begünstigt, der Verlust der Seitenketten die Rückbildung der CF_3 -Oberfläche auf dem Textil bereits in einem solchen Umfang beeinträchtigt, dass zusätzliches Tensid keine weitere Verminderung der Funktionalität bewirkt.

Einfluss der Chemie, der Waschdauer und -temperatur auf die Hydro- und Oleophobie

Die Abbildung 36 zeigt den Einfluss einer Waschzeit von 20 min und einer Waschzeit von 60 min nach fünf Wäschen auf die Differenz der Kontaktwinkel für die einzelnen Ausrüstungen. Die Ausrüstungen verhalten sich grundsätzlich für die unterschiedlichen Waschflotten ähnlich. Ein Unterschied zwischen C_6 - und C_8 -Chemie oder Ausrüstungen mit und ohne ein Boostersystem ist nicht erkennbar. Die Differenz für die Waschflotte W2 ist jeweils betragsmäßig am größten ($> 3^\circ$). Die Differenzen für die Waschflotten W1 und W3 sind etwa gleich groß ($< 3^\circ$), bis auf einen Ausreißer bei der Ausrüstung C8-F2. Die Messwertänderungen sind außerdem in der Regel positiv. Die Ausrüstungen weisen demnach nach geringerer mechanischer Belastung größere Kontaktwinkel auf als nach höherer mechanischer Belastung.

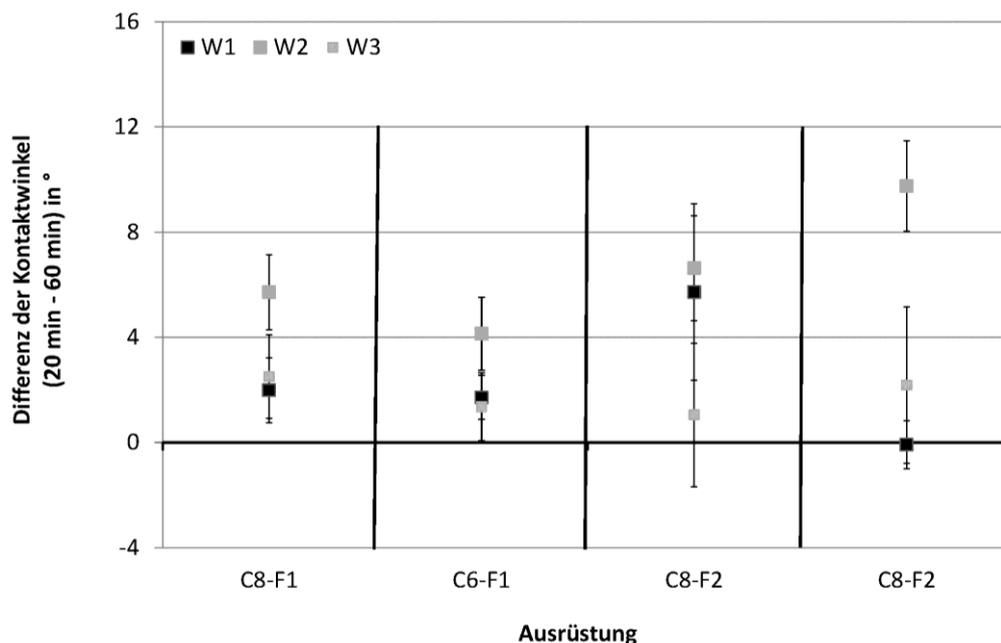


Abbildung 36: Einfluss der Waschzeit auf die Differenz der Kontaktwinkel in Abhängigkeit der unterschiedlichen Ausrüstungen für die Waschflotten W1-W3 (siehe Tabellen 21, 23, 25 sowie 27).

W1 als Waschflotte vermindert unter mechanischer Belastung durch Abrieb die Homogenität der fluorierten Polymerschicht und damit die Hydrophobie aufgrund der Veränderung in der Oberflächenenergie. Dieser Verlust tritt aber in dem eingesetzten Laborwaschverfahren nur sehr langsam unter aufeinanderfolgenden Waschprozessen auf. Insbesondere eine Verbesserung der Filmstabilität durch ein Boostersystem vermindert den Abbau der Hydrophobie. Die betragsmäßig nur geringfügige Messwertänderung der Kontaktwinkel bei W1 ist deshalb erwartungsgemäß.

Für die Waschflotte W3 ist die Abnahme der Kontaktwinkeldifferenz ebenfalls vernachlässigbar. Der Wert des Kontaktwinkels liegt in der Regel aber unter dem Wert des Kontaktwinkels, der für die Waschflotte W1 gemessen wird. Die Waschflotte W3 beeinflusst die Hydrophobie damit grundsätzlich stärker. Mögliche Ursachen sind die Alkalität der Waschflotte sowie die dort eingesetzten Tenside. Der Einfluss ist so groß, dass bereits nach kurzer aufeinanderfolgender Belastung eine Abnahme der Hydrophobie stattfindet. Der Unterschied zwischen den verschiedenen Waschzeiten kann mit dieser Waschflotte nicht differenziert werden.

Am Beispiel der Waschflotte W2 ist der Unterschied im Einfluss auf die Hydrophobie zwischen verschiedenen Waschzeiten zu erkennen. Absolut gesehen sind die gemessenen Kontaktwinkel für Waschflotte W2 in der Regel kleiner als für W1 und größer als diejenigen, die nach Wäschen mit W3 gemessen werden. W2 ist lediglich eine rein

alkalische Waschflotte. Für den Verlust an Hydrophobie ist von den Thesen A-C nur der alkalisch induzierte Verlust der perfluorierten Seitenketten als Ursache zu sehen, da sich bei dieser Waschflotte keine Tenside auf der Polymeroberfläche ablagern können.

Um den Einfluss der Waschzeit auf die Oleophobie zu zeigen, sind in der Abbildung 37 die für die Ausrüstung C8-F2 der Einfluss der Waschzeit mit den Waschflotten W1-3 auf die erhaltene Ölnote abgebildet.

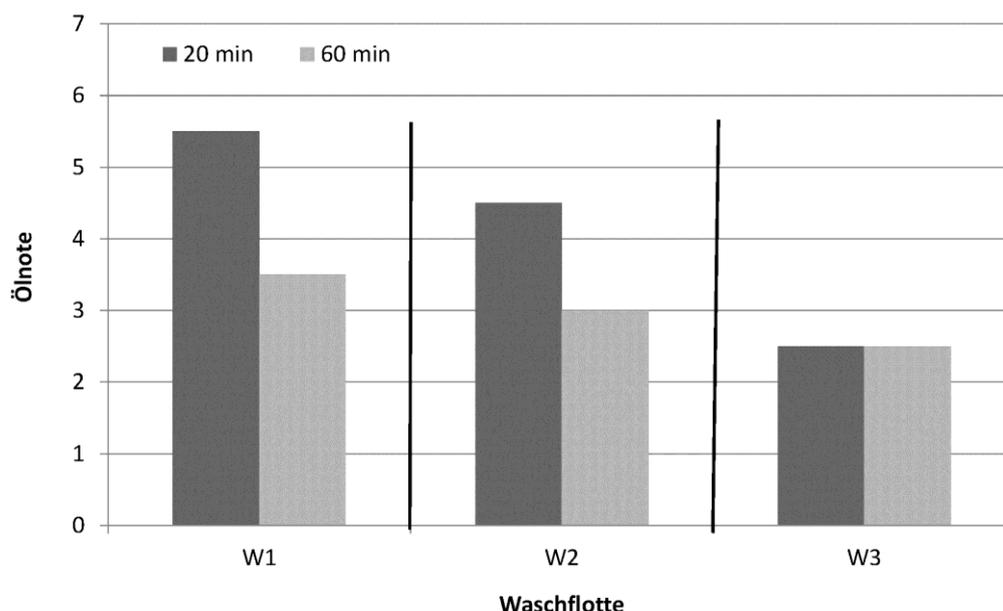


Abbildung 37: Einfluss der unterschiedlich Waschzeiten (20 min und 60 min) mit den Waschflotten W1-W3 auf die Ölnote am Beispiel der Ausrüstung C8-F2 (siehe Tabelle 25).

Die für die beiden Waschflotten W1 und W2 ermittelten Ölnoten sind bei der kürzeren Waschzeit höher als bei der längeren Waschzeit. Der Unterschied zwischen den beiden Waschzeiten beträgt ca. 1,5-2 Ölnoten. Unter zunehmender mechanischer Belastung vermindert sich die Homogenität des fluorierten Polymerfilms und die Oleophobie wird beeinträchtigt. Der Einfluss der Waschzeit auf die Oleophobie ist bereits bei W1 als Waschflotte sichtbar. Für eine alkalische Waschflotte (W2) ist bereits bei kurzer Waschzeit eine Abnahme der Oleophobie gegenüber W1 zu beobachten, der sich mit längerer Waschzeit verstärkt (vgl. Begründung im Kapitel 5.3.1).

Für die Waschflotte W3 ist kein Unterschied zwischen den beiden Waschzeiten zu erkennen. Es werden Ölnoten im Bereich 2-3 gemessen. Zusätzlich zur Alkalität sind in diesem Fall Tenside in der Waschflotte enthalten, die durch eine Ein- und/oder Anlagerung den Reorganisationsprozess im Anschluss an einen Waschprozess stören können. Daher ist der Einfluss der Waschmittelchemie auf die Oberflächenenergie und damit auf die

Oleophobie bereits nach einer kurzen Belastungsperiode von 20 min Waschzeit so groß, dass keine Differenzierung hinsichtlich der Einflussgröße mehr möglich ist. Dieselben Beobachtungen können für die Ausrüstung C6-F2 gemacht werden (vgl. Tabelle 27).

Die Wäschen mit den unterschiedlichen Waschflotten W1-W3 zeigen, auch bei unterschiedlichen Waschzeiten (20 min und 60 min), innerhalb der 5 Wäschen keinen erkennbaren unterschiedlichen Einfluss auf die Ölnote der beiden Ausrüstungen mit einem Boostersystem (vgl. Tabellen 21 und 23). Für die Ausrüstung C8-F1 liegen die gemessenen Ölnoten im Bereich zwischen 3,5 und 4,5. Für die Ausrüstung C6-F1 werden Ölnoten zwischen 2,5 und 3,5 erhalten. Lediglich für die Waschflotte W1 und 20 min Waschzeit wird ein etwas höherer Wert gemessen. Das Boostersystem erhöht die Stabilität der Polymerausrüstung und verbessert den Erhalt der Oleophobie. Die Ölnote der Ausrüstung C8-F1 liegen auch hier bei Betrachtung einer einzelnen Waschflotte und Waschzeit tendenziell über derjenigen der Ausrüstung C6-F1.

Ein Einfluss der Waschtemperatur auf die Hydro- und Oleophobie nach Wäschen mit W1 bis W3 kann anhand der experimentellen Ergebnisse für Kontaktwinkel und Ölnoten nicht festgestellt werden (vgl. Tabelle 31).

5.3.4 Analyse der wechselseitigen Beeinflussung der Sinnerschen Parameter hinsichtlich der Abnahme von Hydro- und Oleophobie

Zusammenwirken der Parameter Mechanik und Chemie und Auswirkungen auf die Hydro- und Oleophobie

Die folgenden Erkenntnisse beschreiben den Einfluss des Zusammenwirkens der Parameter Mechanik und Chemie auf die Hydro- und Oleophobie und analysieren ihre Bedeutung für die Thesen A-C:

- In der Regel ist der Verlust der Hydrophobie nach Wäschen unter mechanischer Belastung mit einer alkalischen, tensidhaltigen Waschflotte (W3) größer als mit einer rein alkalischen Waschflotte (W2). Eine mögliche Ursache liegt darin, dass sich neben der alkalisch induzierten hydrolytischen Abspaltung der Seitenketten in diesem Fall zusätzlich Tenside auf und/oder in der Polymerschicht ablagern können. Wird der Anteil der Mechanik und der Chemie am Verlust für die Hydrophobie in Waschprozessen unter mechanischer Belastung verglichen, so ist für die Waschflotte W3 bei den beiden Ausrüstungen mit Boostersystem der Anteil an Mechanik geringer als für die beiden Ausrüstungen ohne Boostersystem. Er beträgt ca. 25 % gegenüber

43 %. Ein Boostersystem erhöht die mechanische Beständigkeit der Polymerschicht infolge verbesserter Quervernetzung und höherer Homogenität der Polymerschicht. Dadurch wird der Einfluss der (Waschmittel-)Chemie entscheidender. Ein Tensidsystem weist nach diesen Ergebnissen einen Einfluss auf den Erhalt der Hydrophobie auf, was These C stützt.

- Der Verlust der Oleophobie unter Einfluss von Mechanik und Chemie (Wäschen mit W2 bzw. W3) tritt bereits nach wenigen Wiederaufbereitungszyklen auf. Bereits ab ca. 450 min Gesamtwaschdauer werden durchschnittlich nur noch Ölnoten von 2-3 gemessen. Aufgrund der Tatsache, dass im Laborwaschprozess ein Waschzyklus bereits mehrere (ca. 5-10) Waschzyklen im größeren Maßstab darstellt, bedeuten 450 min ca. 15 (Faktor 5) bis 30 (Faktor 10) Waschzyklen. Geht man von einer „üblichen“ Lebensdauer einer Ausrüstung mit fluorierten Polymeren von ca. 10-30 Zyklen aus (siehe Kapitel 2.4.1), dann sind die bisher erzielten Ergebnisse mit den Erfahrungen aus der Praxis der Textilwiederaufbereitung konsistent. Die Ergebnisse zeigen, dass im Laborwaschverfahren eine schnellere Alterung der fluorierten Polymerschicht durch Waschprozesse nachgestellt werden kann.
- Die experimentellen Ergebnisse stützen dementsprechend die Thesen B und C hinsichtlich des signifikanten Einflusses der Waschmittelchemie. Dabei erleichtert eine mechanische Belastung des Textils die Ein- und/oder Anlagerung von Tensiden in die fluorierte Polymerschicht.

Zusammenwirken der Parameter Chemie, Waschdauer und –temperatur und Auswirkungen auf die Hydro- und Oleophobie

Hinsichtlich der wechselseitigen Beeinflussung der Parameter Chemie, Zeit(-dauer) und Temperatur auf den Erhalt der Hydro- und Oleophobie können folgende Aussagen getroffen, sowie ihre Bedeutung für die Thesen A-C diskutiert werden:

- W1 als Waschflotte vermindert unter mechanischer Belastung durch Abrieb die Homogenität der fluorierten Polymerschicht und damit aufgrund der Veränderung in der Oberflächenenergie die Hydrophobie. Am Beispiel der Waschflotte W2 ist der Unterschied zwischen längeren und kürzeren Waschzeiten zu erkennen. Die rein alkalische Waschflotte W2 vermindert die Hydrophobie genauso wie die ebenfalls alkalische, tensidhaltige Waschflotte W3. Da beide Waschflotten alkalisch sind, dürfte in beiden Fällen eine alkalische Hydrolyse der Esterbindungen der perfluorierten Seitenketten den Verlust an Hydrophobie eine (Mit-)Ursache darstellen, wodurch die

These B gestützt wird. Der Verlust an Hydrophobie ist bei der Waschflotte W2 insgesamt geringer. In der Regel werden Kontaktwinkel gemessen, die größer sind als diejenigen, die nach Wäschen mit W3 ermittelt werden, ohne dass die Waschtemperatur einen signifikanten Einfluss zeigt. Dies spricht für einen Einfluss des eingesetzten Tensidsystems, denn bei W2 können sich keine Tenside auf der Polymeroberfläche ablagern, und stellt einen Beleg für die These C dar.

- Für die Oleophobie ist an Ausrüstungen ohne Boostersystem bereits nach Wäschen mit der Waschflotte W1 eine Abnahme der Ölnotiz unter mechanischer Belastung zu ermitteln. Kurze Waschzeiten erhalten die Oleophobie besser, da die Beeinflussung der Polymerschicht aufgrund der Mechanik geringer ausfällt. Der aufeinanderfolgende Wechsel zwischen Wäschen und Trocknungsprozessen reduziert die Homogenität der Polymerschicht und damit letztlich auch die Oleophobie. W3 als Waschflotte zeigt bereits bei kurzer Waschzeit einen starken Einfluss auf die Abnahme der Ölnotiz. Auch W2 führt zu einem größeren Verlust als W1 als Waschflotte alleine. Die Waschtemperatur zeigte keinen signifikanten Einfluss auf die Oleophobie. Die Resultate liefern einen Hinweis darauf, dass neben einer Ein- und/oder Anlagerung von Tensiden der hydrolytisch bedingte Verlust der perfluorierten Seitenketten die Abnahme der Oleophobie verursacht. Damit belegen die experimentellen Ergebnisse für die Oleophobie die für die Hydrophobie erhaltenen Ergebnisse. Bei Einsatz eines Boostersystems, welches eine verbesserte Filmstabilität bedingt, wird innerhalb der gewählten Untersuchungsparameter die Oleophobie nicht beeinflusst.

5.4 Untersuchung des Einflusses von Tensidsystemen auf die Hydro- und Oleophobie

Die Abbildung 38 zeigt, wie mittels des entwickelten Laborwiederaufbereitungsverfahrens der Einfluss von unterschiedlichen Tensidsystemen in der Waschflotte auf die Hydro- und Oleophobie der FC-ausgerüsteten Textilien nach dem Waschprozess untersucht wurde. Die ausgewählten Tenside unterschieden sich hinsichtlich der Ionogenität (anionische und nichtionische Tenside). Für die Versuche wurden die unterschiedlichen Tensidlösungen in gleicher Konzentration (1 g/l) bei definiertem pH-Wert (ca. 10,5) der Waschflotte eingesetzt. Alle anionischen Tenside besaßen eine Sulfonatgruppe als Kopfgruppe. Das Grundgerüst war hingegen unterschiedlich aufgebaut (siehe Kapitel 4.1.2). Die eingesetzten nichtionischen Tenside unterschieden sich hinsichtlich des Alkylgrundgerüsts und des

Ethoxylierungsgrads. Für die Versuche wurden jeweils drei Wiederaufbereitungszyklen bei 60 °C Waschttemperatur und einer Waschzeit von 60 min durchgeführt.

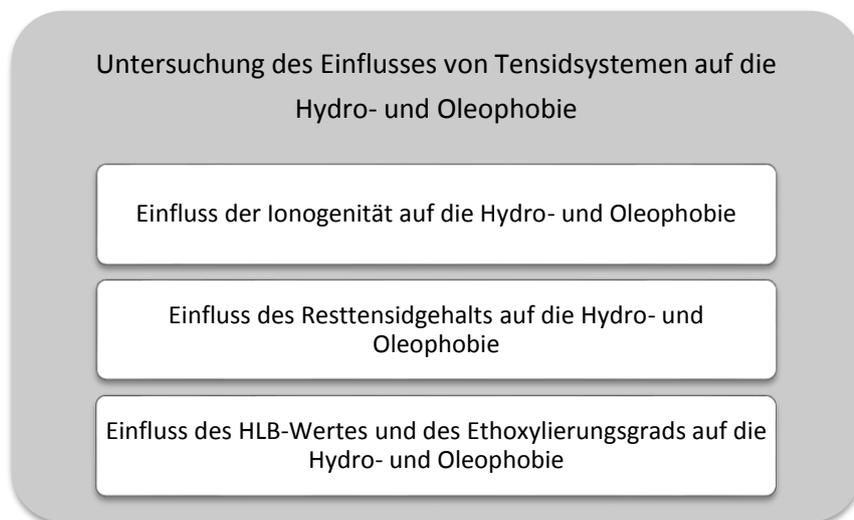


Abbildung 38: Übersicht über den Abschnitt „Untersuchung des Einflusses von Tensidsystemen auf die Hydro- und Oleophobie“.

Wie im Kapitel 5.3.3 dargestellt, ist bei Versuchen mit wenigen Wiederaufbereitungszyklen der Anteil der Mechanik gegenüber dem der Chemie am Verlust der Hydro- und Oleophobie im Laborwaschverfahren gering. Deshalb kann auf diese Weise der Einfluss der Chemie, in diesem Fall der Einfluss des Tensidsystems, besonders einfach herausgearbeitet werden. Durch Einsatz eines definierten Buildersystems war es möglich, Einfluss der Alkalität auf die Hydrophobie herauszurechnen, und nur die Beeinflussung durch die einzelnen Tensidsysteme darzustellen. Sofern nicht anders angegeben, ist in diesem und den folgenden Kapiteln für die Hydrophobie die Differenz der Kontaktwinkel, die nach Behandlung mit den einzelnen Tensidlösungen gemessen wurden, gegenüber dem Kontaktwinkel, wie er nach Behandlung mit der Waschflotte W2 erhalten wurde, aufgetragen. Je größer der Betrag der Differenz, desto größer ist der Einfluss auf die Hydrophobie und desto geringer der resultierende Kontaktwinkel. Der abgebildete Differenzwert ist der über die beiden unterschiedlichen Alkylgrundgerüste gemittelte Wert für die nichtionischen Tenside.

Der Einfluss des Resttensidgehalts wurde durch Waschversuche bei 60 °C Waschttemperatur und zusätzlichen Spülgängen untersucht. Die zusätzlichen Spülgänge sollten der Reduktion des Resttensidgehalts auf dem Textil dienen. Die Anzahl der Spülgänge wurde von zwei auf vier erhöht, wobei die zusätzlichen beiden Spülgänge bei einer Waschflottentemperatur von ca. 4 °C durchgeführt wurden. Diese Temperatur wurde gewählt, weil durch Spülgänge mit kaltem Wasser die Resttensidmengen einfacher und

schneller reduziert werden können. Die Entfernbareit der Tenside von der Faser ist in kaltem Wasser besser. Die Dauer des Spülgangs wurde von einer auf drei Minuten erhöht. Für die einzelnen nichtionischen Tensidarten sowie beispielhaft an den anionischen Tensiden dienten zusätzlich Versuche mit unterschiedlichen Waschttemperaturen (30, 60 und 80 °C) bei ähnlicher mechanischer Belastung der Untersuchung des Einflusses der Waschttemperatur ober- und unterhalb der Trübungstemperatur.

Mit den Ergebnissen des Einflusses von strukturellen Aufbau und HLB-Wert der Tenside auf die Hydro- und Oleophobie sowie den Resttensidbestimmungen werden verschiedene Modellvorstellungen diskutiert, und im Kapitel 5.5 mit den Bestimmungen des Fluorgehalts anhand von XPS-Messungen sowie den Simulationsergebnissen korreliert.

5.4.1 Einfluss der Ionogenität des Tensidmoleküls auf die Hydro- und Oleophobie

Zunächst wird der Einfluss der anionischen und nichtionischen Tenside auf die Hydrophobie dargestellt. Die Abbildungen 39 und 40 zeigen den Einfluss des Tensidsystems auf die Differenz der Kontaktwinkel, die nach Behandlung mit den unterschiedlichen Tensidlösungen gemessen wurden, gegenüber dem Kontaktwinkel, wie er nach Behandlung mit der Waschflotte W2 erhalten wurde, jeweils für die beiden Ausrüstungen mit und ohne Boostersystem.

Bei Einsatz von anionischen Tensiden in der alkalischen Waschflotte zeigt sich keine deutliche Veränderung (Differenz $< 3^\circ$) der Hydrophobie gegenüber Waschprozessen mit rein alkalischer Waschflotte (W2). Innerhalb der Standardabweichung liegt die Messwertänderung zur Waschflotte W2 für die Ausrüstungen mit Boostersystem im Bereich $\pm 3^\circ$ und im Bereich der Messunsicherheit. Für die Ausrüstungen ohne Boostersystem sind zum Teil Abweichungen im Bereich $\pm 5^\circ$ zu erkennen. Die positive Messwertänderung zeigt, dass die Kontaktwinkel der anionischen Tenside tendenziell geringfügig über dem Kontaktwinkel der Waschflotte W2 liegen. Dies ist durch die Schaumbildung bei Einsatz der anionischen Tenside im Waschprozess zu erklären, die eine leichte Reduktion der mechanischen Belastung bewirkt. Damit wird die mechanische Schädigung der fluorierten Polymerschicht herabgesetzt. Der Einfluss auf die Hydrophobie ist bei den Ausrüstungen ohne ein Boostersystem deutlicher als bei den Ausrüstungen mit Boostersystem.

Bei Einsatz von nichtionischen Tensiden in der alkalischen Waschflotte zeigen sich zum Teil deutliche Veränderungen der Hydrophobie gegenüber Waschprozessen mit rein

alkalischer Waschflotte (Differenz $> 3^\circ$). Für geringe Ethoxylierungsgrade (EO3) sind betragsmäßige Abnahmen zwischen 15 und 20° (C8-F1 und C6-F1) bzw. 15 und 10° (C8-F2 und C6-F2) erkennbar.

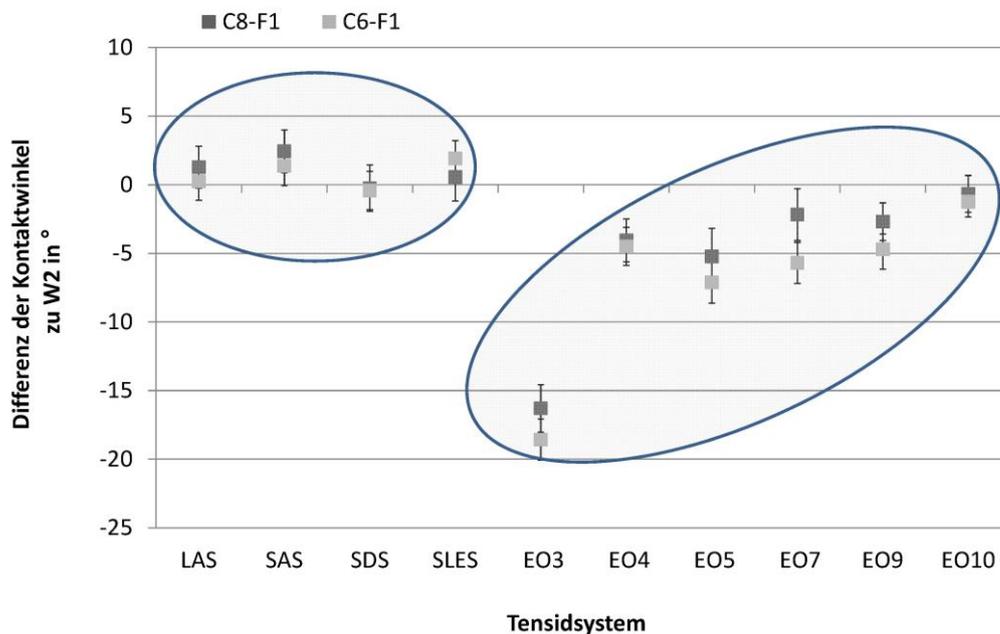


Abbildung 39: Einfluss des Tensidsystems auf die Differenz des Kontaktwinkels gegenüber W2 nach Waschen bei einer Waschtemperatur von 60°C am Beispiel der Ausrüstungen C8-F1 und C6-F1. Es wurden für die nichtionischen Tenside über die unterschiedlichen Alkylgrundgerüste gemittelte Differenzen verwendet (siehe Tabellen 32 und 33). Die linke Gruppe stellt die Ergebnisse der anionischen Tenside dar, die rechte Gruppe die der nichtionischen Tenside.

Der Einfluss der nichtionischen Tenside wird mit zunehmendem Ethoxylierungsgrad geringer. Die Abnahme verringert sich für die Ausrüstungen mit Boostersystem (Abbildung 39) von Werten zwischen 15 und 20° für den Ethoxylierungsgrad EO3 auf Werte im Bereich $\pm 3^\circ$ (EO9 und EO10). Der Unterschied an Verlust der Hydrophobie beträgt zwischen EO3 und EO10 für beide Ausrüstungen zwischen 12 und 13% . Es wird die C₆- und C₈-Chemie in ähnlicher Weise beeinflusst. Das bedeutet, dass sich die Kontaktwinkeldifferenzen betragsmäßig für ein Tensidsystem jeweils nicht deutlich voneinander unterscheiden (Differenz im Bereich von $\pm 3^\circ$).

Die Abnahme verringert sich für die Ausrüstungen ohne Boostersystem (siehe Abbildung 40) von Werten zwischen 15 und 10° für EO3 auf Werte im Bereich $\pm 5^\circ$ (EO9 und EO10). Der Unterschied an Verlust der Hydrophobie beträgt zwischen EO3 und EO10 für beide Ausrüstungen zwischen $6-7\%$. Es wird die C₆- und C₈-Chemie in ähnlicher Weise beeinflusst. Die Kontaktwinkeldifferenzen unterscheiden sich betragsmäßig jeweils nicht deutlich voneinander (im Bereich von $\pm 3^\circ$).

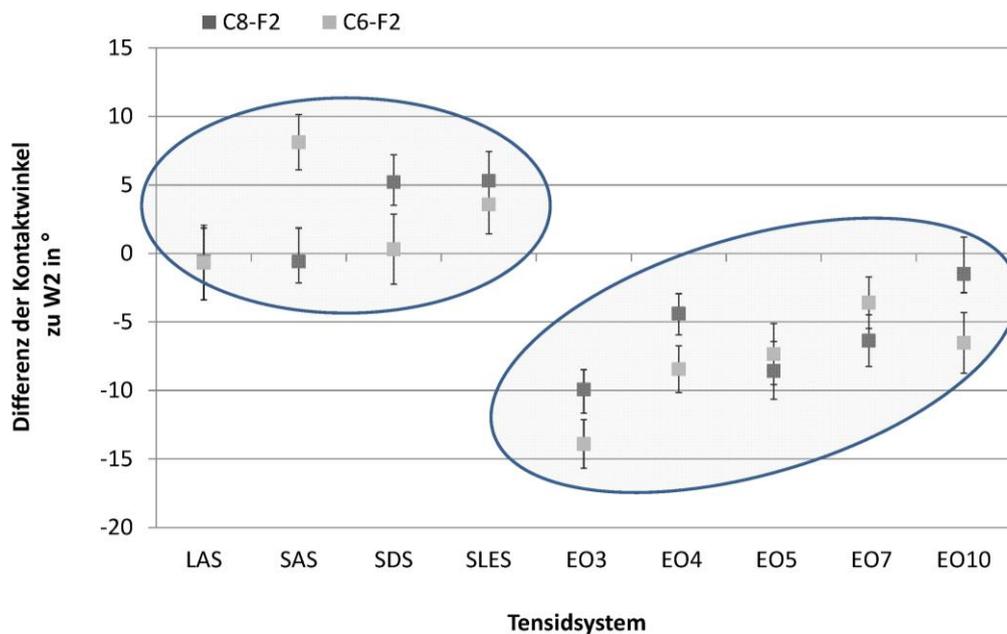


Abbildung 40: Einfluss des Tensidsystems auf die Differenz des Kontaktwinkels gegenüber W2 nach Wäschen bei einer Waschtemperatur von 60 °C für die Ausrüstungen C8-F2 und C6-F2. Es wurden für die nichtionischen Tenside über die unterschiedlichen Alkylgrundgerüste gemittelte Differenzen verwendet (siehe Tabellen 34 und 35). Die linke Gruppe stellt die Ergebnisse der anionischen Tenside dar, die rechte Gruppe die der nichtionischen Tenside.

In der Abbildung 41 ist der gemittelte Einfluss der ausgewählten anionischen sowie nichtionischen Tenside (gemittelt über alle Ethoxylierungsgrade) aufgetragen. Die nichtionischen Tenside zeigen im Mittel bei allen Ausrüstungen eine deutlich stärkere Beeinflussung der Hydrophobie als die anionischen. Der Betrag der Messwertänderung ist für alle Ausrüstungen vergleichbar. Die anionischen Tenside bewirken im Durchschnitt keinen Unterschied zu den Änderungen durch die Waschflotte W2 (Differenz < 3°). Die nichtionischen Tenside führen im Durchschnitt zu einer betragsmäßigen Änderung von 5-8°, und beeinflussen die Hydrophobie stärker als W2 alleine. Dieser Unterschied zwischen anionischen und nichtionischen Tensiden kann auf die Ionogenität zurückgeführt werden.

Im Kapitel 5.1 wurde anhand von Simulationen mit der MM2-Kraftfeldmethode gezeigt, dass

- der Anteil der dispersen Wechselwirkung an der sterischen Gesamtenergie in Simulationssystemen mit fluoridierten Molekülen für anionische Tenside geringer ist als für nichtionische Tenside und
- der Anteil der dispersen Wechselwirkung für die nichtionischen Tenside mit zunehmendem Ethoxylierungsgrad abnimmt.

In den Ergebnissen der Kontaktwinkelmessungen werden beide in den Simulationen ermittelten Trends beobachtet. Bei Tensidsystemen, die in den Simulationen einen höheren Anteil an disperser Wechselwirkung aufweisen, konnte in Laborwaschversuchen ein größerer Verlust an Hydrophobie nachgewiesen werden. Eine ausführliche Betrachtung des An- und/oder Einlagerungsverhaltens der Tenside findet unter Einbezug von XPS-Messungen im Kapitel 5.5 statt.

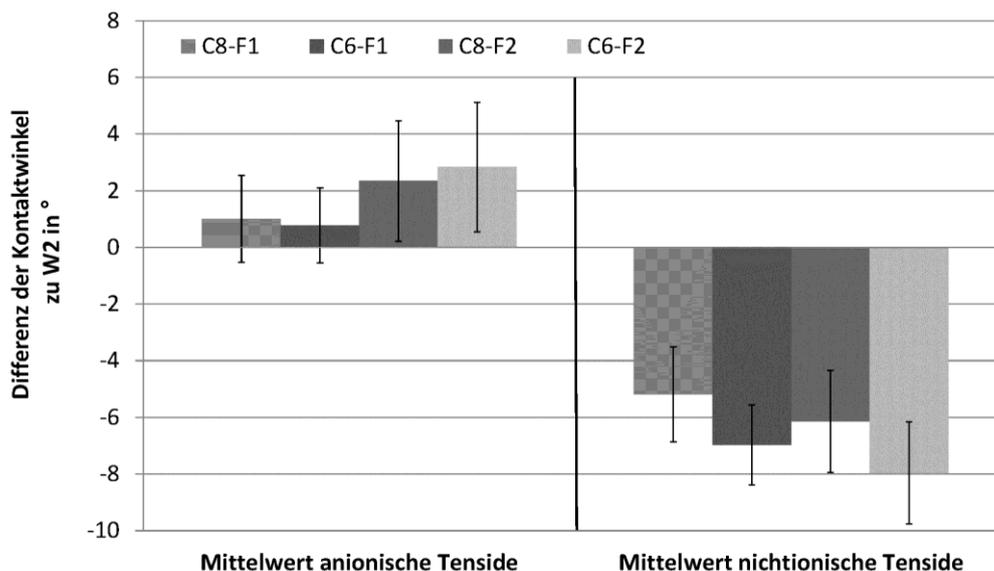


Abbildung 41: Einfluss der ausgewählten anionischen und nichtionischen Tenside auf die gemittelten Differenzen der Kontaktwinkel zur Waschflotte W2 für die einzelnen Ausrüstungen (siehe Tabellen 32 bis 35 (Tensidlösung) und Tabellen 21, 23, 25 sowie 27 (W2)).

In den Abbildungen 42 und 43 ist jeweils der Einfluss von unterschiedlichen Tensidsystemen auf die Veränderung der Oleophobie dargestellt. Bei den Ausrüstungen mit Boostersystem (Abbildung 42) liegen die Ölnoten der C₆-Chemie in der Regel um ca. 0,5 bis 1 Note unter denen der C₈-Chemie. Zwischen den Ergebnissen der anionischen bzw. nichtionischen Tenside kann nicht unterschieden werden. Innerhalb der nichtionischen Tenside findet sich eine tendenzielle Zunahme der Ölnote mit zunehmenden Ethoxylierungsgrad. Der Unterschied an Verlust der Oleophobie zwischen EO3 und EO10 beträgt im Durchschnitt ca. 1-2 Ölnoten. Auch im Falle der Ausrüstungen ohne Boostersystem (Abbildung 43) liegen die Ölnoten der C₆-Chemie in der Regel unter denen der C₈-Chemie (ca. 0,5 bis 1 Note). Eine Differenzierung zwischen dem Einfluss der anionischen bzw. der nichtionischen Tenside kann nicht vorgenommen werden. Innerhalb der nichtionischen Tenside ist eine tendenzielle Zunahme der Ölnote mit zunehmendem EO-Grad zu beobachten. Zwischen EO3 und EO10 bestehen Unterschiede von ca. 1-2 Ölnoten.

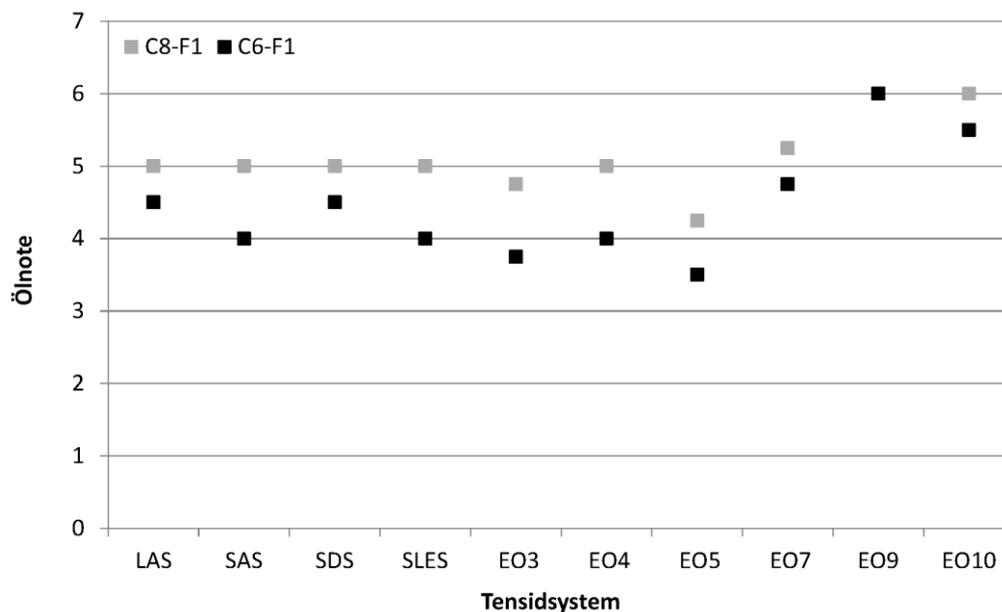


Abbildung 42: Einfluss des Tensidsystems auf die Ölnote nach Wäschen bei einer Waschtemperatur von 60 °C für die Ausrüstungen C8-F1 und C6-F1. Es wurden für die nichtionischen Tenside über die unterschiedlichen Alkylgrundgerüste gemittelte Werte verwendet (siehe Tabellen 32 und 33).

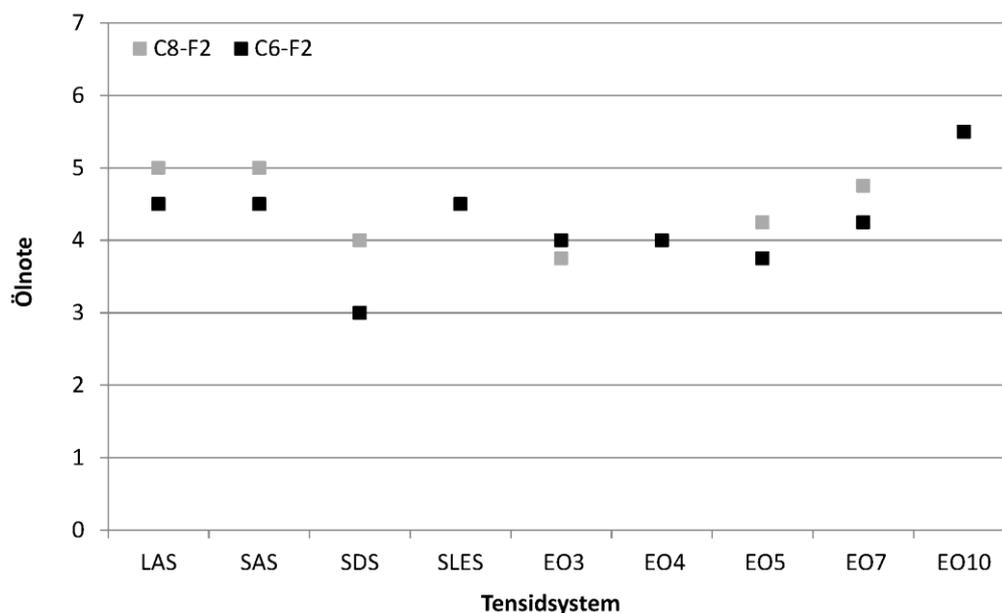


Abbildung 43: Einfluss des Tensidsystems auf die Ölnote nach Wäschen bei einer Waschtemperatur von 60 °C für die Ausrüstungen C8-F2 und C6-F2. Es wurden für die nichtionischen Tenside über die unterschiedlichen Alkylgrundgerüste gemittelte Werte verwendet (siehe Tabellen 34 und 35).

Die Vergleichbarkeit der anionischen und nichtionischen Tenside hinsichtlich ihres Einflusses auf die Oleophobie zeigt ebenfalls deutlich die Abbildung 44, in der die gemittelten Ölnoten, die nach Waschversuchen mit dem jeweiligen Tensidsystem (anionisch bzw.

nichtionisch) erhalten wurden, aufgetragen sind. Gegenüber der Ölnote im Neuzustand findet nach den Wäschen für alle Ausrüstungen, wie erwartet, eine Abnahme statt.

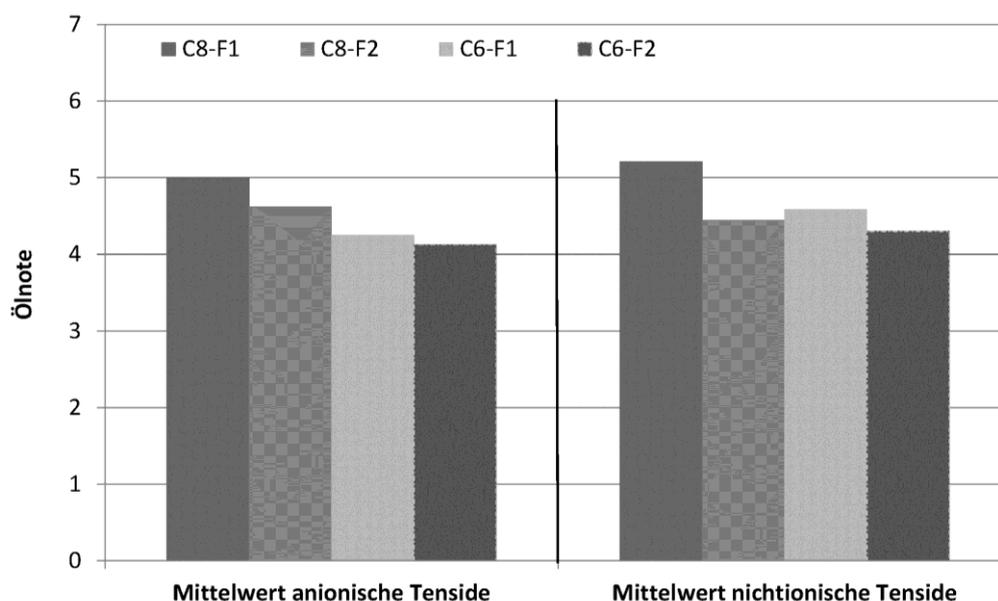


Abbildung 44: Über die ausgewählten anionischen bzw. nichtionischen Tenside gemittelter Einfluss auf die Ölnote nach Wäschen für die verschiedenen Ausrüstungen (siehe Tabellen 32 bis 35).

Bei Vergleich der Ergebnisse der Oleophobie mit den MM2-Simulationen (vgl. Kapitel 5.1), zeigt sich, dass die dort für die anionischen und nichtionischen Tenside ermittelten Änderungen des dispersen Anteils an der sterischen Gesamtenergie nicht in einfacher Weise mit den gemessenen Ölnoten nach Wäschen übereinstimmt. Für die Hydrophobie konnte dies gezeigt werden (vgl. S. 103ff). Für die nichtionischen Tenside findet sich eine tendenzielle Zunahme der Ölnote nach Wäschen mit steigendem Ethoxylierungsgrad, die mit den Ergebnissen der Hydrophobie sowie den in den Simulationen mit steigendem Ethoxylierungsgrad zunehmendem Dipol-Dipol-Wechselwirkungsanteil korreliert. Für die anionischen Tenside finden sich im Durchschnitt keine höheren Ölnoten als für die nichtionischen Tenside, wie es anhand der Simulationsergebnisse sowie der Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen zu vermuten wäre.

Prinzipiell stehen folgende Erklärungsansätze, die detailliert im Kapitel 5.5 diskutiert werden, zur Verfügung:

- Die Belegung der Oberfläche mit Resttensiden ist bei Einsatz einer Waschflotte mit nichtionischem Tensid größer als bei Einsatz einer Waschflotte mit anionischem Tensid (vgl. Tabellen 36 bis 39). Der Einfluss der verminderten Oberflächenspannung nach

Waschprozessen mit nichtionischen Tensiden ist auf die Hydrophobie (polare Prüfflüssigkeit) größer als auf die Oleophobie (unpolare, disperse Prüfflüssigkeiten).

- Eine Einlagerung in die Polymerschicht findet bei bereits niedrigen Resttensidmengen statt und führt zu Veränderungen im dispersen Anteil der freien Oberflächenenergie des Polymerfilms. Die Prüfsubstanzen des Öltests können in Folge sowohl bei Einsatz anionischer als auch nichtionischer Tenside nicht mehr so gut abgewiesen werden wie vor den Wäschen.

5.4.2 Einfluss des Resttensidgehalts auf die Hydro- und Oleophobie

Nach den im vorherigen Abschnitt aufgeführten Erklärungsansätzen ist der Resttensidgehalt des Textils nach den sich an den Waschprozess anschließenden Spülgängen ein weiterer Faktor, der die Hydro- und Oleophobie beeinflusst. Die aus der Praxis ermittelten Richtwerte [93, 94] werden im Laborwaschprozess bei 60 °C mit zwei Spülgängen für die anionischen Tenside an den untersuchten Ausrüstungen nicht überschritten (Resttensidmengen zwischen 50 und 150 µg pro Gramm Textil). Für die nichtionischen Tenside werden die Richtwerte zum Teil sehr deutlich überschritten. Die durchschnittlich gemessenen Resttensidmengen liegen im Bereich zwischen 3000 und 7000 µg pro Gramm Textil, zum Teil vereinzelt auch noch höher. Die Spülwirkung des Laborwaschprozesses ist nicht direkt mit der eines gewerblichen Waschprozesses vergleichbar. Die Ursache liegt darin, dass in einem gewerblichen Waschprozess aufgrund der eingesetzten Maschinen eine größere mechanische Belastung vorliegt. Deshalb war grundsätzlich davon auszugehen, dass die Resttensidmengen im Laborwaschprozess höher liegen, insbesondere bei nichtionischen Tensiden. Mit 1 g/l Tensid wurde auch eine hohe Tensidkonzentration in den Waschversuchen eingesetzt, die deutlich über der jeweiligen cmc der nichtionischen Tenside liegt. An den Prüflingen der Laborwaschprozesse bei 60 °C mit vier Spülgängen werden für die Ausrüstungen Resttensidmengen an nichtionischen Tensiden zwischen 130 und 3300 µg pro Gramm Textil gefunden. Diese Ergebnisse liegen eher im Bereich der in der Praxis erzielten Werte (vgl. Tabellen 36 bis 39).

In der Abbildung 45 wird am Beispiel der Ausrüstung C6-F1 gezeigt, dass für sehr hohe Resttensidgehalte (> 1000 µg pro Gramm Textil) die Hydrophobie sich mit zunehmendem Resttensidgehalt auf dem Textil vermindert. Der Kontaktwinkel nimmt mit steigendem Tensidgehalt von ca. 125-135° auf Werte im Bereich von 110° ab. Eine Abhängigkeit zwischen Resttensidgehalt und Kontaktwinkel wird ersichtlich. Dieser Zusammenhang ist für die praxisrelevanten Resttensidmengen kleiner als 1000 µg pro Gramm Textil in dieser

Form nicht mehr feststellbar. Die Kontaktwinkel bewegen sich für diese Resttensidmengen im Bereich von 125-135°. Dies gilt auch für die anderen Ausrüstungen (vgl. Tabellen 36 bis 39). So finden sich bei der Ausrüstung C8-F1 bei Resttensidmengen $< 1000 \mu\text{g}$ pro Gramm Textil Kontaktwinkel im Bereich von 125-140°. Diese Bandbreite spricht dafür, dass bei geringen Resttensidmengen ($< 1000 \mu\text{g}$ pro Gramm Textil) der strukturelle Aufbau des Tensids die Hydrophobie aufgrund von An- und/oder Einlagerungsverhalten in bzw. auf die Polymerschicht entscheidend beeinflusst (siehe auch Kapitel 5.5). Bei ermittelten Resttensidmengen größer als $1000 \mu\text{g}$ pro Gramm Textil wird das Tensid vermutlich zum Teil nur noch auf der Oberfläche angelagert. Die Oberflächenspannung des Wassertropfens wird dadurch bei Kontakt mit der Textiloberfläche herabgesetzt. Wasser wird nicht mehr so gut abgewiesen und ein Verlust der Hydrophobie beobachtet.

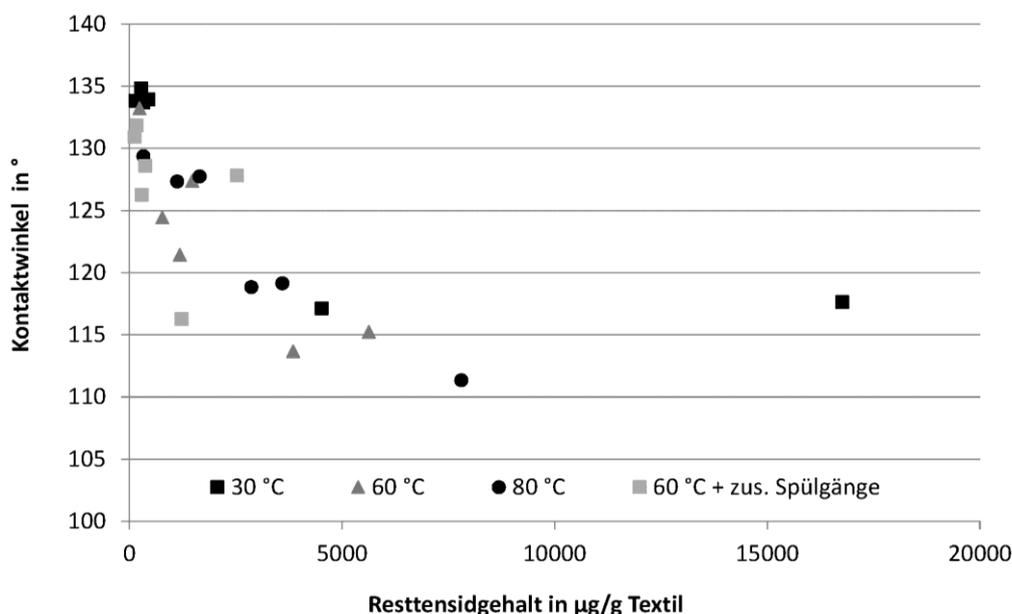


Abbildung 45: Einfluss des Resttensidgehalts der untersuchten nichtionischen Tenside auf den Kontaktwinkel bei unterschiedlichen Waschbedingungen am Beispiel der Ausrüstung C6-F1 (siehe Tabelle 37).

Für die Oleophobie zeigt Abbildung 46 am Beispiel der Ausrüstung C6-F1 die Veränderung der Ölnote mit steigendem Resttensidgehalt. Für die Ausrüstung C6-F1 liegen die gemessenen Ölnoten für Resttensidmengen $< 1000 \mu\text{g}$ pro Gramm Textil zwischen 3 und 5,5. Die erhaltenen Ölnoten sind weiterhin im Bereich zwischen 3 und 5,5, wenn die Resttensidmengen oberhalb dieses Richtwertes liegen. Für die anderen Ausrüstungen gilt dies ebenso (vgl. Tabellen 36 bis 39). Die beobachtete Spannbreite zwischen den ermittelten Ölnoten bei niedrigen Resttensidmengen ($< 1000 \mu\text{g}$ pro Gramm Textil) stützt die Vermutung, dass der strukturelle Aufbau des Tensids die Oleophobie nach Wäschen beeinflusst (vgl. mit den Ergebnissen der Hydrophobie auf S.109f).

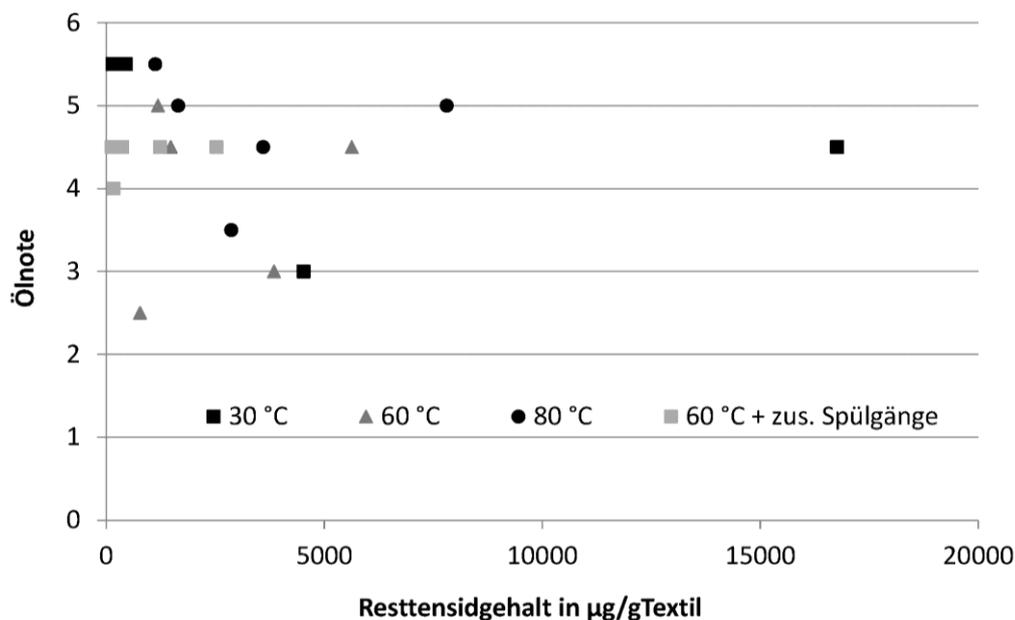


Abbildung 46: Einfluss des Resttensidgehalts der einzelnen nichtionischen Tenside auf dem Textil bei unterschiedlichen Waschbedingungen am Beispiel der Ausrüstung C6-F1 (siehe Tabelle 37).

Die Ergebnisse deuten auf ein unterschiedliches An- und Einlagerungsverhalten der nichtionischen Tenside an bzw. in die Polymerschicht hin: Vermutlich ist eine Einlagerung der Tenside in die Polymerschicht gegenüber einer Anlagerung an die Oberfläche bevorzugt. Selbst bei geringen Resttensidmengen findet sich eine Einlagerung in die Polymerschicht. In der Schicht selber sind dementsprechend auch bei geringen Tensidmengen Störungen zu beobachten. Sie führen zur Veränderung des dispersen Anteils der freien Oberflächenenergie der Polymerschicht und zu einer Verminderung der Oleophobie. An der Oberfläche ist bei niedrigen Resttensidgehalten die Belegung mit Tensiden geringer als bei höheren Resttensidmengen, und der Einfluss auf die Hydrophobie geringer.

Die Untersuchungen wurden bei Konzentrationen oberhalb der cmc der jeweiligen Tenside durchgeführt. Der Einfluss der Tensidkonzentration wurde in den Untersuchungen nicht berücksichtigt. Bei Konzentrationen unterhalb der cmc liegen Tensidmonomere vor, die sich ebenfalls in die Polymerschicht einlagern können.

5.4.3 Einfluss des HLB-Wertes und des Ethoxylierungsgrads auf die Hydro- und Oleophobie

Einfluss des HLB-Wertes auf die Hydro- und Oleophobie

Wie im Kapitel 5.4.2 gezeigt wurde, ist ein Einfluss des Resttensidgehalts nichtionischer Tenside auf dem Textil auf die Abnahme insbesondere der Hydrophobie nach Wäschen

nachweisbar. Dabei korreliert der Resttensidgehalt mit dem strukturellen Aufbau und damit dem HLB-Wert. Im DBU-Projekt AZ 29716 [1] konnte bereits der Einfluss des HLB-Werts auf die Hydro- und Oleophobie nach Wäschen von Tensidmischungen (EO3 und EO9) gezeigt werden. Um den Zusammenhang zwischen HLB-Wert und Resttensidgehalt zu veranschaulichen zeigt die Abbildung 47 die Abhängigkeit der ermittelten Resttensidmengen der Laborwaschversuche (zwei Spülgänge) vom HLB-Werte des eingesetzten Tensids. Dabei wurden für die untersuchten Tenside die in Tabelle 3 aufgeführten Werte verwendet [97]. Tendenziell kann beobachtet werden, dass der Gehalt an Resttensid auf dem Textil mit zunehmendem HLB-Wert, und bei den untersuchten nichtionischen Tensiden auch mit steigendem Ethoxylierungsgrad, abnimmt. Die ermittelten Resttensidmengen für die beiden Tenside TO3 bzw. AEO3 liegen für die Ausrüstungen C8-F1 und C6-F1 auch wesentlich höher als für die nichtionischen Tenside mit höherem HLB-Wert. Für diese beiden Tenside werden Resttensidmengen über 2500 μg pro Gramm Textil ermittelt, während mit zunehmendem HLB-Wert die Resttensidmengen in der Regel unterhalb dieses Wertes liegen. Dies ist auch für die Ausrüstungen C8-F2 und C6-F2 beobachtbar (vgl. Tabellen 36 bis 39).

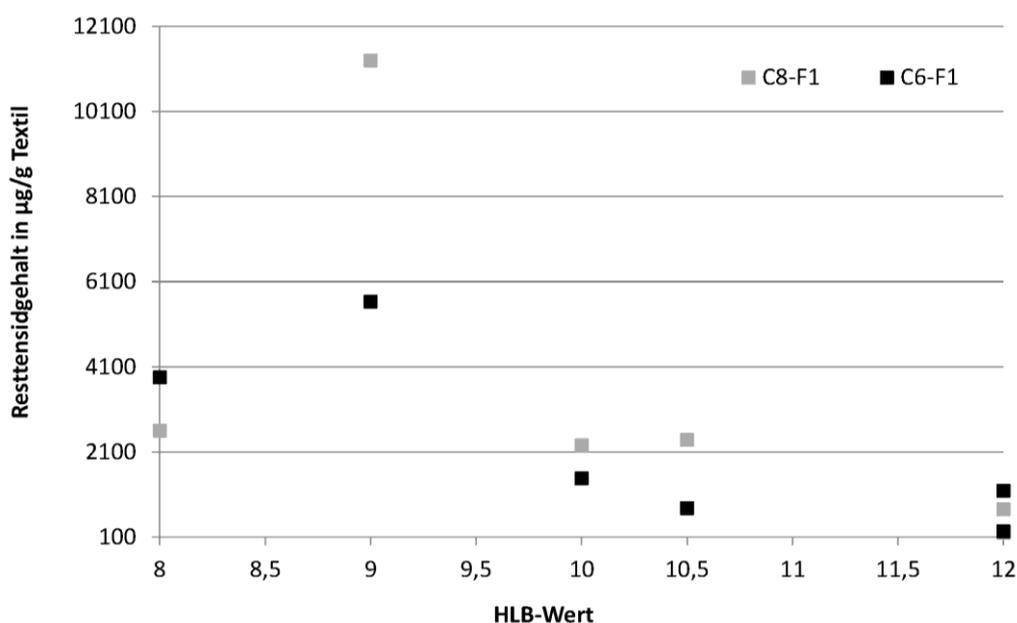


Abbildung 47: Einfluss des HLB-Werts des eingesetzten Tensids auf den Resttensidgehalt am Beispiel der Ausrüstungen C8-F1 und C6-F1 (Waschtemperatur 60 °C; siehe Tabellen 36 und 37).

Anhand der Simulationsergebnisse im Kapitel 5.1 ist eine Abhängigkeit des Resttensidgehalts vom HLB-Wert zu erwarten: In den Simulationen zeigt sich, dass die eingesetzten nichtionischen Tenside mit abnehmendem Ethoxylierungsgrad (und damit HLB-Wert) zunehmend hydrophober, und damit der disperse Anteil an der Wechselwirkung mit

fluorierten Molekülen wichtiger wird. Die Absorption des Tensids an die Textiloberfläche bzw. die Einlagerung in die fluorierte Polymerschicht verstärkt sich dadurch. Mit zunehmender Kopfgruppengröße ist davon auszugehen, dass die Oberfläche der Textilfaser bereits bei geringer Tensidkonzentration (Resttensidmenge) vollständig belegt ist (vgl. Argumentation im Kapitel 5.4.2). Für die beiden Tenside AEO3 und TO3 ist der Resttensidgehalt also zum Einen aufgrund der dispersen Wechselwirkung zwischen Alkylgrundgerüst und fluorierte Polymerschicht und zum Anderen aufgrund der geringeren Kopfgruppe höher. Damit erklärt sich der auffallende Sprung in den Resttensidmengen.

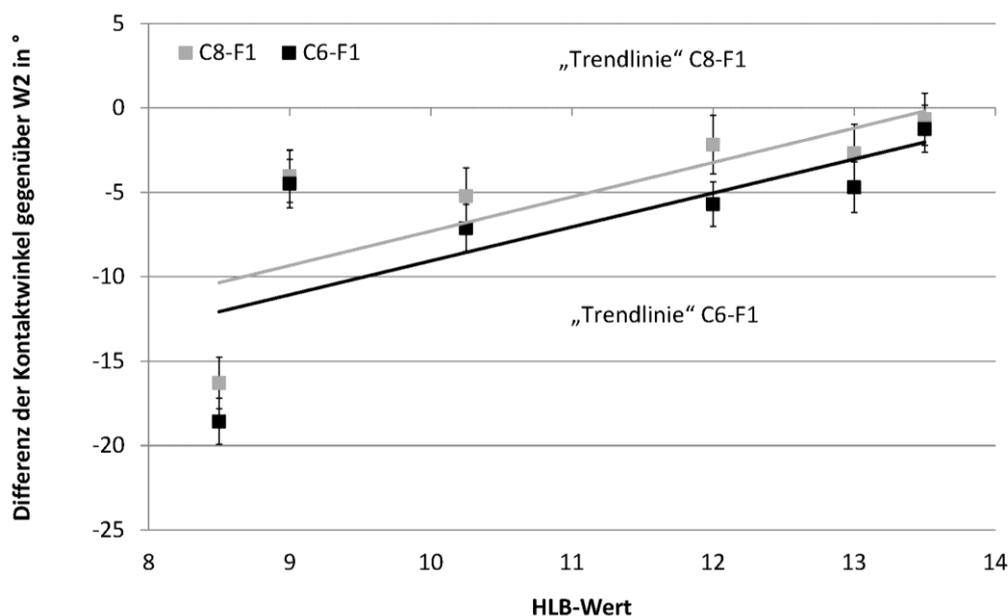


Abbildung 48: Einfluss des gemittelten HLB-Wert der nichtionischen Tenside auf die Kontaktwinkeldifferenz zu W2 für die Ausrüstungen C8-F1 und C6-F1 (siehe Tabellen 32 und 33).

Den Einfluss des HLB-Wertes des eingesetzten Tensids auf die Veränderungen der Hydrophobie nach Wäschen zeigt die Abbildung 48 am Beispiel der Ausrüstungen C8-F1 und C6-F1. Aufgetragen ist der mittlere HLB-Wert der für diesen EO-Grad eingesetzten nichtionischen Tenside gegenüber der Veränderung der Hydrophobie (Kontaktwinkeldifferenz zur Waschflotte W2). Es werden die für jeden Ethoxylierungsgrad über die unterschiedlichen Grundgerüste gemittelten HLB-Werte verwendet, und beide Alkylgrundgerüste gemeinsam betrachtet. Die Kontaktwinkeldifferenz nimmt mit steigendem HLB-Wert von Werten zwischen -10 und -20° auf Werte zwischen -5 und 0° zu. Tendenziell ist es möglich, den Zusammenhang mit einer linearen Trendlinie zu beschreiben.

Die HLB-abhängige Veränderung der Kontaktwinkel korreliert mit der Änderung des

Resttensidgehalts (siehe Abbildung 47). Mit zunehmendem HLB-Wert ist die Abnahme der Hydrophobie aufgrund der abnehmenden dispersen Wechselwirkungen zwischen den nichtionischen Tensiden und der fluorierten Polymerschicht geringer, was mit die in Kapitel 5.1 durch Simulationen gezeigte Abnahme des dispersen Anteils der sterischen Gesamtenergie korreliert.

Die beiden in Tabelle 3 aufgeführten anionischen Tenside mit hohem HLB-Wert (> 20) weisen durchschnittlich für alle Ausrüstungen niedrige Kontaktwinkeldifferenzen im Bereich $\pm 3^\circ$ auf. Auch in diesem Fall gilt der Zusammenhang zwischen hohem HLB-Wert und niedriger Kontaktwinkeldifferenz. Für die anderen beiden Ausrüstungen sind die beobachteten Zusammenhänge vergleichbar (vgl. Tabellen 34 und 35).

Die Veränderungen der Oleophobie in Abhängigkeit des HLB-Wertes sind in der Abbildung 49 abgebildet.

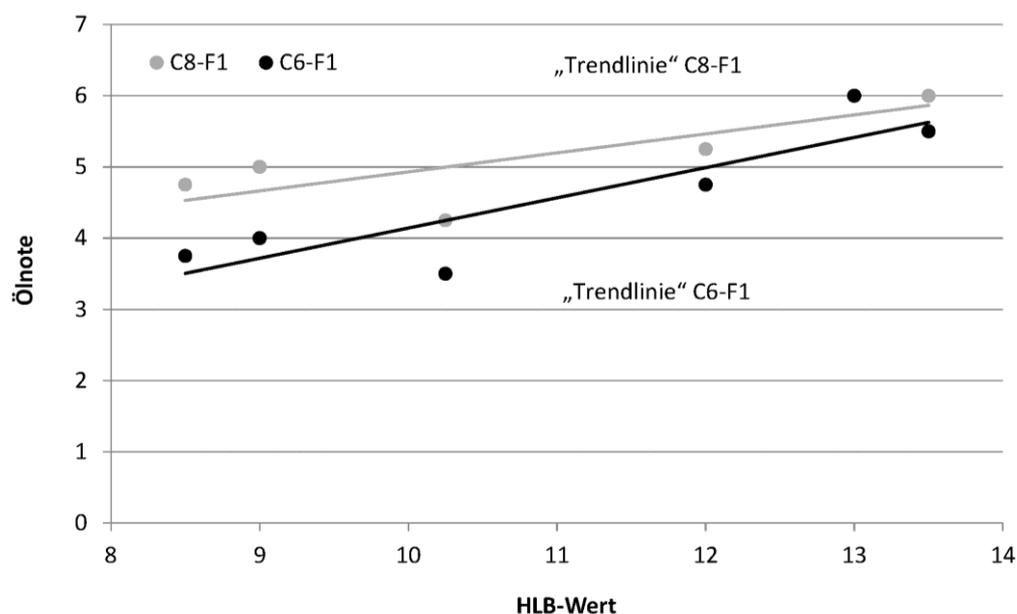


Abbildung 49: Einfluss des gemittelteren HLB-Wertes der nichtionischen Tenside auf die Ölnote für die Ausrüstungen C8-F1 und C6-F1 (siehe Tabellen 32 und 33).

Dabei werden, wie auch für die Hydrophobie, für jeden Ethoxylierungsgrad die über die unterschiedlichen Grundgerüste gemittelten Ölnoten aufgetragen. Die gemessenen Ölnoten befinden sich im Bereich von 3-6. Innerhalb der Gruppe der nichtionischen Tenside wird eine tendenzielle Zunahme mit dem HLB-Wert beobachtet. Dabei beträgt die Zunahme 1-2 Ölnoten. Dies gilt für die beiden abgebildeten Ausrüstungen gleichermaßen. Die tendenziell HLB-abhängige Veränderung der Ölnoten der nichtionischen Tenside korreliert, wie auch die der Hydrophobie, mit der Änderung des Resttensidgehalts (siehe

Abbildung 47). Es werden mit zunehmendem HLB höhere Ölnoten erhalten. Vermutlich ist dies aufgrund der abnehmenden dispersen Wechselwirkungen zwischen den nicht-ionischen Tensiden und der fluorierten Polymerschicht der Fall.

Werden die beiden in Tabelle 3 aufgeführten anionischen Tenside miteinbezogen, so ist der beschriebene Trend nicht mehr beobachtbar. Die gemessenen Ölnoten liegen für diese Tenside ebenfalls im Bereich von 3-6. Ein Grund kann sein, dass sich die Gruppe der eingesetzten anionischen Tenside strukturell stärker im Grundgerüst als die Gruppe der nichtionischen Tenside unterscheiden. Deshalb kann das An- und Einlagerungsverhalten in die fluorierte Polymerschicht, welches die Oleophobie beeinflusst, verschieden sein. Diese Zusammenhänge gelten auch für die Ausrüstungen C8-F2 und C6-F2 (siehe Tabellen 34 und 35).

Einfluss des Ethoxylierungsgrads und des Alkylgrundgerüsts auf die Hydro- und Oleophobie

Wie im Kapitel 5.4.1 bereits ausgeführt, zeigt sich für die in der Arbeit eingesetzten nichtionischen Tenside eine Abhängigkeit der nach den Laborwaschprozessen gemessenen Kontaktwinkel gegenüber dem Ethoxylierungsgrad. In der Abbildung 50 ist der Verlauf der Kontaktwinkeldifferenz, die über die unterschiedlichen Alkylgrundgerüste gemittelt wurden, in Abhängigkeit des Ethoxylierungsgrads dargestellt.

Wie bereits in Kapitel 5.4.2 diskutiert, erhöht sich die Abnahme der Hydrophobie mit steigenden Resttensidgehalt sowie zunehmendem A_0 (vgl. Abbildung 49). Nach der Tabelle 4 nimmt A_0 von EO3 nach EO9 konsequent zu. Mit zunehmendem Ethoxylierungsgrad nimmt die Kontaktwinkeldifferenz betragsmäßig von Werten im Bereich $15^\circ \pm 5$ auf Werte im Bereich $0^\circ \pm 5$ ab. Dies ist für beide Ausrüstungen der Fall, wobei sich die Kontaktwinkel der C₈-Chemie in der gleichen Größenordnung wie diejenigen der C₆-Chemie befinden. Dieser Zusammenhang kann auch für die Ausrüstungen C8-F2 und C6-F2 gezeigt werden (siehe Tabellen 34 und 35).

Die Kontaktwinkel (bzw. die Differenzen) können auch für beide Grundgerüste einzeln betrachtet werden. Hierbei wird deutlich, dass der Einfluss des Ethoxylierungsgrads auf die Hydrophobie für die beiden unterschiedlichen Grundgerüste sehr ähnlich ist. Es kann zwischen den Kontaktwinkeln der beiden Alkylgrundgerüsten nicht unterschieden werden (Unterschiede im Bereich von $\pm 3^\circ$; vgl. Tabellen 32 bis 35).

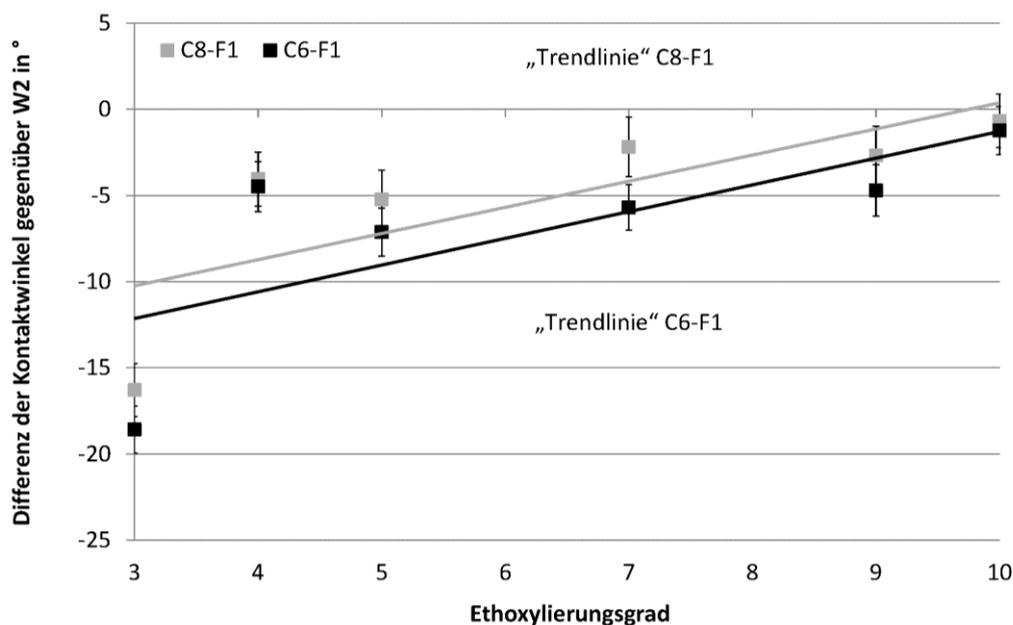


Abbildung 50: Darstellung der gemittelten Kontaktwinkeldifferenz in Abhängigkeit des Ethoxylierungsgrads für die Ausrüstungen C8-F1 und C6-F1 (siehe Tabellen 32 und 33).

Bezüglich der Oleophobie können die diskutierten Zusammenhänge zwischen HLB-Wert und Ölnote für die nichtionischen Tenside auch auf die Korrelation von Ethoxylierungsgrad und Ölnote übertragen werden. Dies wird anhand der über die unterschiedlichen Alkylgrundgerüste gemittelten Ölnoten in Abhängigkeit des Ethoxylierungsgrads für die Ausrüstungen C8-F1 und C6-F1 gezeigt (Abbildung 51).

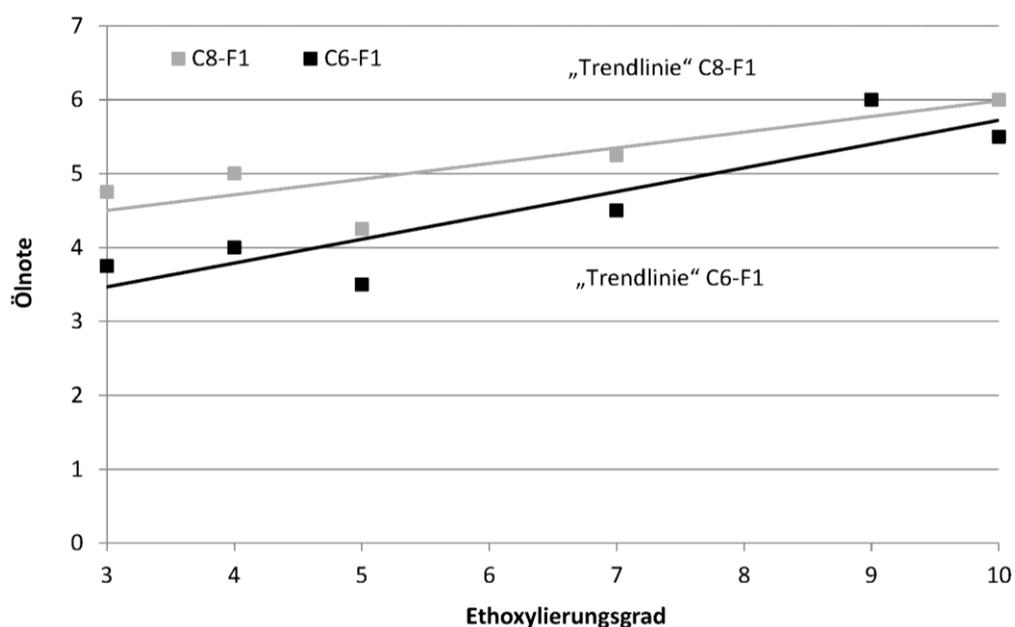


Abbildung 51: Verlauf der über die unterschiedlichen Alkylgrundgerüste gemittelten Ölnoten in Abhängigkeit des Ethoxylierungsgrads für die Ausrüstungen C8-F1 und C6-F1 (siehe Tabellen 32 und 33).

Die gemessenen Ölnoten liegen im Bereich 3-6. Tendenziell wird eine Zunahme der Ölnote für höhere Ethoxylierungsgrade des nichtionischen Tensids um ca. 1-2 Ölnoten beobachtet. Die erhaltenen Ölnoten der C₆-Chemie liegen durchschnittlich 0,5-1 Ölnote unterhalb der für die C₈-Chemie ermittelten Ölnote.

Für die Ausrüstungen C8-F2 und C6-F2 können vergleichbare Zusammenhänge gezeigt werden (vgl. Tabellen 34 und 35). Die Ölnoten können auch für die beiden Alkylgrundgerüste einzeln betrachtet werden. Hierbei wird deutlich, dass der Einfluss des Ethoxylierungsgrads auf die Oleophobie für die beiden unterschiedlichen Grundgerüste vergleichbar ist. Zwischen den beiden Alkylgrundgerüsten kann nicht differenziert werden (Unterschiede im Bereich von ± 1 Ölnote).

Einfluss der Waschtemperatur bei den nichtionischen Tensiden auf die Hydro- und Oleophobie

Aufgrund der Trübungstemperatur der nichtionischen Tenside wurde bei unterschiedlichen Waschtemperaturen untersucht, ob eine Abhängigkeit der Veränderung der Hydro- und Oleophobie bei Wäschen mit Tensidlösung aufgrund von Unter- bzw. Überschreitung des Trübungspunktes besteht. Wie im Kapitel 5.3.3 bereits dargelegt, ist der Erhalt der Hydro- und Oleophobie bei Wäschen mit der Waschflotte W1 nicht direkt von der Waschtemperatur abhängig. Dies kann aber auch für andere Waschflotten gezeigt werden. Dabei ist dieser Zusammenhang unabhängig von der betrachteten Ausrüstung. Sollten für die unterschiedlichen Waschtemperaturen bei Wäschen mit nichtionischem Tensid Temperaturabhängigkeiten auftreten, ist dies auf die Wechselwirkung mit dem Parameter Chemie (nichtionische Tenside) zurückzuführen. Die Waschtemperaturen des Laborwaschprozesses wurden zwischen 30 und 80 °C für die unterschiedlichen nichtionischen Tenside variiert. Der Einfluss der Waschtemperatur auf die Hydro- und Oleophobie wird anhand von Laborwaschprozessen bei 30 und 80 °C untersucht. Um den Einfluss der Waschmittelchemie zunächst auszuschließen, wird W1 als Waschflotte betrachtet. Die Versuche werden praxisnah unter mechanischer Belastung durchgeführt, um den Einfluss der Temperatur auf die Stabilität und Homogenität des fluorierten Polymerfilms zu erfassen. Die mechanische Belastung der beiden Waschprozesse ist ähnlich, allerdings bei einer Waschtemperatur von 80 °C minimal größer: Bei einer Waschtemperatur von 30 °C beträgt die Dauer des Waschprogramms 90 min, während sie bei einer Waschtemperatur von 80 °C aufgrund der Heiz- und Abkühlphase 105 min beträgt. Damit der Unterschied in einem vernachlässigbaren Bereich bleibt, wurden nur drei Waschzyklen durchgeführt.

Die Abhängigkeit des Resttensidgehalts von der Temperatur ist in der Abbildung 52 am Beispiel des Ethoxylierungsgrads 5 (AO5, lineares Grundgerüst) beschrieben. Dieses Tensid besitzt einen Trübungspunkt in der Nähe von 60 °C, so dass jeweils eine Waschttemperatur deutlich über- sowie unterhalb des Trübungspunktes vorliegt. Für alle Ausrüstungen ist eine Zunahme des Resttensidgehalts mit steigender Waschttemperatur zu beobachten. Dabei bewegen sich die durchschnittlichen Resttensidmengen für eine Waschttemperatur von 30 °C unter 1000 µg pro Gramm Textil. Für die Waschttemperatur von 60 °C bewegen sich die bestimmten Tensidmengen zwischen 1000 und 3000 µg pro Gramm Textil und erhöhen sich für eine Waschttemperatur von 80 °C auf Tensidmengen zwischen 2000 und 8000 µg pro Gramm Textil. Vermutlich ist die vermehrte Einlagerung von Tensiden auf die mit zunehmender Waschttemperatur immer beweglicher werdenden perfluorierten Seitenketten der Polymerschicht zurückzuführen (vgl. Kapitel 2.3).

Bei den anderen Tensiden ist in den meisten Fällen ein ähnliches Verhalten zu beobachten und bei zunehmender Waschttemperatur ein höherer Resttensidgehalt zu finden (vgl. Tabellen 36 bis 39). Dieser, am Beispiel des Tensids AO5 gezeigte Trend, liefert einen Hinweis darauf, dass bei höheren Waschttemperaturen vermehrt eine Diffusion der Tenside in die Polymerschicht erfolgt.

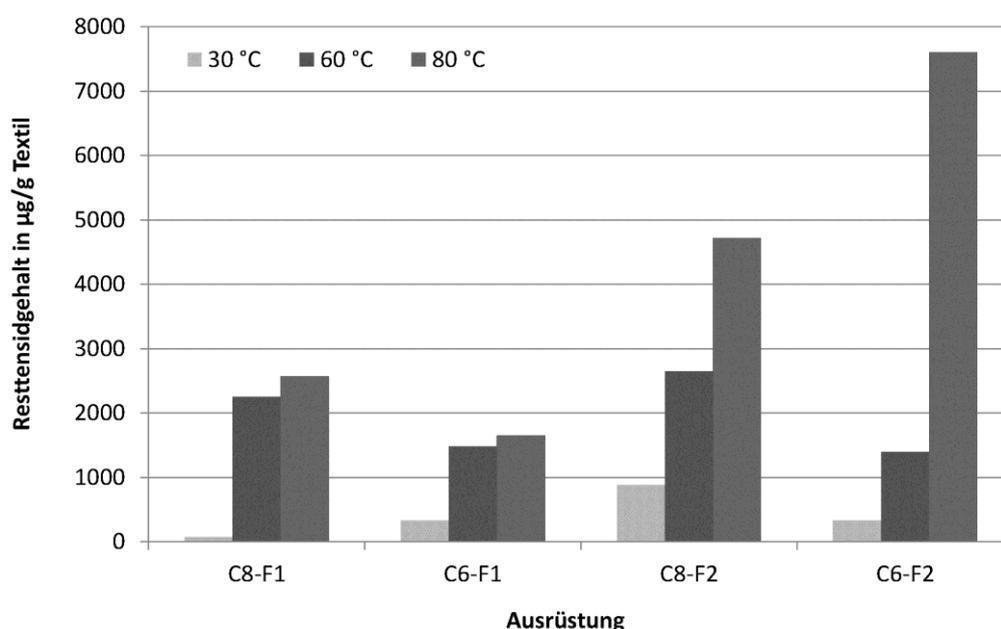


Abbildung 52: Veränderung des Resttensidgehalts mit der Waschttemperatur am Beispiel des Ethoxylierungsgrads 5 (lineares Grundgerüst). Dargestellt sind die jeweils für die unterschiedlichen Ausrüstungen gemessenen Resttensidmengen (siehe Tabellen 36 bis 39).

Für die beiden Tenside mit einem Ethoxylierungsgrad von 5 ist dieser Zusammenhang am deutlichsten zu beobachten (siehe Abbildung 52), da jeweils eine Waschtemperatur deutlich unter- und oberhalb des Trübungspunktes vorliegt (30 und 80 °C). Der Trübungspunkt kann die Adsorption der Tenside beeinflussen, da an diesem Punkt eine Trennung der Flotte in eine tensidreiche und wasserreiche Phase stattfindet.

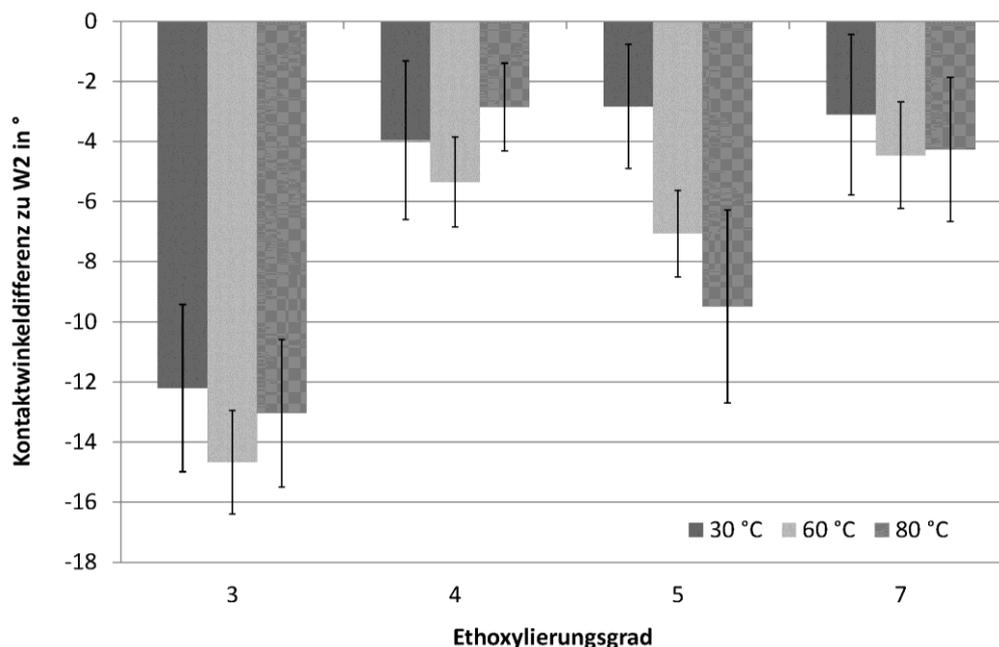


Abbildung 53: Kontaktwinkeldifferenz zur Waschflotte W2 in Abhängigkeit der Waschtemperatur und des Ethoxylierungsgrads. Die Mittelung wurde für die einzelnen Ausrüstungen für jeden Ethoxylierungsgrad vorgenommen. Für jeden Ethoxylierungsgrad sind die über die unterschiedlichen Ausrüstungen gemittelten Werte aufgetragen (siehe Tabellen 32 bis 35).

Um die Veränderungen der Hydrophobie in Abhängigkeit der Waschtemperatur darzustellen, ist in der Abbildung 53 die über die Ausrüstungen gemittelten Messwertänderungen nach den Wäschen mit den Tensiden zur Waschflotte W2 in Abhängigkeit vom Ethoxylierungsgrad für die Waschtemperaturen 30, 60 und 80 °C aufgetragen. Dabei werden für jede Ausrüstung für die einzelnen Ethoxylierungsgrade die gemittelten Werte verwendet. Die Differenzen sind in der Abbildung so aufgetragen, dass ein umso geringerer Kontaktwinkel nach Waschungen mit Tensidlösung erhalten wird, je größer die Differenz betragsmäßig ist. Für alle Waschtemperaturen nimmt die Kontaktwinkeldifferenz mit dem Ethoxylierungsgrad generell ab. Dabei nimmt der Betrag der Kontaktwinkeldifferenz von durchschnittlich ca. 10 bis 15° für den Ethoxylierungsgrad 3 auf Werte zwischen 0 und 5° für den Ethoxylierungsgrad 7 ab. Dies entspricht dem für die Hydrophobie bereits im Kapitel 5.4.1 an einzelnen Ausrüstungen gezeigten Trend bezüglich der nichtionischen Tenside. Bis auf den Ethoxylierungsgrad 5 verändert sich der

Betrag der Kontaktwinkeldifferenz innerhalb eines Ethoxylierungsgrads bei den unterschiedlichen Waschttemperaturen nicht. Er liegt innerhalb eines Bereichs von $\pm 3^\circ$.

Für den Ethoxylierungsgrad 5 hingegen kann eine Zunahme der Kontaktwinkeldifferenz mit steigender Waschttemperatur beobachtet werden. Es unterscheiden sich die Kontaktwinkeldifferenzen bei einer Waschttemperatur von 30 und 80 °C deutlich. Dies kann ein weiterer Hinweis darauf sein, dass die mit steigender Waschttemperatur zunehmende Mobilität der perfluorierten Seitenketten eine Ein- aber auch die Anlagerung von Tensiden erleichtert. Der Unterschied kann darauf zurückgeführt werden, dass für dieses Tensid die Differenz der Waschttemperatur zum Trübungspunkt am größten ist. Aufgrund des hohen Resttensidgehalts bei 80 °C Waschttemperatur (zwischen 2000 und 8000 μg pro Gramm Textil) kann angenommen werden, dass ein Teil der Tenside auf der Oberfläche verbleibt.

In der Abbildung 54 sind die über die unterschiedlichen Ausrüstungen gemittelten Ölnoten nach den Waschprozessen mit den Tensiden in Abhängigkeit vom Ethoxylierungsgrad für die Waschttemperaturen 30, 60 und 80 °C aufgetragen.

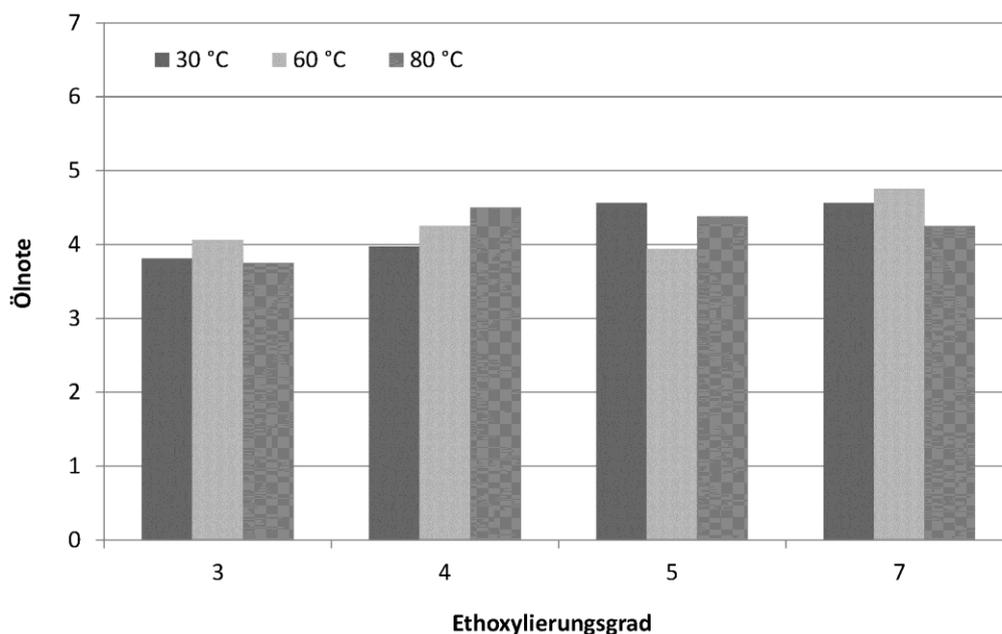


Abbildung 54: Ölnote in Abhängigkeit der Waschttemperatur und des Ethoxylierungsgrads (Mittelung über die einzelnen Ausrüstungen für jeden Ethoxylierungsgrad). Für jeden Ethoxylierungsgrad sind die über die unterschiedlichen Ausrüstungen gemittelten Werte aufgetragen (siehe Tabellen 32 bis 35).

Für die Oleophobie ist tendenziell für die über die einzelnen Alkylgrundgerüste gemittelten Ölnoten mit zunehmendem Ethoxylierungsgrad hinweg eine leichte Zunahme zu verzeichnen. Im Durchschnitt beträgt diese zwischen 0,5 und 1 Ölnote. Es kann hinsicht-

lich der Temperatur bei keinem Ethoxylierungsgrad ein deutlicher Einfluss erkannt werden. Auch beim Ethoxylierungsgrad 5, bei dem für die Hydrophobie ein Einfluss der Waschtemperatur nachgewiesen wurde, zeigt sich kein Unterschied. Vermutlich treten bereits bei geringen Resttensidmengen deutliche Veränderungen des dispersen Anteils der Oberflächenenergie auf, so dass mit Messungen anhand von unpolaren Flüssigkeiten keine Differenzierung zeigen.

5.4.4 Analyse des Einflusses von Tensiden auf die Hydro- und Oleophobie

Die zum Einfluss von Tensidsystemen auf die Hydro- und Oleophobie gewonnenen Erkenntnisse können folgendermaßen zusammengefasst und bezüglich der These C analysiert werden:

- Wäschen mit verschiedenen tensidhaltigen Waschflotten weisen selbst bei geringer Mechanik signifikant unterschiedliche Einflüsse auf die Hydrophobie auf. Im Falle von Wäschen mit anionischen Tensiden zeigt sich keine zusätzliche Erniedrigung des Kontaktwinkels gegenüber Wäschen mit einer rein alkalischen Waschflotte. Nichtionische Tenside weisen im Mittel einen stärkeren Einfluss auf die Hydrophobie als die anionischen Tenside auf. Die Oleophobie wird von anionischen und nichtionischen Tensiden im Laborwaschprozess in gleichem Ausmaß beeinflusst. Dabei ist eine Abnahme der Oleophobie bei Wäschen mit Tensiden gegenüber dem Neuzustand sichtbar.
- Der Verlust der Hydrophobie ist bei niedrigen Ethoxylierungsgraden hoch und nimmt mit steigendem Ethoxylierungsgrad - und damit auch HLB-Wert - ab, wobei das Grundgerüst bei den untersuchten nichtionischen Tensiden keinen signifikanten Einfluss zeigt. Innerhalb der Gruppe der nichtionischen Tenside ist für die Oleophobie eine tendenzielle Korrelation mit dem Ethoxylierungsgrad, wie bei der Hydrophobie diskutiert, sichtbar. Die für die Hydro- und Oleophobie erhaltenen Ergebnisse stützen insgesamt These C.
- Die in Simulationen mit der MM2-Kraftfeldmethode gezeigte Abnahme des dispersen Anteils der Wechselwirkungsenergie zwischen Tensiden und fluorierten Molekülen mit zunehmendem Ethoxylierungsgrad stützt diese experimentellen Ergebnisse.
- Resttensidbestimmungen belegen höhere Resttensidmengen für nichtionische Tenside als für anionische Tenside. Für die nichtionischen Tenside nimmt mit zunehmendem HLB-Wert der Resttensidgehalt ab. Es zeigt sich hier ebenfalls eine Korrelation zu dem von EO3 nach EO10 konsequent abnehmenden A_0 . Eine grundsätzliche Temperaturab-

hängigkeit konnte für die unterschiedlichen ethoxylierten nichtionischen Tenside weder für die Hydro- noch die Oleophobie festgestellt werden. Lediglich der für den Ethoxylierungsgrad 5 temperaturabhängige Resttensidgehalt beeinflusst die Hydrophobie.

5.5 Untersuchungen zum An- und Einlagerungsverhalten der Tenside auf und in der fluorierten Polymerschicht

Um die in den Kapiteln 5.3 und 5.4 gewonnenen Ergebnisse hinsichtlich der Veränderung von Hydro- und Oleophobie zu untermauern und in Bezug auf die obigen Thesen A-C zu setzen, werden mittels XPS-Messungen Bestimmungen des Fluorgehalts an der Textiloberfläche durchgeführt (siehe Abbildung 55).

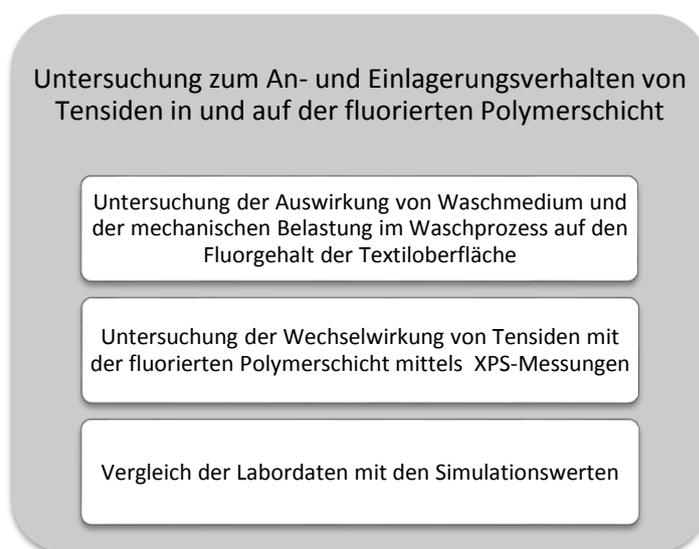


Abbildung 55: Übersicht über den Abschnitt „Untersuchungen zum An- und Einlagerungsverhalten in und auf der fluorierten Polymerschicht“.

Die Veränderungen des Fluorgehalts werden bezüglich der Auswirkungen der Sinnerschen Parameter auf die Hydro- und Oleophobie und der Modellvorstellungen zur Ein- und Anlagerung der Tenside analysiert.

5.5.1 Untersuchung der Auswirkung von Waschmedium und der mechanischen Belastung im Waschprozess auf den Fluorgehalt der Textiloberfläche

Der Fluorgehalt auf der Textiloberfläche für die beiden Ausrüstungen mit Boostersystem wurde im Rahmen des DBU Forschungsvorhabens AZ 29716 [1] untersucht. Für die Ausrüstungen C8-F1, C6-F1 und C8-F2 wurde ein Fluorgehalt an der Oberfläche im Neuzustand innerhalb einer vergleichbaren Größenordnung (39-43 %, vgl. Tabelle 17)

ermittelt. Anhand von Tiefenprofilmessungen mit XPS wurden die Schichtdicke und der Aufbau der FC-Polymerschicht auf der Textilfaser genauer untersucht (Ausrüstung C8-F1). Die Messungen ergaben eine Schichtdicke der fluorierten Polymerschicht im Bereich von ca. 50-100 nm. Es ist anzunehmen, dass aufgrund dieser Schichtdicke der Polymerfilm durch die mechanische Belastung innerhalb von 10 bis 30 Praxiswaschzyklen nicht vollständig abgetragen wird.

Der Einfluss von unterschiedlichen Waschmedien auf den Fluorgehalt der Textiloberfläche ist für die beiden Ausrüstungen C8-F1 sowie C6-F1 in der Abbildung 56 dargestellt. Mit zunehmender mechanischer Belastung liegt der Fluorgehalt für die Waschflotte W1 nach den Wäschen höher als für W3. Für die Ausrüstung C8-F1 beträgt der Fluorgehalt nach 900 min Gesamtwaschdauer nur noch ca. 30 at %, für W1 noch über 45 at %. Der für die C₆-Chemie ermittelte Fluorgehalt ist sowohl für die Waschflotte W1 als auch W3 niedriger als für die C₈-Chemie. Der Unterschied vergrößert sich mit zunehmender Gesamtwaschdauer. Nach 900 min liegt der Fluorgehalt für C6-F1 bei nur noch ca. 15 at % (Wäschen mit W3). Der Unterschied im Fluorgehalt zur Ausrüstung C8-F1 beträgt ca. 15 %. Nach Wäschen mit W1 wird ein geringerer Unterschied ermittelt (5-10 %).

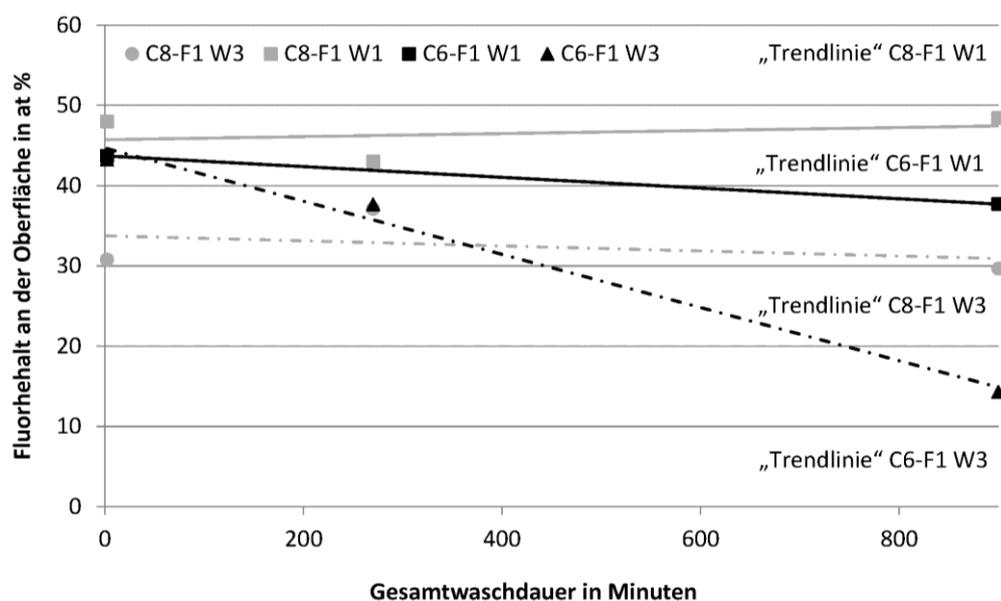


Abbildung 56: Einfluss der Gesamtwaschdauer auf den Fluorgehalt an der Textiloberfläche am Beispiel der Ausrüstungen C8-F1 und C6-F1 (Waschflotten W1 und W3; siehe Tabellen 18, 28 und 29).

In der Abbildung 57 wird der Einfluss der Mechanik am Beispiel der Waschflotte W2 für die Ausrüstungen C8-F1 und C6-F1 sichtbar. Für die Ausrüstung C8-F1 ist mit zunehmender Gesamtwaschdauer auch unter mechanischer Belastung keine Abnahme des

Fluorgehalts zu erkennen. Der ermittelte Fluorgehalt liegt im Bereich von ca. 40 at %. Bei der C₆-Ausrüstung nimmt der Fluorgehalt an der Oberfläche nur unter mechanischer Belastung von Werten über 30 % auf Werte unter 30 % ab, während er ohne mechanische Belastung relativ konstant bleibt. Der Unterschied zwischen C₆- und C₈-Chemie liegt nach 900 min Gesamtwaschdauer im Bereich von ca. 10 %.

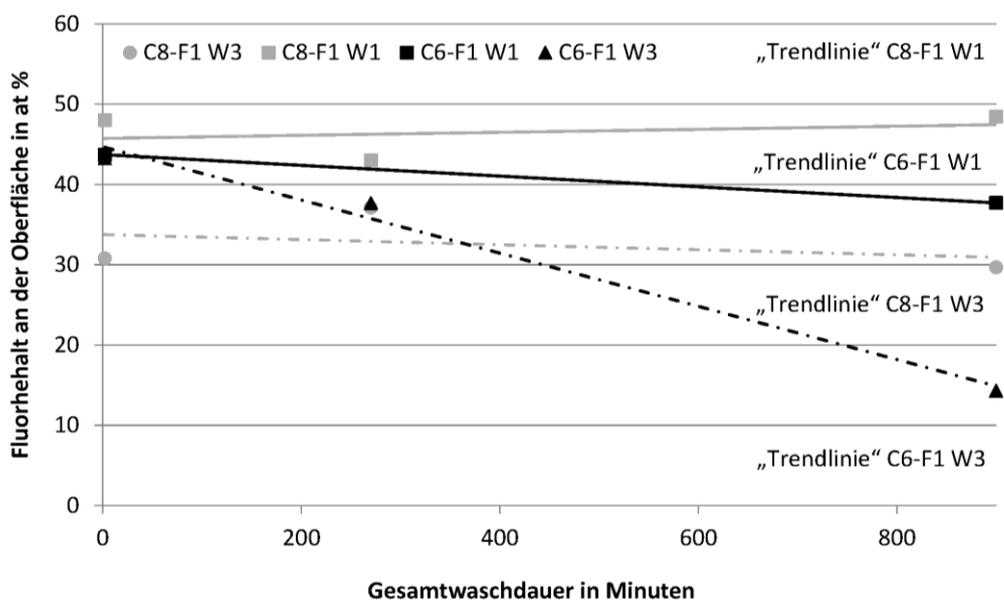


Abbildung 57: Einfluss der Gesamtwaschdauer und der mechanischen Belastung auf den Fluorgehalt für die Ausrüstungen C8-F1 und C6-F1 (Waschflotte W2; siehe Tabellen 18, 28 und 29).

Ein abnehmender Fluorgehalt bei Wäschen mit W3 (oder auch W2) und liefert einen Hinweis auf eine Schädigung der fluorierten Polymerschicht. Die Abnahme des Fluorgehalts ist bei W3 größer als bei W1. Damit zeigt sich ein Zusammenhang vom Waschmedium, was gegen einen nur mechanisch bedingten Abrieb (These A) spricht. Eine mechanische Belastung im Waschprozess erscheint allerdings als eine Voraussetzung, um zwischen verschiedenen Waschmedien zu differenzieren. Eine mögliche Ursache ist die schnellere Benetzung des Textils unter mechanischer Belastung (vgl. S. 83).

Die Waschflotten W2 und W3 sind beide alkalische Waschflotten. Wenn ein alkalisch induzierter Verlust der perfluorierten Seitenketten (These B) die Ursache für die gegenüber W1 zusätzliche Reduktion des Fluorgehalts darstellt, sollte dies sowohl für Wäschen mit W2 (ohne Tensid) als auch W3 (mit Tensid) gleichermaßen zu beobachten sein. Anhand des ermittelten Fluorgehalts zeigt sich für Wäschen mit W2 (ohne Tensid) und W3 (mit Tensid) in beiden Fällen eine Reduktion. Damit erscheint eine alkalisch induzierte Hydrolyse (These B) und nicht nur eine Ein- oder Anlagerung von Tensid (These C) als

eine wichtige Ursache des Funktionalitätsverlusts (Hydro- und Oleophobie). These C kann an dieser Stelle mit diesen Daten weder ausreichend bestätigt noch widerlegt werden.

5.5.2 Untersuchung der Wechselwirkung von Tensiden mit der fluorierten Polymerschicht mittels XPS-Messungen

In der Abbildung 58 ist der durchschnittliche Fluorgehalt nach Wäschen mit anionischen und nichtionischen Tensiden aufgetragen. Nach Waschprozessen mit nichtionischen Tensiden wurde im Mittel ein niedrigerer Fluorgehalt auf der Textiloberfläche ermittelt als nach Waschprozessen mit anionischen Tensiden. Im Falle der Ausrüstung C6-F1 beträgt der Unterschied ca. 15 %. Für die Ausrüstung C8-F1 ist er wesentlich geringer (im Bereich bis 5 %). Der für die anionischen Tenside ermittelte Fluorgehalt befindet sich in der Größenordnung des Neuzustandes (Tabelle 17).

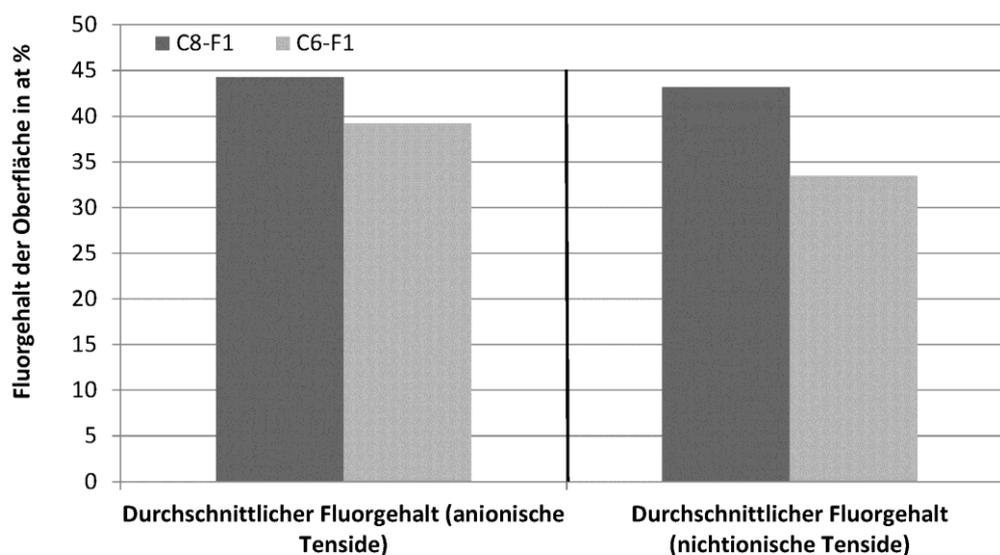


Abbildung 58: Einfluss der Ionogenität des Tensids auf den Fluorgehalt (gemittelter Durchschnitt) für die Ausrüstungen C8-F1 und C6-F1 nach Laborwaschprozessen (siehe Tabellen 36 und 37).

Da alle Wäschen mit Tensiden im Alkalischen durchgeführt wurden, können auftretende Unterschiede nicht auf die hydrolytisch bedingte Abspaltung der fluorierten Seitenketten im Alkalischen (These B) oder mechanischen Abrieb (These A) zurückgeführt werden. Zwischen den unterschiedlichen Tensidsystemen ist in diesem Fall keine Differenzierung zu erwarten. Dementsprechend untermauern diese Ergebnisse einen Einfluss des Tensidsystems (These C).

Um These C - eine An- und/oder Einlagerung der Tenside auf oder in der fluorierten Polymerschicht - weitergehend zu untersuchen, wurden am Beispiel der Ausrüstung C6-F1

im Neuzustand und nach Wäschen mit dem Tensid AEO7 eine genauere Untersuchung der fluorierten Polymerschicht mittels XPS vorgenommen. Anhand der Ergebnisse sollten die Modellvorstellungen von einer Anlagerung der Tensidmoleküle an der Oberfläche der fluorierten Polymerschicht (These C1) und/oder einer Einlagerung in den Polymerfilm (These C2) untermauert werden (siehe Tabelle 16) [1].

Tabelle 16: Zerlegtes Detailspektrum der Oberfläche für die Ausrüstung C6-F1 [1].

Probe	Bindung					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
	-C-C/-C-H %	-C-O %	-C-COOR %	-COOR %	-CF ₂ %	-CF ₃ %
Neuzustand	30,8	16,5	9,8	7,9	29,0	6,0
Wäschen mit AEO7	40,1	25,8	9,4	8,2	13,8	2,6

In den Detailspektren des Neuzustandes sowie nach mehreren Wäschen mit dem Tensid AEO7 werden Unterschiede deutlich (siehe Tabelle 16). Die Signalintensität bei ~292 eV/~294 eV sowie bei ~286 eV nimmt ab. Das Signal bei 292 eV/294 eV (C5 bzw. C6) stellt den Anteil an fluorierten Gruppen (CF₂/CF₃) an der Probenoberfläche dar [120]. Sinkt der Gehalt der Oberfläche an perfluorierten Gruppen, so nimmt die Signalintensität ab. Die Abnahme der Signalintensität deutet mindestens auf eine Minderung des Anteils an oberflächennahen perfluorierten Seitenketten in der Polymerschicht nach den Wäschen hin.

Die Ursache kann, neben mechanischem Abrieb, im Alkalischen eine hydrolytisch induzierte Abspaltung der perfluorierten Seitenketten sowie auch eine Ein- und Anlagerung von Tensidmolekülen sein. Die Signalintensität bei ~286 eV (C2) erhöht sich nach den Wäschen von ca. 17 auf 26 %. In Verbindung mit der Zunahme der Signalintensität bei C1 (~285 eV) ist anzunehmen, dass die Zunahme in Relation zu einer erhöhten Menge an C-O-Gruppen im Bereich der Oberfläche steht. Da das eingesetzte nichtionische Tensid im Durchschnitt 7 EO-Gruppen aufweist, ist dies durch die An- und Einlagerung dieses Tensids erklärbar.

In der Abbildung 59 wird ein Tiefenprofil einer Probe nach Wäschen mit Tensid gezeigt. Bei den für die untersuchten Ausrüstungen bestimmten Schichtdicken zwischen 50 und 100 nm ist anzunehmen, dass die Polymerschicht bei einer „üblichen“ Sputterrate zwischen 0,2-0,4 nm/s innerhalb einer Sputterdauer von 150- 200 sec abgetragen ist. Der Fluorgehalt

innerhalb der ersten 20 bis 30 nm (bei Sputterdauern < 50 sec) liegt mit Fluorgehalten zwischen 15 und 30 % höher als bei Sputterdauern > 50 sec ($5 < \text{Fluorgehalt} < 15 \%$).

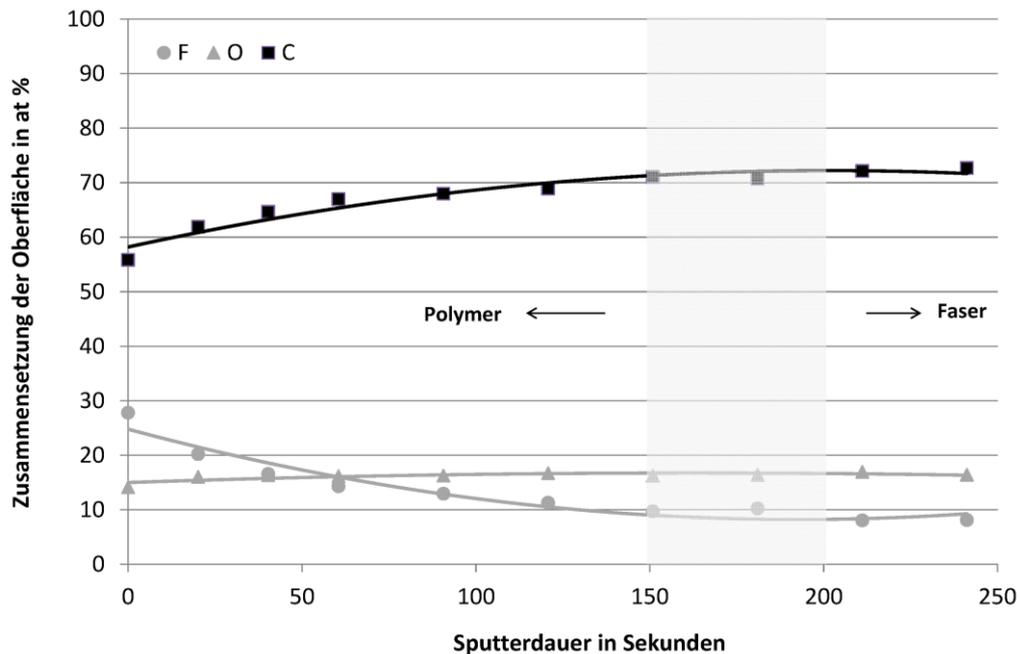


Abbildung 59: Ein Sputtertiefenprofil der Ausrüstung C6-F1 nach Wäschen mit dem Tensid AEO7 nach [1].

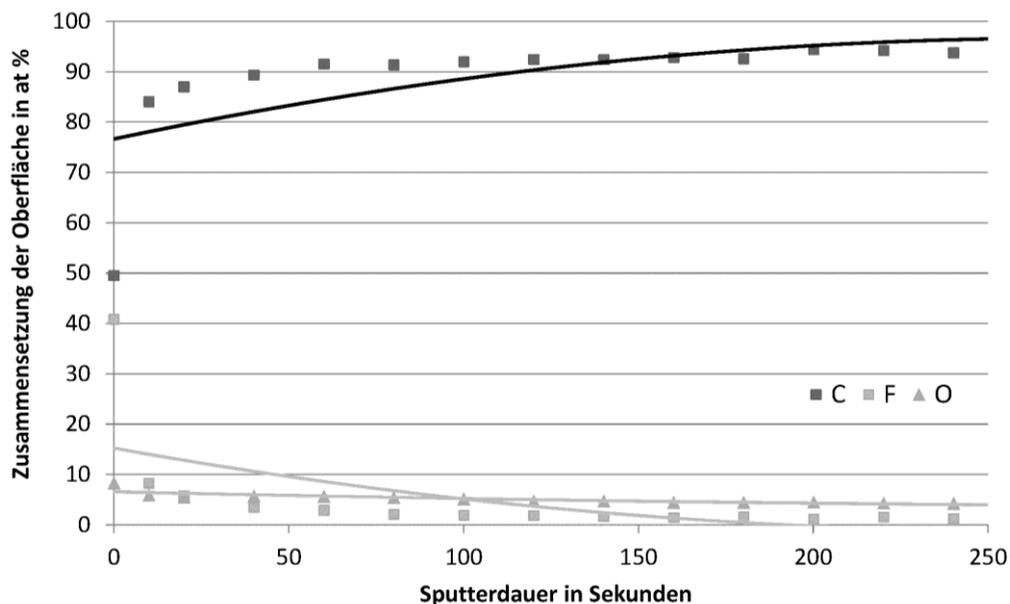


Abbildung 60: Ein Sputtertiefenprofil der Ausrüstung C6-F1 im Neuzustand nach [1].

Die Abbildung 60 zeigt zum Vergleich ein Tiefenprofil der Ausrüstung C6-F1 im Neuzustand. Der Fluorgehalt innerhalb der ersten 10 sec liegt um die 40 %, und damit höher als für die gewaschene Probe. Bei Sputterdauern >50 sec liegt der Fluorgehalt mit Werten zwischen 5 und 10 % in einer vergleichbaren Größenordnung (vgl. Abbildung 59). Die gewaschene Probe weist mit 22,2 % insgesamt einen niedrigeren relativen Fluorgehalt an

der Oberfläche auf als der Neuzustand mit 39,3 % (vgl. Tabellen 17 und 37). Waschprozesse im Alkalischen führen auch ohne einen Tensideinsatz zu einer Reduktion des Fluorgehalts um ca. 10 % nach 900 min Gesamtwaschdauer im Laborwaschprozess (Beispiel C6-F1, siehe auch Kapitel 5.5.1). Vermutlich durch einen mechanischen Abtrag sowie einer Hydrolyse der Esterbindungen und dem dadurch induzierten Verlust der Seitenketten wird der Fluorgehalt auf dem Textil nach Wäschen insgesamt herabgesetzt.

Bei einer rein mechanischen Entfernung der Polymerschicht ist eine Abnahme der Fluorkonzentration über die gesamte Sputterdauer hinweg von einem Maximal- auf einen Minimalwert ohne Zwischenmaximum anzunehmen. Werden die Seitenketten hydrolytisch induziert abgespalten, so ist dies ebenfalls der zu erwartende Verlauf der Fluorkonzentration. Durch An- und Einlagerungsprozesse von Tensiden auf und in der Polymerschicht können Wäschen mit Tensidlösung ebenfalls Veränderungen der CF_3 -Oberfläche bewirken. Bei einer reinen Anlagerung von Tensiden (These C1) auf die Polymeroberfläche ist theoretisch im Verlauf des Sputtertiefenprofils ein Zwischenmaximum zu erwarten, welches im aufgenommenen Spektrum aber aufgrund der Sputtergeschwindigkeit schwierig nachzuweisen ist, da es innerhalb der ersten Sekunden auftreten sollte. Der relative gemessene Fluoranteil der gewaschenen Probe liegt in diesem Fall in ähnlicher Größenordnung wie der relative Fluoranteil der Probe im Neuzustand, da der strukturelle Aufbau der Polymerschicht nach dieser Vorstellung nicht beeinflusst wird.

Eine Anlagerung des Tensids kann nicht nur auf der Oberfläche, sondern auch in der Polymerschicht erfolgen (These C2). Eine Einlagerung von Tensiden in die fluorierte Polymerschicht kann aufgrund der thermischen Erwärmung der Polymerfilms während des Waschprozesses und der Wirkung von Wasser als Weichmacher begünstigt werden (vgl. Kapitel 2.3). Aufgrund der dispersen Wechselwirkungen mit der fluorierten Polymerschicht ist davon auszugehen, dass sich bevorzugt der hydrophobe Anteil in die fluorierte Polymerschicht einlagert. Der hydrophile Anteil des Tensids weist nach außen. In diesem Fall reduzieren die Alkylreste der Tenside den relativen Fluorgehalt in der Polymerschicht natürlich ebenfalls und ein Zwischenmaximum ist nicht zu beobachten. Der insgesamt gemessene Fluorgehalt an der Oberfläche ist in diesem Fall niedriger als im Neuzustand. Im Kapitel 2.3 wurde die Orientierung der fluorierten Seitenketten an der Grenzfläche Polymer-Luft beschrieben. Anhand der dort vorgestellten Modellvorstellung sollte der gemessene Fluorgehalt in diesem Fall in Abhängigkeit der Schichttiefe von einem Maximal- auf einen Minimalwert hin abnehmen. Wie in der Abbildung 59 ersichtlich, nimmt die Fluorkonzentration mit zunehmender Sputterdauer ohne ein Zwischenmaximum

ab. Gleichzeitig ist der relative Fluoranteil der gewaschenen Probe deutlich geringer als im Neuzustand. Beide Tatsachen zusammen lassen darauf schließen, dass eine Einlagerung der Tenside in die fluorierte Polymerschicht (These C2) stattfindet. Eine Korrelation zur Kopfgruppengröße des Tensids ist bei dieser Modelvorstellung anzunehmen, da bevorzugt der hydrophobe Anteil des Tensids in die fluorierte Polymerschicht eingelagert werden sollte. Die polare Kopfgruppe des Tensids bedeckt dann die Oberfläche.

Mit zunehmendem Ethoxylierungsgrad des Tensids wird eine Abnahme des Fluorgehalts auf der Oberfläche beobachtet (siehe Abbildung 61; über die unterschiedlichen Alkylgrundgerüste gemittelte Fluorgehalt).

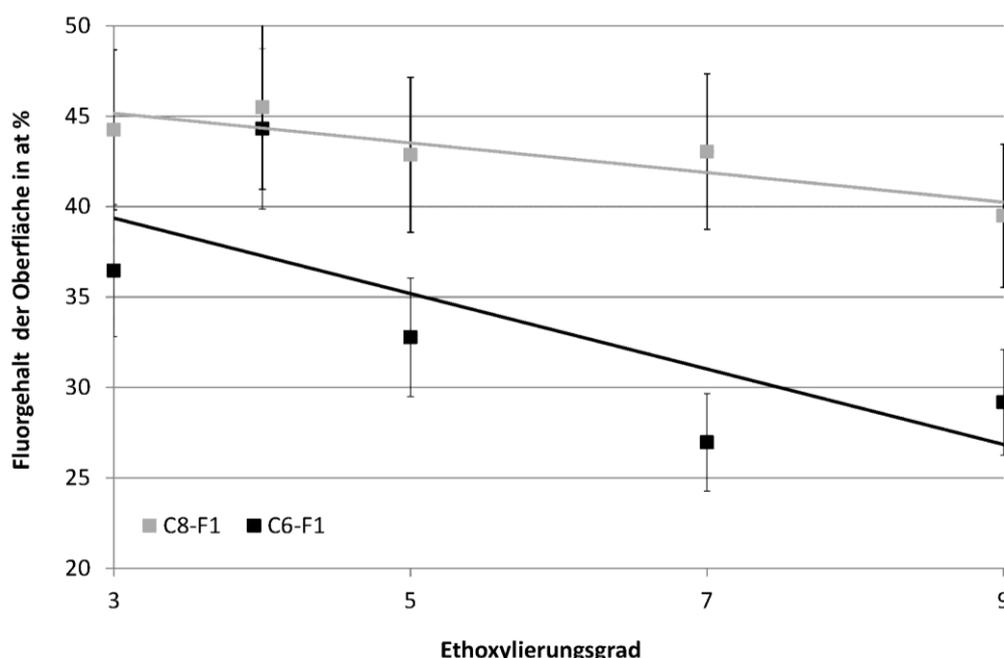


Abbildung 61: Einfluss des Ethoxylierungsgrads auf den Fluorgehalt auf der Oberfläche am Beispiel der Ausrüstungen C8-F1 und C6-F1 (siehe Tabellen 36 und 37).

Die Abnahme korreliert mit dem zunehmenden Kopfgruppenplatzbedarf der nichtionischen Tenside. Je größer die Kopfgruppe ist, desto geringer ist der gemessene Fluoranteil. Für die Ausrüstung C6-F1 ist die Abnahme mit ca. 10 % größer als die Abnahme für die Ausrüstung C8-F1. Auch diese Ergebnisse stützen These C2, dass eine Einlagerung der Tenside in der Hauptsache durch Einlagerung der hydrophoben Alkylreste geschieht und insbesondere bei linearen Grundgerüsten bevorzugt ist.

5.5.3 Vergleich der Labordaten mit den Simulationswerten

Die experimentellen Ergebnisse liefern einen Hinweis darauf, dass die disperse Wechselwirkung für das Ein- und Anlagerungsverhalten der Tenside ein wichtiger

Parameter ist. Deshalb werden die Ergebnisse der Wechselwirkung zwischen Tensiden und fluorierten Molekülen, wie sie anhand der Kraftfeldberechnung mit der MM2-Methode erhalten (vgl. Kapitel 5.1) und die experimentell ermittelten Veränderungen von Hydro- und Oleophobie von fluorierten Polymeren nach Wäschen mit Tensiden miteinander in Bezug gesetzt. Dazu wurden die Daten der Laborwaschversuche mit drei Wäschen bei 60 °C ohne zusätzliche Spülgänge berücksichtigt. Die Versuche wurden sowohl für die anionischen als auch die nichtionischen Tenside durchgeführt. Außerdem wird so nur der Einfluss der Wäsche und nicht des Spülprozesses beurteilt. Die Ergebnisse der nichtionischen Tenside mit linearem und verzweigtem Grundgerüst werden gemittelt berücksichtigt. Für die Ausrüstungen –F2 wurden die Kontaktwinkel und die Ölnoten des Tensids EO9 verwendet.

Im Kapitel 5.1 wurde in den durchgeführten Simulationen mit der MM2-Kraftfeldmethode für das Simulationssystem *Perfluoroktan* gezeigt, dass anionische und nichtionische Tenside einen unterschiedlichen Einfluss auf sowohl die sterische Gesamtenergie als auch der Anteil der dispersen Wechselwirkung auf die sterische Gesamtenergie ausüben (vgl. Tabelle 40).

Vergleich der Simulationswerte mit der Hydrophobie

Die Abbildung 62 zeigt den Anteil der Dipol-Dipol-Wechselwirkung an der sterischen Gesamtenergie im Simulationssystem Perfluoroktan gegenüber den Differenzen der Kontaktwinkel nach den Waschversuchen mit den einzelnen Tensiden gegenüber W2. Für beide anionische Tenside wurde einen geringeren Anteil an Dipol-Dipol-Wechselwirkung als für die nichtionischen Tenside ermittelt. Die Gruppe der untersuchten nichtionischen Tenside weist einen Anteil an Dipol-Dipol-Wechselwirkung von über 70 % auf. Je höher der Anteil der Dipol-Dipol-Wechselwirkung im Simulationssystem ist, desto geringer ist der zugehörige Kontaktwinkel, der an den Prüflingen der Laborwaschversuche ermittelt wurde. Der Betrag der Kontaktwinkeldifferenz vergrößert sich dementsprechend mit zunehmendem Anteil der Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Dies gilt für beide untersuchten Ausrüstungen. Dabei zeigt die Ausrüstung C8-F1 bei einem Dipol-Wechselwirkungsanteil von über 90 % einen sehr starken Abfall der Kontaktwinkeldifferenz. Die Reduktion des Kontaktwinkels ist stärker als erwartet. Der Dipol-Wechselwirkungsanteil von > 90 % entspricht einem Ethoxylierungsgrad von 3. Wie im Kapitel 5.4. anhand der Waschversuche gezeigt, ist der Resttensidgehalt nach Wäschen mit einem Tensid mit EO3 sehr groß (vgl. Abbildung 47), und beeinflusst die Hydrophobie. Anhand des Auftrags ist die vom HLB-Wert abhängige Veränderung der Kontaktwinkeldifferenz ersichtlich. Der

Anteil an Dipol-Dipol-Wechselwirkung an der sterischen Gesamtenergie nimmt innerhalb der Gruppe der nichtionischen Tenside mit zunehmendem Ethoxylierungsgrad ab. Disperse Wechselwirkungen werden im Simulationssystem immer wichtiger.

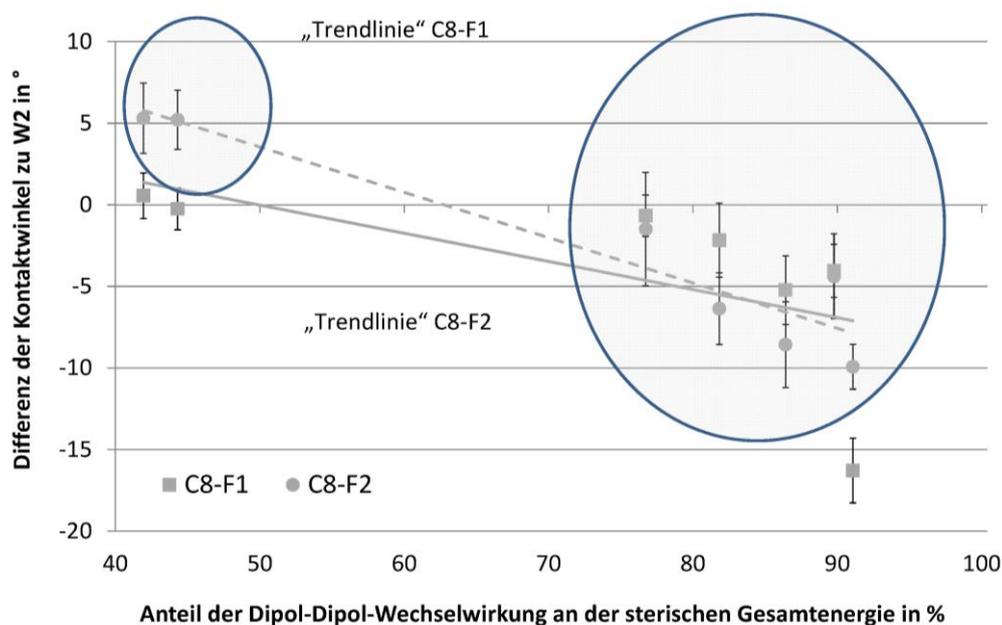


Abbildung 62: Anteil der Dipol-Dipol-Wechselwirkung an der sterischen Gesamtenergie im Simulationssystem *Perfluoroktan* gegenüber der (experimentell ermittelten) Kontaktwinkeldifferenz für das jeweilige Tensidsystem gegenüber W2 (gemittelt für die unterschiedlichen Grundgerüste der nicht-ionischen Tenside für den jeweiligen EO-Grad). Die Werte sind in den Tabellen 40 sowie 32 und 34 zu finden. Die Ellipsen markieren jeweils die Gruppe der nichtionischen (rechts) bzw. die Gruppe der an-ionischen Tenside (links).

Die experimentellen Ergebnisse belegen die im Simulationssystem erhaltenen Daten und stützen These C. Mit zunehmendem HLB-Wert nimmt die Hydrophobie der eingesetzten nichtionischen Tenside ab (vgl. Tabelle 3), da der A_0 der polaren Kopfgruppe nichtionischer Ethoxylate von EO3 zu EO9 konsequent zunimmt (siehe Tabelle 4). Dadurch wird das An- und Einlagerungsverhalten der Tenside beeinflusst. Die hauptsächlich in den Untersuchungen betrachteten Textilsubstrate sind PES/CO-Mischgewebe. Dabei sind auf der CO-Faser vorhandene OH-Gruppen im Waschprozess dissoziiert und tragen zu einer negativen Oberflächenladung der Faser bei. Ein gewisser Anteil der funktionellen Gruppen wird durch den Ausrüstungsprozess zur Anbindung der fluorierten Polymerschicht genutzt. Im Waschprozess können daher auch geringe repulsive Wechselwirkungen zwischen der negativ geladenen Textilfaseroberfläche und den negativ geladenen anionischen Tensiden eine Rolle spielen. Bei den nichtionischen Tensiden sind diese Wechselwirkungen aufgrund von Ladungen nicht zu beobachten. Hierbei dominieren

die dispersen Wechselwirkungen zwischen der hydrophoben Alkylkette der Tenside und der Faseroberfläche. Im Kapitel 2.5.2 ist dargelegt, dass für nichtionische Ethoxylate aufgrund der dispersen Wechselwirkung eine verstärkte Adsorption an bzw. die Einlagerung in die Polymerschicht an eine hydrophobe Oberfläche bei gleichbleibender Alkylkettenlänge und abnehmender Anzahl an Polyoxyethylen-Einheiten zu erwarten ist [91, 92]. Die gleichen Zusammenhänge wie für die C₈-Chemie finden sich für die Hydrophobie bei Vergleich mit dem Simulationssystem *Perfluorhexan* auch für die C₆-Chemie (siehe Tabellen 41 sowie 33 und 35).

Vergleich der Simulationswerte mit der Oleophobie

Die Abbildung 63 zeigt den Anteil der Dipol-Dipol-Wechselwirkung an der sterischen Gesamtenergie und die experimentell ermittelten Ölnoten nach Wäschen.

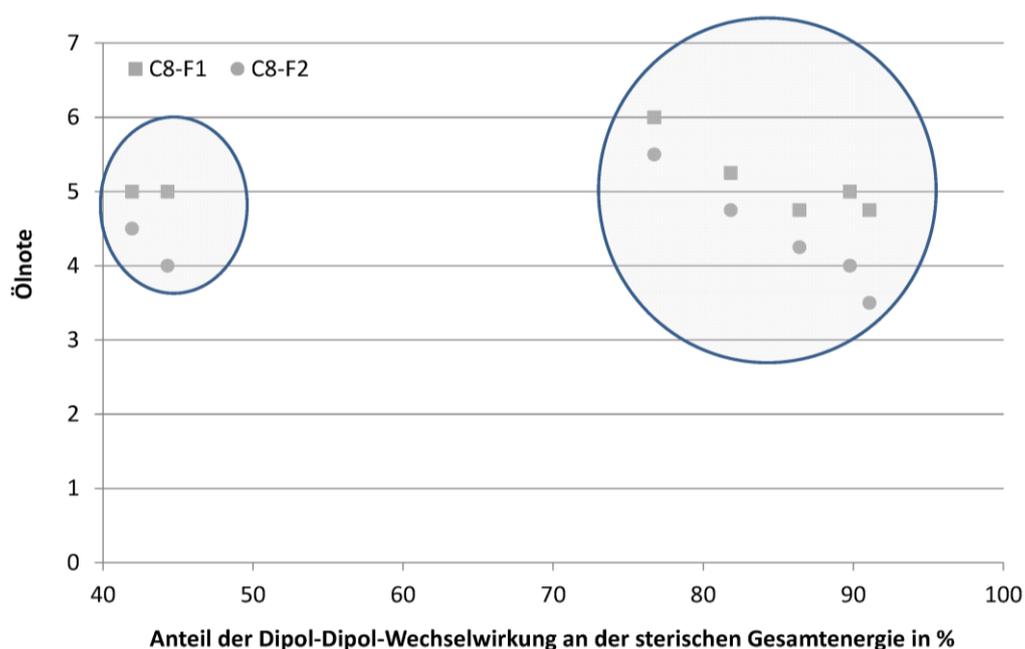


Abbildung 63: Anteil der Dipol-Dipol-Wechselwirkung an der sterischen Gesamtenergie im Simulationssystem *Perfluoroktan* gegenüber der Ölnote für das jeweilige Tensidsystem (gemittelt für die unterschiedlichen Grundgerüste der nichtionischen Tenside für den jeweiligen EO-Grad). Die Werte sind in den Tabellen 40 sowie 32 und 34 zu finden. Die Ellipsen markieren jeweils die Gruppe der nicht-ionischen (rechts) bzw. die Gruppe der anionischen Tenside (links).

Auch in dieser Auftragsung muss der Verlauf der Ölnoten analog zum Verlauf gegenüber dem HLB-Wert sein. Für niedrige Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (< 70 %; anionische Tenside) werden Ölnoten zwischen 4 und 5 ermittelt. Für Dipol-Dipol-Wechselwirkungsanteile größer als 70 % werden Ölnoten zwischen 3,5 und 6 ermittelt. Diese Bandbreite zeigt, dass kein direkter Zusammenhang zwischen dem Anteil der Dipol-Dipol-Wechselwirkung und der nach Wäschen ermittelten Ölnote besteht. Ein tendenzieller Zusammen-

hang mit der Dipol-Dipol-Wechselwirkung ergibt sich innerhalb der Gruppe der nicht-ionischen Tenside, wie sie in der Abbildung 64 aufgetragen ist. Ein Zusammenhang zwischen Ölnote und Dipol-Dipol-Wechselwirkung bzw. HLB-Wert kann für die nichtionischen Tenside über die mit abnehmendem HLB-Wert zunehmenden Resttensidmengen in den Laborwaschversuchen ermittelt werden. Anionische Tenside weisen in den Laborwaschversuchen aufgrund der Ladung generell niedrigere Resttensidgehalte auf.

Wie im Abschnitt 5.5.2 am Beispiel eines nichtionischen Tensids gezeigt, stützen die erhaltenen Daten eine Einlagerung in die Polymerschicht neben einer Anlagerung auf der Oberfläche. Ist dies auch für anionische Tenside der Fall, so ist selbst bei geringen Resttensidmengen eine Einlagerung in die Polymerschicht vorhanden. Aufgrund von repulsiven Wechselwirkungen ist die Anlagerung von anionischen Tensiden an der fluoridierten Oberfläche geringer als bei nichtionischen Tensiden. Bei einer Einlagerung in die Polymerschicht sind auch bei anionischen Tensiden Störungen zu beobachten und führen zu einer Verminderung der Ölabweisung.

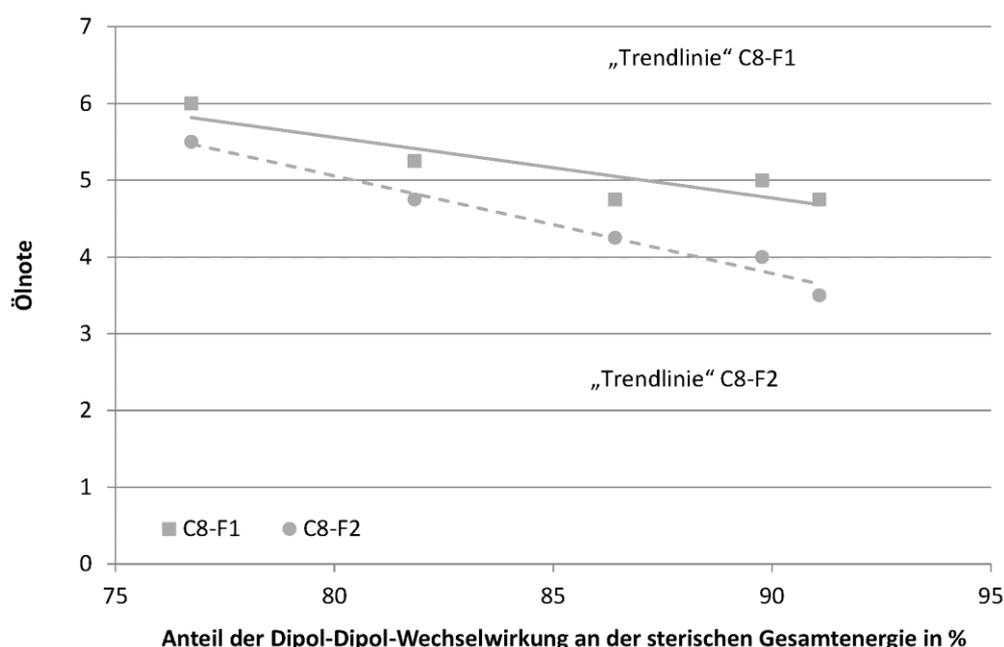


Abbildung 64: Auftrag des Anteils der Dipol-Dipol-Wechselwirkung an der sterischen Gesamtenergie im Simulationssystem *Perfluoroktan* gegenüber den Ölnoten für das jeweilige Tensidsystem (gemittelt für die unterschiedlichen Grundgerüste der nichtionischen Tenside für den jeweiligen EO-Grad). Die Werte sind in den Tabellen 40 sowie 32 und 34 zu finden.

Für die Ausrüstungen auf Basis der C₈-Chemie kann anhand der Simulationen die Wichtigkeit der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen der fluoridierten Polymerschicht und den Tensiden gezeigt und anhand der experimentellen Ergebnisse von Hydro- und Oleophobie nach Wäschen mit Tensidlösung untermauert werden. Die gleichen

Zusammenhänge wie für die Ausrüstungen auf Basis der C₈-Chemie finden sich bei Vergleich mit dem Simulationssystem *Perfluorhexan* auch für diejenigen auf Basis der C₆-Chemie (siehe Tabellen 41 sowie 33 und 35).

Vergleich der Simulationsdaten mit den XPS-Ergebnissen

In Abbildung 65 wird der im Simulationssystem *Perfluorhexan* ermittelte Dipol-Dipol-Wechselwirkungsanteil der nichtionischen Tenside gegenüber dem jeweiligen experimentellen Fluorgehalt der gewaschenen Prüflingen aufgetragen. Für die Ausrüstung C6-F1 wird ein mit steigendem Anteil der dispersen Wechselwirkung zunehmender relativer Fluorgehalt nach den Wäschen mit Tensiden ermittelt (von E10 nach EO3).

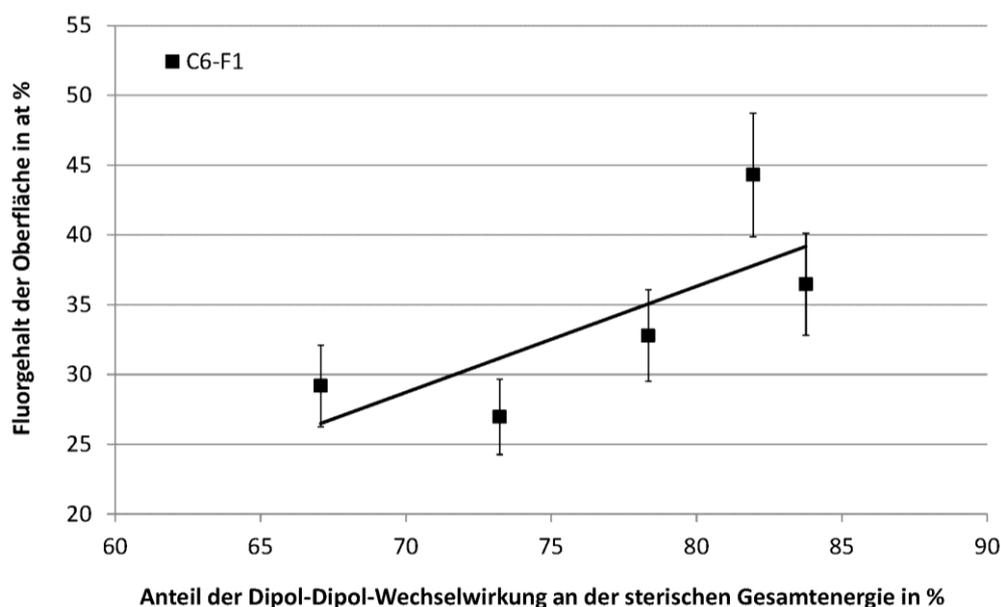


Abbildung 65: Fluorgehalt der Oberfläche für die Ausrüstung C6-F1 in Abhängigkeit des Anteils an disperser Wechselwirkung an der sterischen Gesamtenergie (Simulationssystem *Perfluorhexan*; siehe Tabellen 41 und 37).

Dabei kann festgestellt werden, dass die Ergebnisse der XPS-Messungen mit dem Kopfgruppenplatzbedarf A_0 der Tenside korrelieren, und nicht mit dem Anteil der dispersen Wechselwirkung im Simulationssystem. Mit zunehmendem A_0 ist die Oberfläche bei geringeren Tensidmengen belegt. Wie im Kapitel 5.5.2 begründet, stützt dies These C.

5.6 Anwendung und Überprüfung der Laborergebnisse in Praxiswaschverfahren

5.6.1 Anwendung und Überprüfung der Laborergebnisse in einem nicht-desinfizierenden Praxiswaschverfahren

Um einen Übertrag der in den Laborwaschprozessen gewonnenen Ergebnisse auf gewerbliche Waschverfahren zu ermöglichen und Verfahrensempfehlungen zu erstellen fand eine Anwendung und Überprüfung der Laborergebnisse in einem Praxiswaschverfahren statt. Dabei wurde, analog zu den in Kapitel 5.3 und 5.4 beschriebenen Versuchen, ein nicht-desinfizierendes Praxiswaschverfahren untersucht (Waschverfahren 1, vgl. Kapitel 4.2.2). Die Grundlage für den Vergleich der Veränderungen von Hydro- und Oleophobie durch die unterschiedlichen Wiederaufbereitungsverfahren bietet der in der DIN EN ISO 105-C12 beschriebene Faktor von 1:5. Das bedeutet, dass ein Waschzyklus im Laborwaschprozess fünf Waschzyklen in den Praxiswaschversuchen entspricht. Für die Laborwaschversuche wurden drei Wäschen bei 75 °C durchgeführt. Die Ergebnisse werden für den Vergleich ohne Bezug auf einen Referenzwert, wie im Kapitel 5.2 für die Ergebnisse des Laborwaschverfahrens geschehen, als Originalwerte dargestellt und für die Ölnoten wird auf die Darstellung der Spannweite verzichtet.

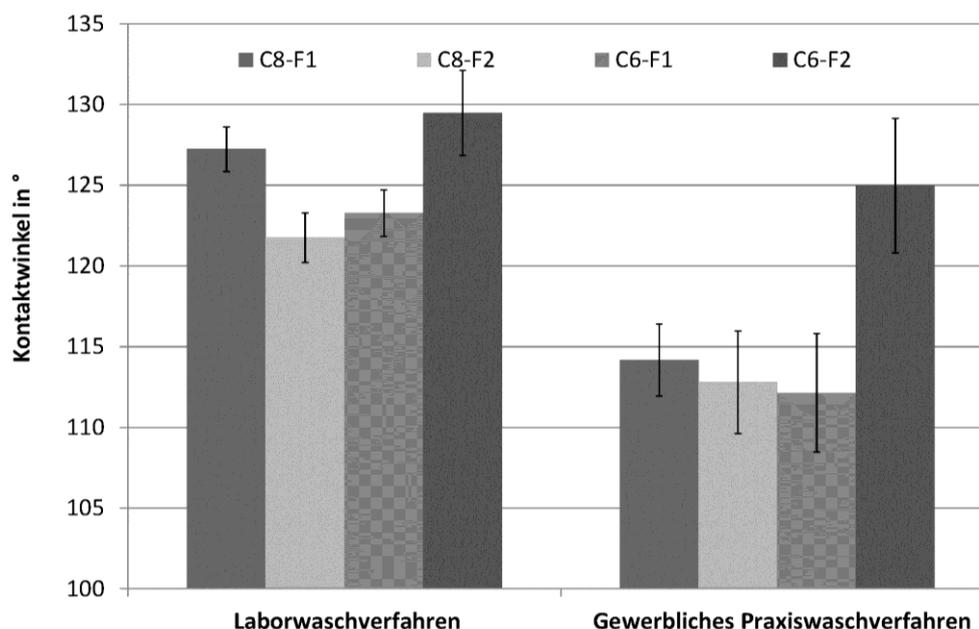


Abbildung 66: Vergleich des Laborwaschverfahrens (drei Zyklen) und des Praxiswaschverfahrens 1 (15 Waschzyklen) hinsichtlich der Veränderung der Hydrophobie (siehe Tabelle 46).

Der Vergleich für die Hydrophobie zwischen den Ergebnissen des Laborwaschverfahrens und dem gewerblichen Praxiswaschverfahren ist in der Abbildung 66 dargestellt. Die Kontaktwinkel liegen nach drei Waschzyklen im Laborwaschverfahren und 15 Zyklen im gewerblichen Praxiswaschverfahren für jede der Ausrüstungen in einer vergleichbaren Größenordnung. Die Kontaktwinkel nach den Laborwaschversuchen liegen zwischen 120 und 130°, die Kontaktwinkel nach den gewerblichen Praxiswaschversuchen zwischen 110 und 125°. Die ermittelten Werte liegen somit für beide Wiederaufbereitungsverfahren in einer ähnlichen Größenordnung. Ein Unterschied zwischen den Ausrüstungen mit und ohne Boostersystem ist für beide Wiederaufbereitungsverfahren nicht festzustellen. Die Prüflinge der C₈- und C₆-Chemie weisen vergleichbare Werte auf. Ein Unterschied aufgrund der kürzeren Kettenlänge der C₆-Chemie ist nicht zu erkennen. Ein unterschiedliches Abbauverhalten der C₆-Chemie wird nicht gefunden. Dies bestätigt die bisherigen Ergebnisse.

Die beobachteten Unterschiede dürften unter anderem auf den unterschiedlichen Trocknungsprozess zurückzuführen sein. Während im Trocknungsprozess des gewerblichen Waschprozesses eine mechanische Belastung durch die Trocknung im Trockner stattfindet, verläuft der Trocknungsprozess im Trockenschrank nach den Laborwaschprozessen ohne eine zusätzliche mechanische Belastung. Für die kleinen Prüflinge des Laborwaschprozesses ist ein anderer Trocknungsprozess allerdings nicht möglich. In beiden Fällen wird bis zur vollen Regeneration der Hydro- und Oleophobie getrocknet.

Zwischen den in der Arbeit untersuchten gewerblichen Praxiswaschverfahren und Laborwaschverfahren in Kleinmaßstab bestehen Unterschiede. Diese bestehen nicht nur im Trocknungsprozess, sondern auch darin, dass das Laborwaschverfahren mit einer flottenbasierten Dosierung, gewerbliche Waschprozesse in der Regel mit einer gewichts-basierten Dosierung des Waschmittels, durchgeführt werden. Eine flottenbasierte Dosierung bedeutet, dass die Waschmittelkonzentration pro Liter Flotte berechnet wird. Bei einer gewichtsbezogenen Dosierung wird die Waschmitteldosierung pro kg Trockenwäsche angegeben. Zwischen beiden Verfahrensarten können Unterschiede auftreten. Eine Vergleichbarkeit der Dosierung kann über eine Anpassung des Flottenverhältnisses pro kg Trockenwäsche geschehen. Das Flottenverhältnis ist allerdings im Kleinmaßstab höher als im technischen Maßstab.

Die Ergebnisse können aber vergleichend genutzt werden, um unterschiedliche Waschverfahren miteinander hinsichtlich des Einflusses der Waschmittelchemie unter einer

leichten mechanischen Belastung zu beurteilen. Der in der Norm DIN EN ISO 105-C12 dargelegte Faktor von 1:5 kann in Bezug auf den Verlust der Hydrophobie im Wesentlichen bestätigt werden, woraus sich ergibt, dass ein grundsätzlicher Übertrag der im Laborwaschprozess erhaltenen Ergebnisse auf Praxiswaschverfahren möglich ist.

Wie auch bei der Hydrophobie kann für die Ölnote in der Abbildung 67 gezeigt werden, dass die Ölnote nach drei Waschzyklen bei 75 °C Waschttemperatur im Laborwaschverfahren mit der Ölnote nach 15 Zyklen im gewerblichen Praxisverfahren vergleichbar ist. Die Ölnoten liegen für das gewerbliche Praxiswaschverfahren zwischen 2 und 2,5. Das gilt auch im Laborwaschverfahren, mit Ausnahme der Ausrüstung C8-F1. An dieser Ausrüstung zeigen sich deutliche Unterschiede (> 1 Ölnote). Für die Oleophobie ist eine Vergleichbarkeit von Praxiswaschverfahren 1 und Laborwaschverfahren innerhalb der für die Hydrophobie aufgezeigten Grenzen möglich. Auch hier kann der in der DIN EN ISO 105-C12 aufgeführte Faktor von 1:5 bestätigt werden.

Die Vergleichbarkeit von Laborwaschverfahren und gewerblichen Praxiswaschverfahren, mit einem Faktor von ca. 1:5 konnte außerdem im Rahmen des DBU-Projekts durch Vergleich mit einem desinfizierendem Verfahren bestätigt werden [1, 121].

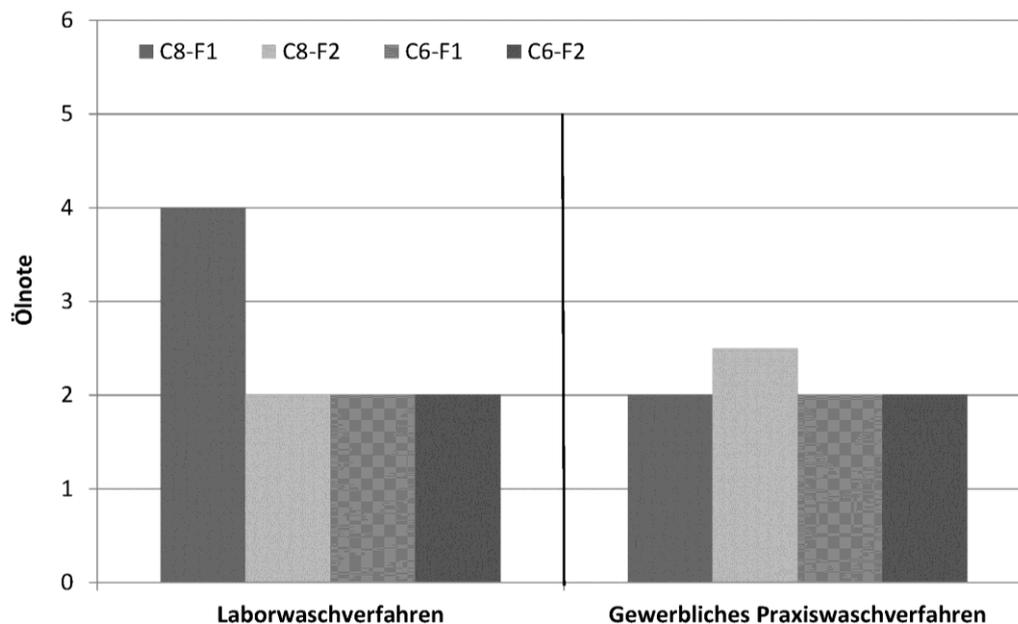


Abbildung 67: Vergleich des Laborwaschverfahrens (drei Zyklen) und des gewerblichen Praxiswaschverfahrens 1 (15 Waschzykle) hinsichtlich der Veränderungen der Oleophobie (siehe Tabelle 46).

5.6.2 Vergleich des Einflusses von Mechanik und Chemie auf die Hydro- und Oleophobie im Laborwaschprozess und in Praxiswaschverfahren

Um den Einfluss der Mechanik und der Chemie auf die Hydrophobie der unterschiedlichen Ausrüstungen zu untersuchen, wurden 15 Waschzyklen mit und ohne Waschmittel im Praxiswaschverfahren 2 gewaschen. Die Abbildung 68 zeigt, dass die gemessenen Kontaktwinkel für die beiden Ausrüstungen C8-F1 und C6-F1 nach 15 Wäschen ohne Waschmittel höher liegen als nach 15 Wäschen mit Waschmittel. Im Durchschnitt werden bei Wäschen ohne Waschmittel Kontaktwinkel zwischen 120 und 125°, bei Wäschen mit Waschmittel Kontaktwinkel zwischen 115 und 125° gemessen. Die Differenz zwischen den beiden Waschverfahren beträgt bei beiden Ausrüstungen mehr als 3°. In beiden Fällen ist für beide Ausrüstungen eine deutliche Abnahme gegenüber dem Kontaktwinkel im Neuzustand zu beobachten. Der Verlust beträgt für beide Ausrüstungen ca. 10 %. Der Verlust bei den Waschversuchen mit Waschmittel beträgt zwischen 14 und 17 %, und liegt damit um ca. 50 % höher.

Anhand der Ergebnisse kann die bereits im Laborwaschprozess belegte Hypothese A, dass die Mechanik ein wichtiger Faktor für den Verlust der Hydrophobie ist, bestätigt werden. In Wechselwirkung mit der Waschmittelchemie (These C) erhöht sich der Einfluss auf die Hydrophobie nach den Wiederaufbereitungsprozessen deutlich, und bestätigt diese These.

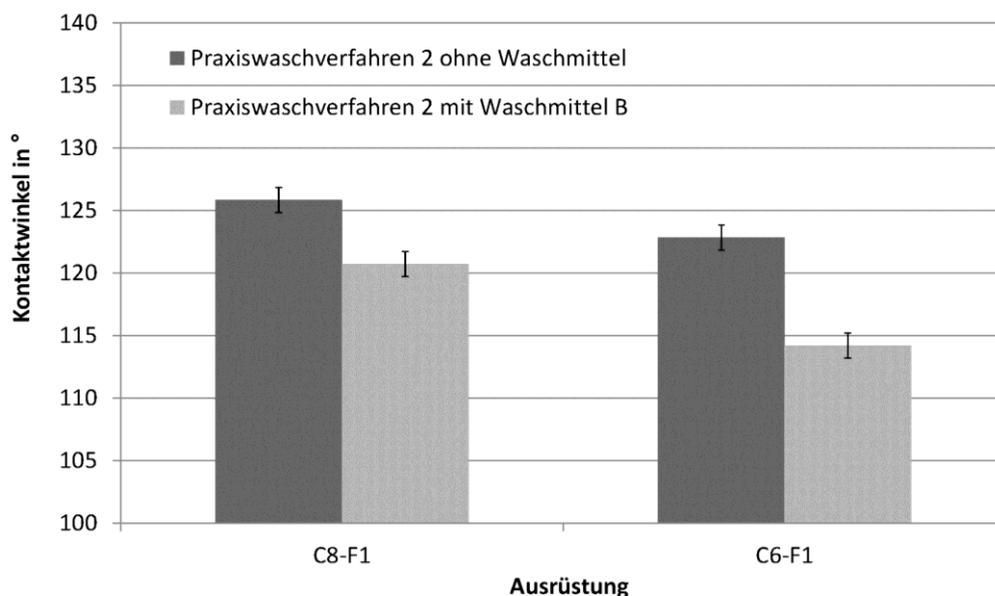


Abbildung 68: Einfluss von Wäschen mit und ohne Waschmittel auf die Kontaktwinkel der Ausrüstungen C8-F1 und C6-F1 nach 15 Wäschen im gewerblichen Praxiswaschverfahren 2 (siehe Tabelle 47).

Ausrüstungen mit fluorierten Polymeren verhalten sich nach den durchgeführten Untersuchungen (siehe die Kapitel 5.3 und 5.4) sensitiv gegenüber alkalischen, tensidhaltigen Waschflotten. Die Abbildung 69 zeigt den prozentualen Unterschied zwischen den Kontaktwinkeln der Wäschen mit Wasser und den Wäschen mit einem Waschmittel sowohl für das Praxisverfahren 2 als auch für den Laborwaschprozess.

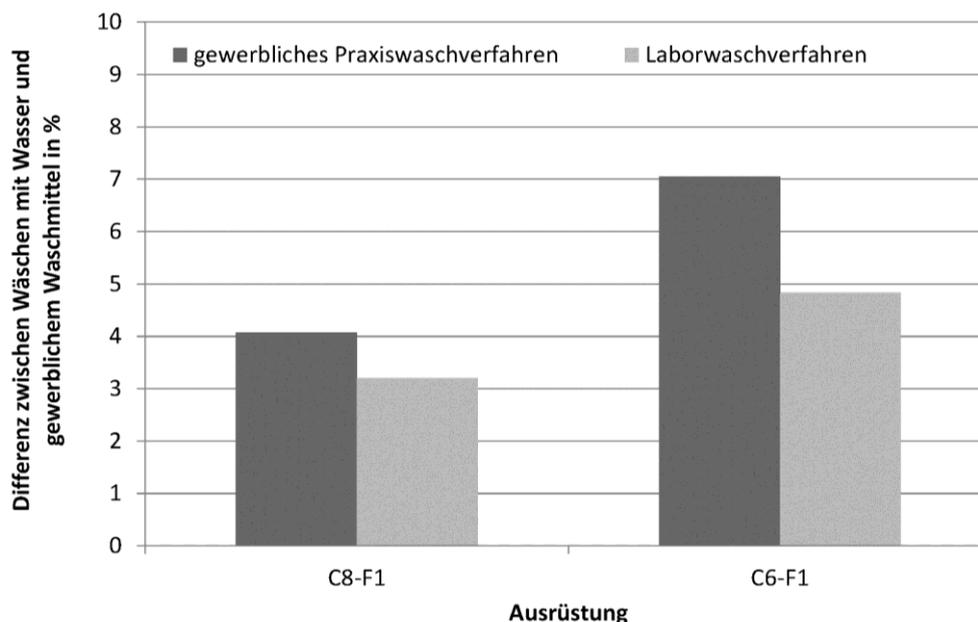


Abbildung 69: Differenz der Kontaktwinkel zwischen den Wäschen mit reinem Wasser und einem gewerblichen Waschmittel bei gleichem Waschprogramm. Für das gewerbliche Praxiswaschverfahren wurden dabei 15 Wäschen (gewerbliches Waschverfahren 2 mit und ohne Waschmittel B) durchgeführt, und im Laborwaschverfahren drei Waschzyklen (Mittelwert aus Waschmittel A und Annex gegenüber dem Wert mit Waschflotte W1).

Dabei wurden für die Berechnung der Unterschiede beim Praxiswaschverfahren 2 die Kontaktwinkel der Wäschen mit und ohne Waschmittel B nach 15 Wäschen herangezogen (Tabelle 47). Für das Laborwaschverfahren wurde der Mittelwert der Kontaktwinkel der Wäschen mit Waschmittel A und Annex sowie der Kontaktwinkel der Wäschen mit W1 verwendet (drei Waschzyklen, siehe Tabellen 21, 22 und 46), um den prozentualen Unterschied gegenüber dem Neuzustand zu ermitteln. Der abgebildete prozentuale Unterschied wurde jeweils auf den Wert, der bei Wäschen mit Wasser erhalten wurde, bezogen. Die Tensidmenge, die in der Waschflotte vorliegt, liegt für alle drei Waschmittel in einer vergleichbaren Größe (ca. 0,20-0,25 g), womit ein Vergleich möglich ist. Im Durchschnitt werden für das Praxiswaschverfahren und das Laborwaschverfahren prozentuale Unterschiede zwischen 3 und 7 % erhalten. Sowohl im gewerblichen Praxiswaschverfahren als auch im Laborwaschverfahren bewegt sich der Verlust der

Hydrophobie für die Ausrüstung C6-F1 mit dem der Ausrüstung C8-F1 in derselben Größenordnung. Die Ergebnisse zeigen, dass die Waschmittelchemie bei fluorhaltigen Ausrüstungen einen negativen Einfluss auf die Hydrophobie ausübt und dass die im Laborwaschprozess gewonnenen Erkenntnisse auf Praxisverfahren übertragbar sind.

Anhand der Abbildung 70 kann gezeigt werden, dass die Ölnoten für die Ausrüstungen mit Boostersystem nach 15 Wäschen im gewerblichen Waschverfahren 2 ohne ein Waschmittel um ca. 0,5 Ölnoten höher liegen als nach 15 Wäschen mit Waschmittel. Dabei liegen die Ölnoten der C₆-Chemie um ca. 1 Ölnote niedriger als diejenigen der C₈-Chemie. Die Ölnoten für die Ausrüstung C6-F1 liegen im Bereich von 2-3, diejenigen für die Ausrüstung C8-F1 im Bereich von 3-4. Gegenüber dem Neuzustand (Ölnote 7 bzw. 6) ist eine deutliche Abnahme zu beobachten. Auch im Laborwaschverfahren beträgt der Unterschied von Wäschen mit und ohne Waschmittel im Durchschnitt 0,5 Ölnoten (vgl. Tabellen 21 und 23 sowie 46). Anhand der Ergebnisse kann gezeigt werden, dass bereits eine mechanisch belastete fluorierte Polymerschicht unpolare, disperse Flüssigkeiten wie die Flüssigkeiten des Öltests nicht mehr so gut abweist und damit eine geringere Oleophobie aufweist. Unpolare, disperse Flüssigkeiten reagieren besonders sensibel auf Beschädigungen der homogenen fluorierten Polymerschicht.

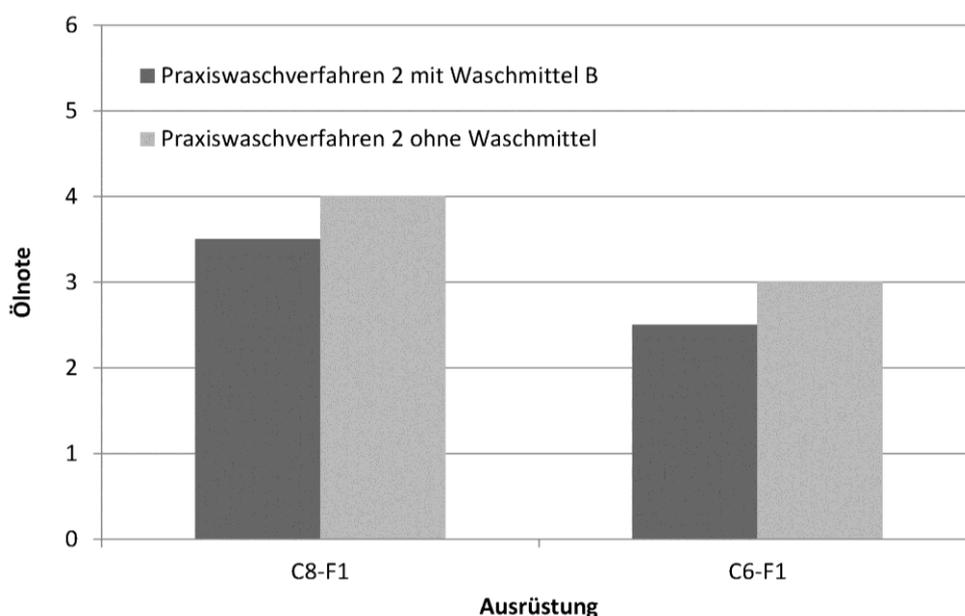


Abbildung 70: Ölnote der Ausrüstungen C8-F1 und C6-F1 nach 15 Wäschen mit dem Praxiswaschverfahren 2 mit und ohne Waschmittel B (siehe Tabelle 47).

Zusammenfassend kann anhand der Ergebnisse geschlossen werden, dass die in den Laborwaschversuchen erhaltenen Unterschiede in dem Erhalt der Hydro- und Oleophobie

zwischen Wäschen mit alkalischer, tensidhaltiger Waschflotte und Wäschen mit Wasser in Praxiswaschverfahren ebenfalls nachweisbar sind und die Thesen A-C stützen.

5.6.3 Verfahrensmöglichkeiten zur Reduktion der Nachhydrophobierung in gewerblichen Waschverfahren

Zur Reduktion der Notwendigkeit der Nachhydrophobierung in gewerblichen Waschprozessen stehen Parameter im Waschprozess sowie im Spülprozess zur Verfügung.

Verfahrensmöglichkeiten zum Erhalt der Hydro- und Oleophobie im Waschprozess

In der Abbildung 71 wird der Einfluss von unterschiedlich stark alkalischen pH-Werten (pH-Werte von ca. 9,2 und 10,5) auf die Hydrophobie der unterschiedlichen Ausrüstungen nach drei Waschzyklen bei 60 °C Waschtemperatur und 60 min Waschzeit unter mechanischer Belastung im Laborwaschprozess dargestellt.

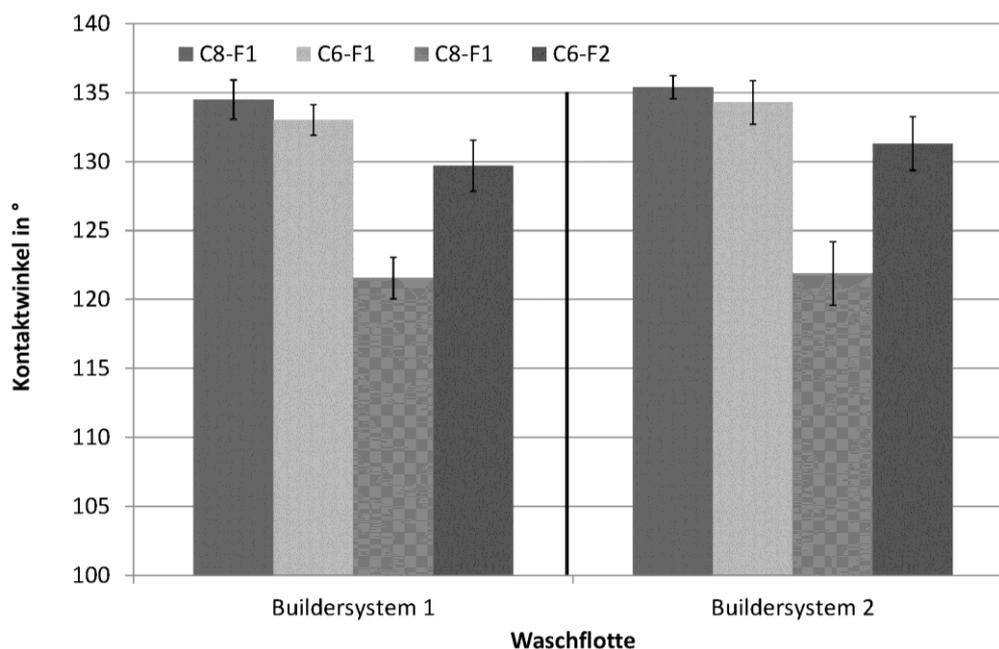


Abbildung 71: Einfluss des Buildersystems 1 und des Buildersystems 2 auf den Kontaktwinkel nach drei Wäschen mit 60 min Waschzeit bei 60 °C Waschtemperatur (siehe Tabellen 21, 23, 25, 27 und 48).

Für die Ausrüstungen mit Boostersystem werden für beide Waschflotten Kontaktwinkel im Bereich von 130-135° gemessen. Für die Ausrüstungen ohne Boostersystem werden Kontaktwinkel zwischen 120 und 130° erhalten. Die Kontaktwinkel für die einzelnen Ausrüstungen unterscheiden sich für Buildersystem 1 und Buildersystem 2 nicht deutlich (Differenz < 3°). Graduell sind die Kontaktwinkel für Buildersystem 2 höher. Allerdings zeigen die Versuchsergebnisse hinsichtlich des Buildersystems 1 (W2) und der

Waschflotte W3, dass eine Differenzierung zwischen unterschiedlichen Waschflotten erst bei sehr viel höherer mechanischer Belastung stattfindet (vgl. Kapitel 5.2). Auch bei der Differenzierung zwischen den beiden alkalischen Waschflotten Buildersystem 1 und Buildersystem 2 kann dies eine Ursache für die nur graduellen Unterschiede darstellen. Dabei wird davon ausgegangen, dass der alkalisch induzierte Verlust der perfluorierten Seitenketten bei niedrigerem pH-Wert nicht so groß ist wie bei höheren pH-Werten. Durch den verminderten Verlust ist ein besserer Erhalt der Hydrophobie zu erwarten.

Die erzielten Ölnote für die Ausrüstungen C8-F1 und C6-F2 für Buildersystem 1 und Buildersystem 2 liegen im Bereich von $4 \pm 0,5$ und sind im Bereich der Fehlerbreite als ähnlich zu betrachten. Für die Ausrüstungen C6-F1 und C8-F2 werden Werte zwischen 3-4 (Buildersystem 1) bzw. 4-5 (Buildersystem 2) erhalten. Dabei zeigt sich, dass ein geringerer pH-Wert zu einer höheren gemessenen Ölnote führt (+ 1 Ölnote). Graduell wird im Durchschnitt für Buildersystem 2 eine höhere Ölnote erhalten (siehe Abbildung 72).

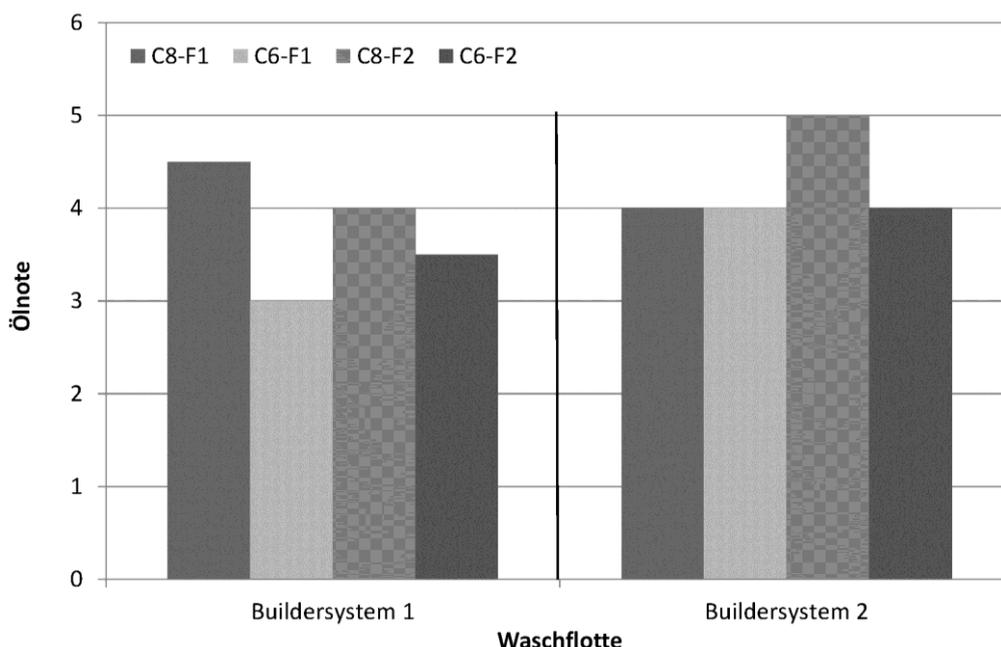


Abbildung 72: Einfluss des Buildersystems 1 und Buildersystems 2 auf die Ölnote nach 3 Waschzyklen mit 60 min Waschzeit bei 60 °C Wascht Temperatur (siehe Tabellen 21, 23, 25, 27 und 48).

Die Ergebnisse unterstützen die These, dass im Alkalischen eine Hydrolyse der Seitenketten stattfindet. Deshalb ist ein möglichst geringer pH-Wert der Waschflotte anzustreben. Im Kapitel 5.5 wurde anhand der Bestimmung des Fluorgehalts an der Oberfläche nachgewiesen, dass der Fluorgehalt nach Wäschen mit alkalischer Waschflotte geringer ist als nach Wäschen mit reinem Wasser. Dies deutet auf eine alkalisch induzierte Hydrolyse

hin (These B). Ein möglichst geringer alkalischer pH-Wert der Waschflotte reduziert dann den Verlust an Hydrophobie.

Verfahrensmöglichkeiten zum Erhalt der Hydro- und Oleophobie im Spülprozess

Zwei praxisrelevante Ansatzpunkte für Verfahrensänderungen im Spülprozess stellen ein Absäuern des Spülwassers sowie ein zusätzlicher Spülgang mit anionischem Tensid dar. Beispielhaft soll gezeigt werden, wie die Notwendigkeit der Nachhydrophobierung in gewerblichen Waschprozessen minimiert werden kann. Dafür wurden drei Waschgänge mit dem Tensid AEO3 bei 60 °C Waschtemperatur im Laborwaschverfahren durchgeführt. Die Abbildung 73 zeigt den Einfluss der Verfahrensänderungen im Spülprozess für die Hydrophobie.

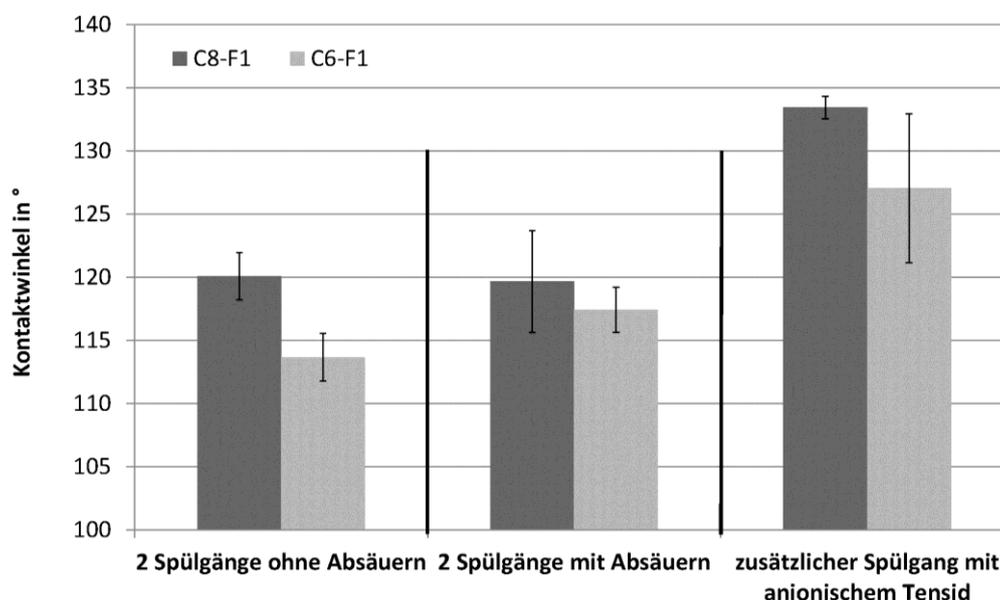


Abbildung 73: Einfluss des Absäuerns im Spülgang und von zusätzlichen Spülgängen mit anionischem Tensid. Dargestellt sind die Kontaktwinkel für die Ausrüstungen C8-F1 und C6-F1 (siehe Tabelle 49).

Zusätzlich ist der Kontaktwinkel für zwei Spülgänge ohne Absäuern abgebildet. Die beiden Ausrüstungen C8-F1 und C6-F1 werden innerhalb eines Verfahrenparameters auf ähnliche Weise beeinflusst. Für den zusätzlichen Spülgang mit anionischem Tensid werden Kontaktwinkel zwischen 125 und 135° gemessen. Diese liegen höher als die Kontaktwinkel ohne zusätzlichen Spülgang (zwischen 110-120°). Ein zusätzlicher Spülgang mit einer anionischen Tensidlösung (0,25 g LAS/l) bewirkt einen leicht verbesserten Erhalt der Hydrophobie. Die Ursache dafür ist die Reduktion der Resttensidmenge des nichtionischen Tensids. Auf dem Textil verbleibendes Resttensid stört die Rückbildung der

CF₃-Oberfläche und beeinträchtigt damit die Hydrophobie. Es wird allerdings nicht mehr der Kontaktwinkel des Neuzustandes erreicht. Nach dem Absäuern im Spülgang werden Kontaktwinkel zwischen 115 und 120° gemessen. Diese liegen in derselben Größenordnung wie die Kontaktwinkel bei den Spülgängen ohne Absäuern. Im Durchschnitt wird keine Verbesserung im Erhalt der Hydrophobie erzielt. Ein Absäuern im Spülgang beeinflusst den Resttensidgehalt in und auf der fluorierten Polymerschicht nicht. Deshalb ist auch keine Verbesserung der Hydrophobie zu erwarten. Der alkalisch induzierte Verlust der perfluorierten Seitenketten im Waschgang wird durch ein Absäuern im Spülgang ebenfalls nicht verhindert.

Anhand der Ergebnisse steht mit einem zusätzlichen Spülgang mit anionischem Tensid eine Verfahrensmöglichkeit zur Verfügung, die Abnahme der Hydrophobie nach Wäschen zu minimieren. Der Einfluss des Tensidsystems (These C) auf die Abnahme der Hydrophobie wird indirekt belegt, indem eine Verringerung des Resttensidgehalts einen verbesserten Erhalt der Hydrophobie zur Folge hat.

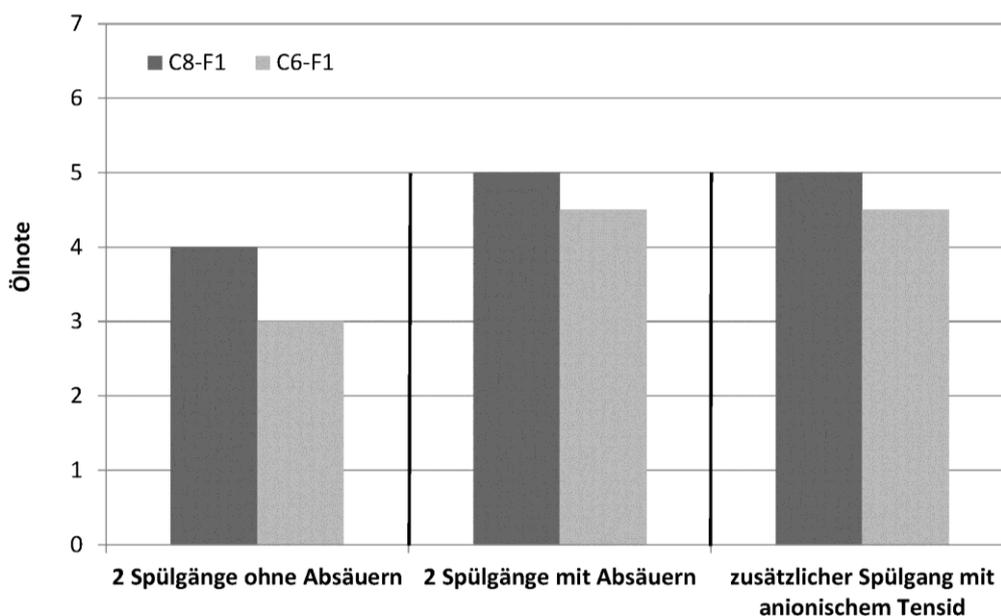


Abbildung 74: Einfluss des Absäuerns und von anionischem Tensid in zusätzlichen Spülgängen. Dargestellt ist die Ölnote für die beiden Ausrüstungen C8-F1 und C6-F1 (siehe Tabelle 49).

Für den Waschprozess ohne Absäuern werden Ölnoten zwischen 3 und 4 erhalten (siehe Abbildung 74). Bei beiden Verfahrensänderungen im Spülprozess werden Ölnoten zwischen 4,5 und 5 erzielt. Eine signifikante Erhöhung der Ölnote wird durch ein Absäuern nach dem Waschprozess ebenso wie durch einen zusätzlichen Spülgang mit anionischem Tensid erreicht. Auch in diesem Fall ist eine verminderte Resttensidmenge

die Ursache für den verbesserten Erhalt der Oleophobie nach einem zusätzlichen Spülgang mit anionischem Tensid. Die Oberflächenenergie ist niedriger, da ein geringerer Resttensidgehalt zu einer homogeneren fluorierten Polymerschicht führt. Damit können Flüssigkeiten mit niedriger Grenzflächenspannung besser abgewiesen werden. Dadurch wird der Erhalt der Oleophobie verbessert. Am Beispiel des Absäuerns wird deutlich, dass unpolare, disperse Flüssigkeiten sensibler auf Veränderungen in der fluorierten Polymerschicht reagieren. Der Grund liegt darin, dass fluoridierte Polymerschichten eine niedrige, hauptsächlich dispers aufgebaute Oberflächenenergie aufweisen. Änderungen des dispersen Anteils sind anhand von unpolaren Flüssigkeiten einfacher zu erfassen als im Fall von polaren Flüssigkeiten wie Wasser. Offenbar beeinflusst auch schon der durch den Spülprozess reduzierte pH-Wert die fluoridierte Polymerschicht in positiver Weise.

Sowohl für den Wasch- als auch für den Spülprozess stehen für Waschverfahren Parameter zur Verfügung, mit denen ein verbesserter Erhalt der Hydro- und Oleophobie ermöglicht wird. Der Verlust an Hydro- und Oleophobie lässt sich dementsprechend durch eine geeignete Wahl der Parameter des Waschprozesses vermindern. Die Abbildung 75 fasst die anhand der experimentellen Versuche gewonnenen Erkenntnisse und Analysen der aufgestellten Thesen anhand von Verfahrensempfehlungen zusammen.

Praxisnahe Verfahrensempfehlungen für gewerbliche Waschverfahren:

- Da eine mechanische Belastung mit zunehmender Zeit den Verlust der Hydro- und Oleophobie fördert, sollte das eingesetzte Waschprogramm kurz und mechanisch schonend sein.
- Um den Einfluss der (Waschmittel-)Chemie auf die Abnahme der Hydro- und Oleophobie möglichst gering zu halten, sollte die Waschflotte eine möglichst niedrige Alkalität aufweisen und das eingesetzte Tensidsystem sollte über einen möglichst hohen HLB-Wert verfügen. Eine Reduktion des Resttensidgehalts sollte durch ausreichende Spülgänge stattfinden.
- Die Untersuchungen zeigten eine weitgehende Unabhängigkeit des Verlusts an Hydro- und Oleophobie von der Washtemperatur. Um eine möglichst vollständige Regeneration der Hydro- und Oleophobie nach Wäschen zu erreichen, sollte die Temperatur des Trocknungsprozesses anhand der Empfehlungen der Datenblätter für die eingesetzten Ausrüstungsdispersionen geschehen.
- Zusätzliche Spülgänge mit einem anionischen Tensid stellen eine Verfahrensweise dar, den Resttensidgehalt zu reduzieren, falls nichtionische Tenside mit niedrigem HLB-

Wert eingesetzt werden. Die Abnahme der Hydro- und Oleophobie kann so vermindert werden. Die Reduktion des pH-Wertes im Waschprozess erscheint anhand der Untersuchungsergebnisse ebenfalls ein praxisbezogener Ansatz, um den Funktionserhalt von FC-ausgerüsteten Polymeren zu verlängern.

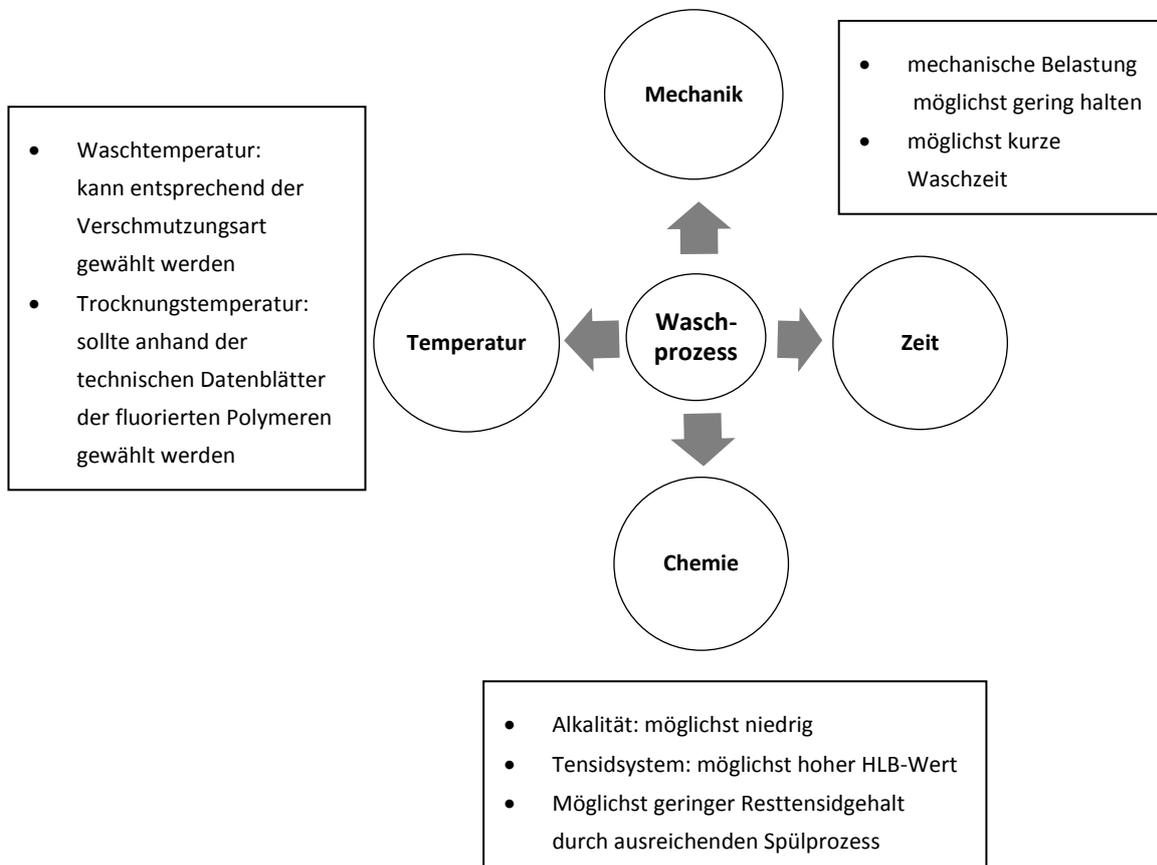


Abbildung 75: Verfahrensempfehlungen zum Erhalt der Hydro- und Oleophobie in gewerblichen Waschprozessen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war die Charakterisierung der Wechselwirkungen zwischen Tensidsystemen und fluorierten Polymeren auf Textiloberflächen sowie die Bestimmung der Einflussfaktoren im Waschprozess auf den Verlust der Hydro- und Oleophobie nach Wäschen. Die folgenden drei Thesen wurden in der Arbeit als die Ursachen des Hydro- und Oleophobieverlustes von FC-ausgerüsteten Textilien wissenschaftlich in experimentellen Versuche analysiert und verifiziert:

- Mechanische Entfernung der fluorierten Ausrüstungsschicht während des Waschprozesses (These A),
- Verlust der perfluorierten Seitenketten im alkalischen Medium (These B) sowie
- An- und/oder Einlagerung von Tensiden (These C).

Zur Ermittlung der Ergebnisse wurde ein Laborwaschverfahren zu schnelleren Alterung von FC-ausgerüsteten Textilien entwickelt. Die Abnahme der Hydro- und Oleophobie nach Wäschen wurde mittels Kontaktwinkelmessungen sowie des Öltests verfolgt.

Bezüglich **These A** bestätigen die Ergebnisse, dass eine mechanische Belastung den Verlust der Hydro- und Oleophobie begünstigt. Die Mechanik stellt eine sehr dominante Einflussgröße dar. Durch den mechanischen Abrieb kann der fluorierte Polymerfilm auf dem Textil beschädigt und von der Faser entfernt werden. Ohne Einfluss der Mechanik nimmt unter den gewählten Parametern des Waschprozesses der Kontaktwinkel auch nach wiederholten Wäschen nicht, und die Ölnote nur geringfügig ab. Die mechanische Beständigkeit des Polymerfilms kann mittels des Einsatzes eines sog. Boostersystems durch Verbesserung der Quervernetzung innerhalb der Polymerschicht und Anbindung an das Textil erhöht werden. Damit verringert sich die Abnahme der hydro- und oleophoben Eigenschaften.

Im Laborwaschprozess wird unter mechanischer Belastung ein scheinbar linearer Zusammenhang zwischen der zeitlichen Dauer der Waschprozesse und dem Verlust der Hydrophobie beobachtet. Während der Dauer eines praxisrelevanten Waschprozesses findet eine mechanische Belastung statt. Die Oleophobie hingegen verschlechtert sich bereits mit zunehmender zeitlicher Dauer ohne Einfluss der Mechanik.

Der Einsatz einer alkalischen Waschflotte führt unter zu einem, gegenüber Wäschen mit Wasser erhöhten Verlust der Hydro- und Oleophobie und stellt nach den Ergebnissen ebenfalls eine signifikante Einflussgröße dar. Dies stützt **These B**. Anhand von XPS-

Messungen konnte nach Wäschen im Alkalischen eine stärkere Reduktion des Fluorgehalts nachgewiesen werden als bei Wäschen mit Wasser als Waschmedium. Dies liefert einen Hinweis darauf, dass im Alkalischen ein Verlust der perfluorierten Seitenketten durch eine Hydrolyse im Waschprozess stattfinden kann.

Wäschen mit Tensiden zeigen, dass bei gleicher Alkalität der Waschflotte das Tensidsystem den Verlust der Hydro- und Oleophobie beeinflussen kann (**These C**). Anionische Tenside führen durchschnittlich zu einer geringeren Beeinträchtigung der Hydrophobie als nichtionische Tenside. Für die Oleophobie kann dieser Unterschied zwischen anionischen und nichtionischen Tensiden nicht nachgewiesen werden. Die Ursache für die unterschiedliche Auswirkung von anionischen bzw. nichtionischen Tensiden auf die Hydrophobie liegt im geringeren Resttensidgehalt begründet. Selbst geringe Resttensidmengen weisen einen Einfluss auf die freie Oberflächenenergie der fluorierten Polymerschicht auf. Die Veränderung des dispersen Anteils der Oberflächenenergie, der im Fall von fluorierten Polymeren den Hauptanteil darstellt, kann über Messungen mit unpolaren, dispersen Flüssigkeiten sensibler als durch Messungen mit polaren Flüssigkeiten nachgewiesen werden. Daher werden die oleophoben Eigenschaften des fluorierten Polymerfilms sowohl von anionischen als auch nichtionischen Tensiden negativ beeinflusst. Anhand von MM2-Simulationen kann an ausgewählten Tensiden bestätigt werden, dass anionische Tenside einen geringeren Anteil an disperser Wechselwirkung mit fluorierten Molekülen aufweisen als nichtionische Tenside.

Die untersuchten nichtionischen Tenside zeigen eine Abhängigkeit vom HLB-Wert bzw. Ethoxylierungsgrad sowohl für die Hydro- als auch die Oleophobie. Der Einfluss auf Hydro- und Oleophobie sinkt mit zunehmendem HLB-Wert. Mit zunehmendem HLB-Wert sinkt für die untersuchten Tenside auch der Anteil an disperser Wechselwirkung mit der fluorierten Polymerschicht. In der Folge werden Hydro- und Oleophobie weniger stark negativ beeinflusst. Der Unterschied zwischen den einzelnen Tensidsystemen beträgt bis zu 13 % (Hydrophobie) und 1-2 Ölnoten (Oleophobie). Anhand der MM2-Simulationsdaten kann der Einfluss von dispersen Wechselwirkungen auf die Veränderungen der Hydro- und Oleophobie, die anhand der Laborwaschversuche ermittelt wurde, nachvollzogen werden. XPS-Messungen, mit denen die Veränderungen des Fluorgehalts der Oberfläche ermittelt wurden, belegen These C ebenfalls.

Hohe Konzentrationen an nichtionischem Resttensid auf dem Textil verringern unabhängig von der Art des Tensids den Kontaktwinkel von Wassertropfen. Für niedrige Kon-

zentrationen an nichtionischem Tensid ist der strukturelle Aufbau des Tensids (beispielsweise Ethoxylierungsgrad) für den Wert des Kontaktwinkels von Wassertropfen entscheidender.

Der Verlust der Hydro- und Oleophobie nach Wäschen ergibt sich nach den Ergebnissen nicht nur durch die Auswirkung eines einzelnen Parameters, sondern wird insbesondere durch das Zusammenspiel von Mechanik und Chemie im Waschprozess verstärkt. Jeder Parameter der untersuchten Thesen liefert einen Beitrag zur Abnahme der Hydro- und Oleophobie. Es werden die auf C₆- und C₈-Chemie basierenden Ausrüstungen beide gleichermaßen durch Mechanik und Chemie im Waschprozess beeinflusst. Die erzielbare Ölabweisung bei der C₆-Chemie liegt im Neuzustand unter denen der C₈-Chemie. Dies ist strukturell bedingt und liegt an der kürzeren Kettenlänge. Nach den Waschprozessen gleichen sich die erhaltenen Ölnoten meist auf niedrigeren Niveau an.

Die Anwendung und der Übertrag der Ergebnisse aus den Laborwaschversuchen auf unterschiedliche Praxiswaschprozesse untermauerten die Erkenntnisse zur Ursache des Hydro- und Oleophobieverlusts nach Wäschen. Als Verfahrensempfehlung ergibt sich der Einsatz eines mechanisch schonenden, kurzen und niedrig-alkalischen Waschverfahrens. Das eingesetzte Tensidsystem sollte einen möglichst hohen HLB-Wert aufweisen.

Ein Ansatzpunkt für die Fortführung der Arbeit wäre unter Berücksichtigung der Primärwaschwirkung (Fleckentfernung), die Untersuchung der Möglichkeit niedrig-alkalischer Waschverfahren für FC-ausgerüstete Textilien. Hierbei wäre vor allem der Einsatz von weiteren (Co-)Buildern wie beispielsweise Polycarboxylaten ein interessanter und vielversprechender Ansatz. Dies könnte in Kombination mit weiteren Tensidgruppen (beispielsweise Alkylpolyglykosiden) geschehen. Möglicherweise stellen auch thermo-labile Tenside eine Möglichkeit dar, den Resttensidgehalt zu minimieren. Hinsichtlich der Simulation könnte ein komplexer aufgebautes System, mit dem der strukturelle Aufbau eines fluorierten Polymers genauer dargestellt werden kann, vertiefte Kenntnisse über die Wechselwirkung mit unterschiedlichen Tensiden liefern. Die aufgezeigten Unterschiede zwischen dem Einfluss auf die Hydro- und Oleophobie und den Dipol-Dipol-Wechselwirkungen konnten mit den im Simulationssystem gelieferten Daten nicht ausreichend dargestellt werden. Eine Ursache liegt darin, dass im Simulationssystem kein Unterschied zwischen Ein- und Anlagerung des Tensids gemacht werden kann. Mit komplexeren Simulationen könnten hier weitere Erkenntnisse gewonnen werden.

7 Literaturverzeichnis

1. Schmidt, A., E. Gierling und M. Beeh. *DBU AZ 29716 "Effekterhaltende Waschprozesse für hydro- und oleophobe Textilien"*. 2015
2. Rasch, M. und T. Paulini. *Neue Fluorcarbon-Generation mit LAD-Effekt*. Melliand Textilberichte, 2005. **86**(6), 456-459.
3. Duschek, G. *Emissionsarme und APEO-freie Fluorcarbonausrüstung*. Melliand Textilberichte, 2001. **82**(7-8), 604-608.
4. Duschek, G. und D. Sielemann. *Neue hochwirksame und umweltfreundliche Hydrophobierungsmittel*. Textilveredlung, 2008. **7/8**, 4-7.
5. Holme, I. *New Developements in the chemical finishing of textiles*. J.Textile Inst., 1993. **84**(4), 520-533.
6. Lämmermann, D. *Fluorcarbone in der textilen Endausrüstung-Eigenschaften und Anwendung*. Melliand Textilberichte, 1991. **82**(11), 949-954.
7. Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland. *Organische Fluorverbindungen in Alltagsprodukten, in der Umwelt und im menschlichen Körper: Bewertung und Konsequenzen für Politik und VerbraucherInnen*. 2015. 13-22.
8. Malner, T. *Fluorhaltige Polyacrylat-Dispersionen für die wasser- und ölabweisende Textilausrüstung*. 2002, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
9. CINET International Committee of Textile Care. *The World of PTC-Volume 2*. 2014. Chapter 3. 1.
10. Islam, N., U. Lappan, und B. Voit. *Hydrophobierung von Polyester-Mikrofaserweben mit Fluorcarbonen*. Melliand Textilberichte, 2003. **84**(7-8), 638-642.
11. Geu, A. *Fluorcarbon-Chemie stellt sich ökologischen Erfordernissen*. Melliand Textilberichte, 2010. **4-5** 182-183.
12. Winkel, P. *Aktuelle Situation zu perfluorierten Chemikalien (PFC)*. Galvanotechnik, 2009. **9** 2039-2047.
13. Schröder, V. *Abwassereinträge von per/polyfluorierten Chemikalien (PFC) in der Textilindustrie*. 2009.

14. Bundesinstitut für Risikobewertung. *Einführung in die Problematik der Bekleidungstextilien-Aktualisierte Stellungnahme Nr. 041/2012 des BfR vom 6. Juli 2012**. 2012. 9-11.
15. Albers, M. *Analytik und Elimination von perfluorierten Tensiden aus Prozesswässern der Galvanik*. 2011, Bergische Universität Wuppertal.
16. Fricke, M. und U. Lahl. *Risikobewertung von Perfluortensiden als Beitrag zur aktuellen Diskussion zum REACH-Dossier der EU-Kommission*. UWSF – Z Umweltchem Ökotox, 2005. **17** (1), 36 - 49.
17. Martin, J.W., et al. *Perfluoroalkyl Contaminants in a Food Web from Lake Ontario*. Environmental Science & Technology, 2004. **38**(20), 5379-5385.
18. Grandjean, P., et al. *Serum Vaccine Antibody Concentrations in Children Exposed to Perfluorinated Compounds*. JAMA, 2012. **307**(4), 391-397.
19. European Chemicals Agency. *Candidate List of Substances of Very High Concern for Authorisation*. Available from: echa.europa.eu/de/candidate-list-table.
20. bluesign. *bluesign® system substances list (BSSL): Consumer safety limits*. 2014.
21. ÖKO-TEX Gemeinschaft. 2014; Available from: https://www.oeko-tex.com/de/manufacturers/test_criteria/limit_values/limit_values.html.
22. Landesamt für Natur Umwelt und Verbraucherschutz NRW. Available from: <http://www.lanuv.nrw.de/pft/pft-bewertung.html>.
23. EPA "2010/2015 PFOA Stewardship Program". Available from: <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/stewardship/>.
24. TEGEWA. *Jahresbericht 2010/2011*. 2011. 19.
25. Lau, C., J.L. Butenhoff, und J.M. Rogers. *The developmental toxicity of perfluoroalkyl acids and their derivatives*. Toxicology and Applied Pharmacology, 2004. **198**(2), 231-241.
26. Lau, C., et al. *Perfluoroalkyl acids: a review of monitoring and toxicological findings*. Toxicol Sci, 2007. **99**(2), 366-94.
27. Gannon, S.A., et al. *Absorption, distribution, metabolism, and excretion of [1-¹⁴C]-perfluorohexanoate ([¹⁴C]-PFHx) in rats and mice*. Toxicology, 2011. **283**(1), 55-62.

28. Klaunig, J.E., et al. *Evaluation of the Chronic Toxicity and Carcinogenicity of Perfluorohexanoic Acid (PFHxA) in Sprague-Dawley Rats*. Toxicologic Pathology, 2015. **43**, 209-220.
29. Renner, R. *Growing Concern Over Perfluorinated Chemicals*. Environmental Science & Technology, 2001. **35**(7), 154A-160A.
30. EIC. *Assessment of POP Criteria for Specific Short-Chain Perfluorinated Alkyl Substances* 2014, ENVIRON International Corporation Project Number: 0134304A; Available from <http://www.fluorocouncil.com/PDFs/Assessment-of-POP-Criteriafor-Specific-Short-Chain-Perfluorinated-Alkyl-Substances.pdf>.
31. Sandner, B. und G. Duschek. *Zubereitungen für die öl- und wasserabweisende Ausrüstung von Flächengebilden und deren Anwendung*. DE10325094B4 **2006**.
32. Raiford, K., E. Greenwood, und R. Dettre. *Water- and oil-repellent fluoro(meth)acrylate copolymers*. Du Pont; US5344903 A **1988**.
33. Mai, M. *Oberflächenanalyse von Fluorcarbon-Ausrüstungen bezüglich der Permanenz des hydrophoben Effekts*, 2012. Aachen: Shaker Verlag.
34. Grottenmüller, R. *Fluorocarbone-ein innovatives Hilfsmittel zur Veredlung von textilen Oberflächen*. Melliand Textilberichte, 1998. **10** 743-746.
35. Greenwood, E.J., A. Lore, und N. Rao. *Oil- and water-repellent copolymers*. Du Pont; US4742140 A **1988**.
36. Schindler, W. und P. Hauser. *Repellent finishes*, in *Chemical finishing of textiles*. 2004, Woodhead Publishing Limited: Boca Raton. 115-132.
37. Duschek, G.K. *Teilfluorierte und reaktive Polymere für die ölabweisende Oberflächenmodifikation von Baumwolle und Cellulose*. 1997, Universität Ulm.
38. Stuart, R. und T. Thomas. *Fluorinated oil- and water-repellent copolymer and process for treating fibrous materials with said copolymer*. Du Pont; US3462296 A **1969**.
39. Wicks, Z.W. *New developments in the field of blocked isocyanates*. Progress in Organic Coatings, 1981. **9**, 3-28.
40. Wicks, Z.W. *Blocked isocyanates*. Progress in Organic Coatings, 1975. **3**(1), 73-99.
41. Rudolf Chemie. *Effektchemikalien Rucostar Info*. 2003.

42. Knittel, D. und E. Schollmeyer. *Reaktive Silane zur oleophoben und hydrophoben Ausrüstung*, in *DTNW-Mitt.* 36. 2001.
43. Knittel, D. und E. Schollmeyer. *Silan-und Silikonchemie zur Textilausrüstung*, in *Avantex, Intern. Sympos. Hochtechnologie-Bekleidungstextilien.* 2000: Frankfurt/Main.
44. Textor, T., et al. *Inorganic-organic hybrid polymers for coating textile materials.* *Current Trends in Polymer Science*, 2003. **8**, 127-133.
45. Thumm, S. *LAD-fluorocarbon technology for high-tech sports-wear.* *International Textile Bulletin*, 2000. **46**(1), 56-61.
46. Wünsche, H. *Neue Fluorcarbon-Generation mit LAD-Effekt.* *Textilveredlung* 2008. **5/6**, 10-11.
47. Naßl, W., L. Schreiber, und F. Dirschl. *Neue Effekte mit Fluorchemikalien.* *Melliand Textilberichte*, 2002. **83**(4), 243-247.
48. Allewaert, K., et al. *Fluorochemical polyurethanes, providing good laundry air-dry performance.* *Minnesota Mining & Mfg; WO1997044375 A1* **1997**.
49. Cristeyns Laundry Technology. *Fluorocarbon treatment of textiles*, in *ETSA-Jahrestagung.* 2014.
50. Wolf, K. *Die Grenzfläche von Festkörpern gegen Flüssigkeiten*, in *Physik und Chemie der Grenzfläche-Band 1.* 1958, Springer Verlag. 185-243.
51. Wu, S. *Interfacial Thermodynamics*, in *Polymer Interface and Adhesion.* 1982, Marcel Dekker Inc. 1-28.
52. Young, T. *An Essay on the Cohesion of Fluids.* *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1805. **95**, 65-87.
53. de Gennes, P. *Wetting: statics and dynamics.* *Reviews of Modern Physics*, 1985. **57**(3), 827-863.
54. Johnson, R.E. und R.H. Dettre. *Contact Angle Hysteresis. III. Study of an Idealized Heterogeneous Surface.* *The Journal of Physical Chemistry*, 1964. **68**(7), 1744-1750.
55. Robert H, D. und J. Rulon E. *Contact Angle Hysteresis*, in *Contact Angle, Wettability, and Adhesion.* 1964, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. 136-144.

56. Rulon E, J. und D. Robert H. *Contact Angle Hysteresis*, in *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*. 1964, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. 112-135.
57. Dörfler, H.-D. *Benetzung und Spreitung*, in *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*. 2002. 75-98.
58. Good, R.J. und M.N. Koo. *The effect of drop size on contact angle*. Journal of Colloid and Interface Science, 1979. **71**(2), 283-292.
59. Copart, J., A. Dessaint, und E. Levallois. *Textilappreturen auf Fluorbasis*. Melliand Textilberichte, 1997(9), 625-629.
60. Shafrin, E.G. und W.A. Zisman. *Constitutive relations in the wetting of low energy surfaces and the theory of the retraction method of preparing monolayers*. J.Phys.Chem., 1960. **64**(5), 519-524.
61. Zisman, W.A. und F. Schulman. *The spreading of liquids on low-energy surfaces.V. Perfluorodecanoic acid monolayers* J.Colloid. Sci, 1952. **7**(6), 465-481.
62. Zisman, W.A. und F. Schulman. *Surface chemical properties of solids coated with a monolayer of perfluorodecanoic acid* J.Am.Chem., 1952. **74**(8), 2123-2124.
63. Zisman, W.A. *Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution*, in *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*. 1964, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. 1-51.
64. Zisman, W.A. *Influence of constitution on adhesion*. Industrial & Engineering Chemistry, 1963. **55**(10), 18-38.
65. Knaupp, W. *Synthese und Design einer neuen Generation von abweisenden Fluorchemikalien für die Textilindustrie*, in *Chemifasertagung*. 2011: Dornbirn.
66. Nishino, T., et al. *The Lowest Surface Free Energy Based on -CF₃ Alignment*. Langmuir, 1999. **15**(13), 4321-4323.
67. Ha, J.-W., I.J. Park, und S.-B. Lee. *Hydrophobicity and Sliding Behavior of Liquid Droplets on the Fluorinated Latex Films*. Macromolecules, 2005. **38**(3), 736-744.
68. Honda, K., et al. *Molecular Aggregation Structure and Surface Properties of Poly(fluoroalkyl acrylate) Thin Films*. Macromolecules, 2005. **38**(13), 5699-5705.
69. Wu, S. *Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion*. The Journal of Adhesion, 1973. **5**(1), 39-55.

70. Wu, S. *Surface tension of solids: An equation of state analysis*. Journal of Colloid and Interface Science, 1979. **71**(3), 605-609.
71. Wu, S. *Calculation of interfacial tension in polymer systems*. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, 1971. **34**(1), 19-30.
72. Owens, D.K. und R.C. Wendt. *Estimation of the surface free energy of polymers*. Journal of Applied Polymer Science, 1969. **13**(8), 1741-1747.
73. Kaelble, D.H. und K.C. Uy. *A Reinterpretation of Organic Liquid-Polytetrafluoroethylene Surface Interactions*. The Journal of Adhesion, 1970. **2**(1), 50-60.
74. Rabel, W. *Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren*. Farbe und Lack 1971. **77**(10), 997-1005.
75. Wu, S. ed. *Wetting of High-Energy Surfaces*. Polymer Interface and Adhesion. 1982, Marcel Dekker Inc. 215-234.
76. Hopken, J. und M. Moller. *On the morphology of (perfluoroalkyl)alkanes*. Macromolecules, 1992. **25**(9), 2482-2489.
77. Eyerer, P., T. Hirth, und P. Elsner. *Eigenschaften von Kunststoffen in Bauteilen*, in *Polymer Engineering*. 2008, Springer.
78. Katano, Y., H. Tomono, und T. Nakajima. *Surface Property of Polymer Films with Fluoroalkyl Side Chains*. Macromolecules, 1994. **27**(8), 2342-2344.
79. Sinner, H. *Über das Waschen mit Haushaltswaschmaschinen*, 1960: Haus+Heim Verlag.
80. Leonardo da Vinci Projekt PP 146 360. *Ausbildungsmodule für Nachhaltigkeit in der Wäscherei*. 2007.
81. Hohenstein Academy e.V. *Grundlehrgang Wäschereitechnik*. 2013.
82. Hloch, H.G. *Waschen in Kontinuanlagen mit rotierender Trommel*. Wäscherei- und Reinigungspraxis, 2005. **54** (11), 44-46.
83. Hloch, H.G. und J. Bohnen. *Sustainability in industrial laundering*, in *Proceedings 43th International Detergency Conference*. 2007: Düsseldorf. 349-359.
84. Hohenstein Academy e.V. *Aufbaulehrgang Wäscherei*,. 2013.

85. Smulders, E. *Detergent Ingredients*, in *Laundry Detergents*. 2002, Wiley-VCH Verlag GmbH. 38-98.
86. Wagner, G. *Chemie der Tenside*, in *Waschmittel-Chemie, Umwelt, Nachhaltigkeit*. 2010, WILEY-VCH Verlag: Weinheim. 31-54.
87. Dörfler, H.-D. *Chemischer Aufbau, generelle Eigenschaften und Anwendungen von Tensiden in Waschmitteln und bei der Flotation*, in *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*. 2002, Springer.
88. Krafft, F. und H. Wiglow. *Ueber das Verhalten der fettsauren Alkalien und der Seifen in Gegenwart von Wasser. III. Die Seifen als Krystalloide*. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1895. **28**(3), 2566-2573.
89. Myers, D. *Association Colloids: Micelles, Vesicles and Membranes*, in *Surfaces, Interfaces and Colloids*. 1991, Wiley-Interscience: New York [u.a.]. 299-332
90. Butt, H.-J., K. Graf, und M. Kappl. *Surfactants, micelles, emulsions and foams, in Physics and chemistry of interfaces*. 2006, Wiley-VCH: Weinheim. 246-280.
91. Kronberg, B., K. Holmberg, und B. Lindman. *Surfactant adsorption at solid surfaces*, in *Surface Chemistry of Surfactants and Polymers*. 2014, Wiley. 153-174.
92. Tadros, T.F. *Adsorption of surfactants and polymeric surfactants at the Solid-Liquid Interface*, in *Applied Surfactants: Principles and Applications*. 2006, Wiley. 259-284.
93. Hohenstein Institute. *HOHENSTEINER WÄSCHEREI-INFORMATION Nr. 142 "*, *"Kontrolle der Spülwirkung bei Wäsche aus Lebensmittelbetrieben"*.
94. Janning, A. und E. Gierling. *Neueste Entwicklungen zum Werterhalt von Textilien bei der Wiederaufbereitung*, in *Jahrestagung der Gütegemeinschaft sachgemäße Wäschepflege e.V.* 2012.
95. Griffin, W.C. *Classification of Surface Active Agents by HLB*. J. Soc. Cosmet. Chem., 1949. **1**, 311-326.
96. Griffin, W.C. *Calculation of HLB values of Nonionic Surfactants*,. J. Soc. Cosmet. Chem. , 1954,. **5**, 249-256.
97. Davies, J.T. und E.K. Rideal. *Interfacial phenomena*, 1961. New York [u.a.]: Academic Press.

98. BASF. *Lutensol Typen TO*. Available from: http://www.timing-ouhan.com/images/lutensoltotypes_.pdf.
99. BASF. *Lutensol Typen AO*. Available from: <https://docs.google.com/viewerng/viewer?url=http://ilyassonscorp.com/docs/Detergents/Lutensol%2520AO/Lutensol-AO-Literature.pdf>.
100. ZHANG, Z.-g. und H. YIN. *Interaction of nonionic surfactant AEO9 with ionic surfactants*. Journal of Zhejiang University SCIENCE B, 2005. **6**(6), 597~601.
101. Broze, G. *Handbook of Detergents: Properties*, 2011: Taylor & Francis.
102. Yiapanis, G., et al. *Nanoscale Wetting and Fouling Resistance of Functionalized Surfaces: A Computational Approach*. Langmuir, 2014. **30**(35), 10617-10625.
103. Wu, C.-D., et al. *Effects of temperature, size of water droplets, and surface roughness on nanowetting properties investigated using molecular dynamics simulation*. Computational Materials Science, 2012. **53**(1), 25-30.
104. Hong, S.D., M.Y. Ha, und S. Balachandar. *Static and dynamic contact angles of water droplet on a solid surface using molecular dynamics simulation*. Journal of Colloid and Interface Science, 2009. **339**(1), 187-195.
105. Giovambattista, N., P.G. Debenedetti, und P.J. Rossky. *Effect of Surface Polarity on Water Contact Angle and Interfacial Hydration Structure*. The Journal of Physical Chemistry B, 2007. **111**(32), 9581-9587.
106. Park, S.H., et al. *Hydrophobic-induced surface reorganization: molecular dynamics simulations of water nanodroplets on perfluorocarbon self-assembled monolayers*. Soft Matter, 2010. **6**(8), 1644-1654.
107. Chidsey, C.E.D. und D.N. Loiacono. *Chemical functionality in self-assembled monolayers: structural and electrochemical properties*. Langmuir, 1990. **6**(3), 682-691.
108. Leach, A.R. *Empirical Force Field Models: Molecular Mechanics*, in *Molecular modelling : principles and applications*. 2001, Prentice-Hall: Harlow. 165-252.
109. Schlick, T. *Force Fields*, in *Molecular Modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guide: An Interdisciplinary Guide*. 2010, Springer. 265-298.

110. Allinger, N.L. *Conformational analysis. 130. MM2. A hydrocarbon force field utilizing V1 and V2 torsional terms.* Journal of the American Chemical Society, 1977. **99**(25), 8127-8134.
111. Jensen, F. *Force Field Methods*, in *Introduction to Computational Chemistry*. 2007, Wiley. 22-79.
112. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. *Textilien – Farbechtheitsprüfungen – Teil C12: Farbechtheit gegen industrielle Wäsche*, in *DIN EN ISO 105-C12 Deutsche Fassung EN ISO 105-C12:2006*. 2006.
113. DIN Deutsches Institut für Normung. *Textilien - Industrielle Wasch und Finishverfahren zur Prüfung von Arbeitskleidung* in *DIN EN ISO 15797 Deutsche Fassung EN ISO 15797:2004*. 2004.
114. Robert Koch-Institut. *Liste der vom Robert Koch-Institut geprüften und anerkannten Desinfektionsmittel und -verfahren.* 2013 Bundesgesundheitsbl: http://www.rki.de/DE/Content/Infekt/Krankenhaushygiene/Desinfektionsmittel/Desinfektionsmittelliste.pdf?__blob=publicationFile. 1706-1728.
115. PerkinElmer. *ChemBio3D Ultra 13.0*. 2013.
116. Cambridge Software. *Chem & Bio 3D 12.0*.
117. Dudek, M.J. und J.W. Ponder. *Accurate modeling of the intramolecular electrostatic energy of proteins.* Journal of Computational Chemistry, 1995. **16**(7), 791-816.
118. Schnur, D.M., M.V. Grieshaber, und J.P. Bowen. *Development of an internal searching algorithm for parameterization of the MM2/MM3 force fields.* Journal of Computational Chemistry, 1991. **12**(7), 844-849.
119. DIN Deutsches Institut für Normung. *Textilien – Oleophobie – Prüfung der Ölbeständigkeit mit Hilfe von Kohlenwasserstoffen*, in *DIN EN ISO 14419 Deutsche Fassung EN ISO 14419:2010*.
120. Beamson, G. und D. Briggs. *High Resolution XPS of Organic Polymers - The Scienta ESCA300 Database*, 1992: Wiley.
121. Gierling, E., J. Beringer, und A. Schmidt. *Evaluation of the influences of key parameters of industrial washing procedures on textile perfluorocarbon coatings.* H&PC Today, 2014. **9**(4), 20-25.

8 Anhang

Ein Minus (-) bedeutet, dass der jeweilige Wert (Kontaktwinkel/Ölnote/Fluorgehalt/Resttensidgehalt/pH-Wert) nicht bestimmt wurde.

8.1 Charakterisierung des Neuzustandes

Tabelle 17: Kontaktwinkel und Ölnote sowie Fluorgehalt an der Textiloberfläche im ungewaschenen Neuzustand für die unterschiedlichen Ausrüstungen mit fluorierten Polymeren.

	Ausrüstung							
	C8-F1	C6-F1	C8-F2	C6-F2	C8-PF2	C6-PF2	C8-B	C6-B
Kontaktwinkel in °	140,2 ± 0,7	137,2 ± 1,8	137,6 ± 1,4	138,5 ± 1,1	135,9 ± 1,0	135,9 ± 2,5	138,4 ± 1,7	137,6 ± 2,0
Ölnote	7,0	6,0	7,0	6,0	6,5	5,5	2,0	2,0
Fluorgehalt in at %	42,2	39,3	39,1	-	-	-	-	-

8.2 Charakterisierung des Referenzwertes (kurzzeitiger Kontakt mit polarem Medium)

Tabelle 18: Kontaktwinkel, Ölnote sowie die Werte der textilen Analytik nach kurzzeitigem Kontakt mit polarem Medium für die unterschiedlichen Ausrüstungen mit fluorierten Polymeren.

	Waschflotte	Ausrüstung			
		C8-F1	C6-F1	C8-F2	C6-F2
Kontaktwinkel in °	W1	135,9 ± 2,0	136,1 ± 1,1	134,2 ± 2,3	135,0 ± 2,3
	W2	136,6 ± 1,7	136,1 ± 1,0	133,3 ± 1,7	135,4 ± 2,0
	W3	136,2 ± 1,1	135,9 ± 2,2	134,4 ± 1,1	133,6 ± 1,5
Ölnote	W1	6	6	6	6
	W2	5,5	5,5	5,5	5,5
	W3	5,5	5,5	5,5	5,5
Fluorgehalt in at %	W1	48	43,7	-	-
	W2	43,0	36,4	-	-
	W3	30,8	43,3	-	-
Resttensidgehalt in µg/g Textil	W1	562	-	130	-
	W2	462	-	≤75.	-
	W3	871	-	240	-

8.3 Charakterisierung des Einflusses der Trocknungstemperatur

Tabelle 19: Kontaktwinkel und Ölnote in Abhängigkeit der Trocknungstemperatur für die unterschiedlichen Ausrüstungen mit fluorierten Polymeren.

	Ausrüstung											
	C8-F1			C6-F1			C8-F2			C6-F2		
Trocknungstemperatur in °C	80	120	150	80	120	150	80	120	150	80	120	150
Kontaktwinkel in °	131,7 ± 1,1	137,4 ± 1,6	137,8 ± 1,3	132,6 ± 1,9	136,7 ± 0,6	136,8 ± 0,9	128,6 ± 3,8	134,5 ± 0,9	134,1 ± 1,3	132,0 ± 2,2	135,0 ± 1,8	135,3 ± 1,8
Ölnote	3,5	5,5	5,5	4,5	5,5	5,0	4,5	4,5	4,5	3,5	3,5	3,5

8.4 Charakterisierung der Hydro- und Oleophobie in Abhängigkeit der Waschzeit

Tabelle 20: Kontaktwinkel und Ölnote ohne mechanische Belastung in Abhängigkeit der Gesamtwaschdauer am Beispiel der Ausrüstung C8-F1.

	Waschflotte	C8-F1					
		1 Zyklus 20 min	5 Zyklen 20 min	3 Zyklen 60 min	5 Zyklen 60 min	7 Zyklen 60 min	10 Zyklen 60 min
	Gesamtwaschdauer in min	50	250	270	450	630	900
Kontaktwinkel in °	W1	136,6 ± 3,3	136,2 ± 1,4	137,1 ± 1,0	137,8 ± 1,1	137,7 ± 1,4	135,1 ± 2,7
	W2	135,3 ± 1,5	137,7 ± 1,3	136,0 ± 1,3	137,5 ± 0,9	136,5 ± 1,3	135,4 ± 1,5
	W3	136,1 ± 1,0	136,5 ± 1,2	136,8 ± 1,3	133,9 ± 0,9	136,7 ± 0,7	132,5 ± 2,4
Ölnote	W1	6,0	5,5	6,0	5,5	5,5	5,5
	W2	5,5	5,5	5,5	4,5	4,5	4,5
	W3	4,5	3,5	3,5	4,5	3,5	3,5

Tabelle 21: Kontaktwinkel und Ölnote unter mechanischer Belastung in Abhängigkeit der Gesamtwaschdauer am Beispiel der Ausrüstung C8-F1.

	Waschflotte	C8-F1					
		1 Zyklus 20 min	5 Zyklen 20 min	3 Zyklen 60 min	5 Zyklen 60 min	7 Zyklen 60 min	10 Zyklen 60 min
	Gesamtwaschdauer in min	50	250	270	450	630	900
Kontaktwinkel in °	W1	137,3 ± 1,0	135,6 ± 0,8	135,4 ± 2,0	133,6 ± 1,6	135,2 ± 1,0	132,6 ± 1,4
	W2	135,2 ± 1,9	136,3 ± 0,8	134,5 ± 1,4	130,6 ± 1,9	129,5 ± 2,3	128,6 ± 1,8
	W3	137,4 ± 1,6	133,4 ± 1,1	131,3 ± 1,8	130,9 ± 1,9	130,0 ± 2,2	122,3 ± 2,7
Ölnote	W1	5,5	4,5	5,0	3,5	4,5	4,5
	W2	5,5	4,5	4,5	4,5	3,0	3,5
	W3	5,5	3,5	4,0	4,5	3,5	3,5

Tabelle 22: Kontaktwinkel und Ölnote ohne mechanische Belastung in Abhängigkeit der Gesamtwaschdauer am Beispiel der Ausrüstung C6-F1.

	Waschflotte	C6-F1					
		1 Zyklus 20 min	5 Zyklen 20 min	3 Zyklen 60 min	5 Zyklen 60 min	7 Zyklen 60 min	10 Zyklen 60 min
	Gesamtwaschdauer in min	50	250	270	450	630	900
Kontaktwinkel in °	W1	135,0 ± 1,0	136,5 ± 1,6	137,9 ± 1,0	135,6 ± 1,3	137,4 ± 1,0	133,9 ± 2,2
	W2	135,6 ± 1,7	137,3 ± 1,6	134,9 ± 2,0	133,6 ± 2,4	135,9 ± 1,1	134,4 ± 1,0
	W3	136,4 ± 1,5	135,2 ± 1,1	135,5 ± 1,6	132,6 ± 1,3	134,8 ± 1,4	130,6 ± 2,0
Ölnote	W1	5,5	5,0	5,0	5,5	4,5	4,5
	W2	5,0	4,5	4,0	4,5	4,0	2,0
	W3	4,5	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

Tabelle 23: Kontaktwinkel und Ölnote unter mechanischer Belastung in Abhängigkeit der Gesamtwaschdauer am Beispiel der Ausrüstung C6-F1.

	Waschflotte	C6-F1					
		1 Zyklus 20 min	5 Zyklen 20 min	3 Zyklen 60 min	5 Zyklen 60 min	7 Zyklen 60 min	10 Zyklen 60 min
	Gesamtwaschdauer in min	50	250	270	450	630	900
Kontaktwinkel in °	W1	136,8 ± 1,7	134,1 ± 0,6	136,4 ± 1,3	132,4 ± 1,0	133,1 ± 1,5	131,1 ± 1,4
	W2	137,9 ± 1,0	133,8 ± 1,5	133,0 ± 1,1	129,6 ± 1,3	128,1 ± 2,0	124,9 ± 1,5
	W3	136,7 ± 0,6	130,0 ± 1,4	129,8 ± 0,9	128,6 ± 1,2	128,1 ± 1,9	116,5 ± 1,3
Ölnote	W1	5,5	4,5	4,0	3,0	4,0	3,5
	W2	4,5	2,5	3,0	2,5	2,0	2,0
	W3	5,5	3,5	3,5	3,5	2,5	2,5

Tabelle 24: Kontaktwinkel und Ölnote ohne mechanische Belastung in Abhängigkeit der Gesamtwaschdauer am Beispiel der Ausrüstung C8-F2.

	Waschflotte	C8-F2					
		1 Zyklus 20 min	5 Zyklen 20 min	3 Zyklen 60 min	5 Zyklen 60 min	7 Zyklen 60 min	10 Zyklen 60 min
	Gesamtwaschdauer in min	50	250	270	450	630	900
Kontaktwinkel in °	W1	132,6 ± 2,1	134,8 ± 2,1	134,0 ± 2,6	134,5 ± 1,5	136,4 ± 1,3	132,0 ± 2,8
	W2	134,3 ± 1,4	136,0 ± 1,3	134,0 ± 3,0	135,5 ± 1,0	137,2 ± 1,1	135,3 ± 1,9
	W3	133,6 ± 1,7	132,1 ± 2,2	134,4 ± 2,1	128,5 ± 2,3	133,3 ± 1,9	128,4 ± 2,6
Ölnote	W1	5,5	5,5	6,0	4,5	4,5	4,5
	W2	5,5	5,0	4,5	4,5	4,5	3,5
	W3	4,5	2,0	4,0	2,5	2,0	3,0

Tabelle 25: Kontaktwinkel und Ölnote unter mechanischer Belastung in Abhängigkeit der Gesamtwaschdauer am Beispiel der Ausrüstung C8-F2.

	Waschflotte	C8-F2					
		1 Zyklus 20 min	5 Zyklen 20 min	3 Zyklen 60 min	5 Zyklen 60 min	7 Zyklen 60 min	10 Zyklen 60 min
	Gesamtwaschdauer in min	50	250	270	450	630	900
Kontaktwinkel in °	W1	134,3 ± 2,1	129,0 ± 2,4	125,9 ± 5,3	123,2 ± 4,1	124,6 ± 2,1	122,5 ± 1,3
	W2	132,6 ± 2,3	126,0 ± 2,0	121,6 ± 1,5	119,4 ± 2,0	114,9 ± 1,1	113,0 ± 2,0
	W3	134,5 ± 0,9	115,5 ± 2,5	123,6 ± 1,0	114,5 ± 2,9	112,6 ± 1,2	106,6 ± 3,1
Ölnote	W1	6,0	5,5	5,5	3,5	4,0	4,5
	W2	5,5	4,5	4,0	3,0	2,0	2,0
	W3	4,5	2,5	4,5	2,5	2,0	1,0

Tabelle 26: Kontaktwinkel und Ölnote ohne mechanische Belastung in Abhängigkeit der Gesamtwaschdauer am Beispiel der Ausrüstung C6-F2.

	Waschflotte	C6-F2					
		1 Zyklus 20 min	5 Zyklen 20 min	3 Zyklen 60 min	5 Zyklen 60 min	7 Zyklen 60 min	10 Zyklen 60 min
	Gesamtwaschdauer in min	50	250	270	450	630	900
Kontaktwinkel in °	W1	134,6 ± 1,4	138,2 ± 1,8	137,4 ± 1,5	134,9 ± 2,2	136,0 ± 1,7	132,5 ± 2,8
	W2	136,4 ± 1,3	136,4 ± 1,3	135,6 ± 1,0	136,3 ± 1,0	135,1 ± 1,6	136,6 ± 0,9
	W3	134,3 ± 1,7	132,8 ± 1,9	135,6 ± 2,4	131,6 ± 2,6	135,2 ± 1,7	130,5 ± 1,5
Ölnote	W1	5,5	5,0	5,0	4,5	4,5	4,5
	W2	5,5	5,0	4,5	4,5	4,5	3,5
	W3	4,5	2,0	3,0	2,5	2,0	3,0

Tabelle 27: Kontaktwinkel und Ölnote unter mechanischer Belastung in Abhängigkeit der Gesamtwaschdauer am Beispiel der Ausrüstung C6-F2.

	Waschflotte	C6-F2					
		1 Zyklus 20 min	5 Zyklen 20 min	3 Zyklen 60 min	5 Zyklen 60 min	7 Zyklen 60 min	10 Zyklen 60 min
	Gesamtwaschdauer in min	50	250	270	450	630	900
Kontaktwinkel in °	W1	135,0 ± 2,3	135,6 ± 3,3	131,1 ± 0,8	132,8 ± 1,6	131,2 ± 1,0	133,2 ± 1,9
	W2	135,4 ± 1,4	130,9 ± 1,3	129,7 ± 1,9	121,1 ± 2,1	122,7 ± 1,4	119,5 ± 2,2
	W3	135,0 ± 1,8	126,9 ± 3,2	130,0 ± 1,7	124,7 ± 2,8	123,6 ± 1,5	120,4 ± 2,3
Ölnote	W1	5,0	4,5	4,0	3,5	4,0	4,0
	W2	5,0	4,0	3,5	2,0	2,0	2,0
	W3	3,5	2,5	2,5	2,0	2,0	2,0

8.5 Charakterisierung der begleitenden textilen Analytik in Abhängigkeit der Waschzeit

Tabelle 28: Fluorgehalt auf der Textiloberfläche nach Waschprozessen ohne mechanische Belastung in Abhängigkeit der Gesamtwaschdauer für die Ausrüstungen C8-F1 und C6-F1.

	Waschflotte	C8-F1		C6-F1	
		3 Zyklen 60 min	10 Zyklen 60 min	3 Zyklen 60 min	10 Zyklen 60 min
	Gesamtwaschdauer in min	60	200	60	200
Fluorgehalt in at %	W1	44,8	40,2	37,6	32,7
	W2	40,3	41,4	39,1	37,1
	W3	31,6	29,2	26,0	40,0

Tabelle 29: Fluorgehalt auf der Textiloberfläche sowie Resttensidgehalt auf dem Textil nach Wäschen unter mechanischer Belastung für die Ausrüstungen C8-F1 und C6-F1.

	Waschflotte	C8-F1		C6-F1	
		3 Zyklen 60 min	10 Zyklen 60 min	3 Zyklen 60 min	10 Zyklen 60 min
	Gesamtwaschdauer in min	60	200	60	200
Fluorgehalt in at %	W1	43,0	48,4	-	37,7
	W2	42,3	39,6	30,8	28,0
	W3	37,1	29,7	37,7	14,3
Resttensidgehalt in µg/g Textil	W1	-	≤75	-	-
	W2	-	92	-	-
	W3	-	244	-	-

Tabelle 30: Fluorgehalt an der Oberfläche sowie der Resttensidgehalt auf dem Textil nach Waschprozessen unter mechanischer Belastung in Abhängigkeit der Gesamtwaschdauer am Beispiel der Ausrüstungen C8-F2 und C6-F2.

	Waschflotte	C8-F2		C6-F2	
		3 Zyklen 60 min	10 Zyklen 60 min	3 Zyklen 60 min	10 Zyklen 60 min
	Gesamtwaschdauer in min.	60	200	60	200
Fluorgehalt in at %	W1	37,9	-	-	-
	W2	36,3	-	-	-
	W3	-	-	-	-
Resttensidgehalt in µg/g Textil	W1	-	112	-	-
	W2	-	171	-	-
	W3	-	559	-	-

8.6 Charakterisierung der Hydro- und Oleophobie bei Waschttemperaturen von 30 und 80 °C

Tabelle 31: Kontaktwinkel und Ölnote nach drei Waschzyklen unter mechanischer Belastung in Abhängigkeit der Waschttemperatur für die Ausrüstungen C8-F1, C6-F1, C8-F2 und C6-F2.

	Temperatur	Ausrüstung							
		C8-F1		C6-F1		C8-F2		C6-F2	
		30 °C	80 °C						
Waschflotte									
Kontaktwinkel in °	W1	136,3 ± 1,2	134,4 ± 1,6	135,3 ± 1,1	133,9 ± 0,6	128,9 ± 3,1	127,6 ± 1,1	128,9 ± 3,1	127,6 ± 1,1
	W2	134,9 ± 1,5	132,2 ± 1,3	134,4 ± 1,1	131,3 ± 1,0	124,5 ± 2,5	121,4 ± 2,7	124,5 ± 2,5	121,4 ± 2,7
	W3 ^{cc}	130,6 ± 1,9	131,7 ± 1,1	129,3 ± 1,7	128,9 ± 1,1	119,7 ± 1,8	120,3 ± 2,9	119,7 ± 1,8	120,3 ± 2,9
Ölnote	W1	5,0	4,5	4,5	4,0	5,5	5,5	5,5	5,5
	W2	4,5	4,5	4,5	4,5	5,0	5,5	5,0	5,5
	W3	4,0	4,0	3,5	3,5	3,5	3,0	3,5	3,0

8.7 Charakterisierung der Hydro- und Oleophobie bei Einsatz unterschiedlicher Tensidsysteme

Tabelle 32: Kontaktwinkel und Ölnote nach drei Waschzyklen unter mechanischer Belastung in Abhängigkeit des Tensidsystemss für die Ausrüstung C8-F1.

	C8-F1												
	LAS	SAS	SDS	SLES	AEO3	TO3	AO4	AO5	TEO5	AEO7	TO7	TEO9	TO10
Waschtemperatur 30 °C													
Kontaktwinkel in °	-	-	-	137,2 ± 1,4	129,6 ± 4,6	117,9 ± 2,4	131,5 ± 1,0	134,5 ± 1,5	134,4 ± 1,2	136,0 ± 2,1	135,1 ± 1,7	135,9 ± 1,0	-
Ölnote	-	-	-	5,5	3,5	5,5	4,5	4,5	5,5	5,0	4,5	5,5	-
Waschtemperatur 60 °C													
Kontaktwinkel in °	135,8 ± 0,8	136,9 ± 0,9	134,3 ± 1,3	135,1 ± 1,4	120,1 ± 1,9	116,3 ± 2,1	130,4 ± 1,6	130,1 ± 2,1	128,4 ± 2,1	127,8 ± 2,9	136,8 ± 1,4	131,8 ± 1,3	133,8 ± 1,3
Ölnote	5,0	5,0	5,0	5,0	4,0	5,5	5,0	4,5	4,0	6,0	4,5	6,0	6,0
Waschtemperatur 80 °C													
Kontaktwinkel in °	-	-	-	137,7 ± 1,1	127,2 ± 1,7	120,3 ± 4,2	132,1 ± 0,6	130,6 ± 2,1	128,1 ± 2,1	132,0 ± 1,1	133,7 ± 1,4	134,2 ± 1,3	-
Ölnote	-	-	-	3,5	3,5	5,5	5,0	5,0	5,5	5,0	4,5	5,5	-
Waschtemperatur 60°C mit zusätzlichen Spülgängen													
Kontaktwinkel in °	-	-	-	-	127,5 ± 2,6	132,5 ± 1,3	133,6 ± 1,9	131,9 ± 1,3	135,2 ± 1,1	132,0 ± 3,0	134,9 ± 1,2	134,1 ± 1,1	-
Ölnote	-	-	-	-	5,0	5,5	5,0	4,5	5,0	5,5	4,5	5,5	-

Tabelle 33: Kontaktwinkel und Ölnote nach drei Waschzyklen unter mechanischer Belastung in Abhängigkeit des Tensidsystemss für die Ausrüstung C6-F1.

	C6-F1												
	LAS	SAS	SDS	SLES	AEO3	TO3	AO4	AO5	TEO5	AEO7	TO7	TEO9	TO10
Waschtemperatur 30 °C													
Kontaktwinkel in °	-	-	-	137,3 ± 1,9	117,1 ± 3,6	117,6 ± 3,5	131,0 ± 1,5	133,7 ± 1,0	133,8 ± 2,1	133,9 ± 2,2	134,8 ± 0,8	136,2 ± 0,9	-
Ölnote	-	-	-	5,5	3,0	4,5	4,4	4,5	5,5	5,5	4,5	-	-
Waschtemperatur 60 °C													
Kontaktwinkel in °	133,3 ± 1,1	134,4 ± 1,3	132,6 ± 1,2	134,9 ± 1,0	113,7 ± 1,9	115,2 ± 1,7	128,5 ± 1,6	127,4 ± 1,3	124,4 ± 2,2	121,4 ± 2,4	133,2 ± 0,9	128,3 ± 1,3	131,8 ± 1,1
Ölnote	4,5	4,0	4,5	4,0	3,0	4,5	4,0	4,5	2,5	5,0	4,5	6,0	5,5
Waschtemperatur 80 °C													
Kontaktwinkel in °	-	-	-	136,6 ± 1,0	118,8 ± 1,2	111,3 ± 2,3	129,9 ± 1,7	127,7 ± 1,3	119,1 ± 4,4	127,3 ± 1,6	129,4 ± 1,5	129,3 ± 1,9	-
Ölnote	-	-	-	3,5	3,5	5,0	5,0	5,0	4,5	5,5	4,5	-	-
Waschtemperatur 60 °C mit zusätzlichen Spülgängen													
Kontaktwinkel in °	-	-	-	-	116,3 ± 4,6	127,8 ± 3,3	133,6 ± 1,7	128,6 ± 1,5	131,8 ± 1,3	126,3 ± 1,7	130,9 ± 0,9	126,6 ± 1,5	-
Ölnote	-	-	-	-	4,5	4,5	5,0	4,5	4,0	4,5	4,5	-	-

Tabelle 34: Kontaktwinkel und Ölnote nach drei Waschzyklen unter mechanischer Belastung in Abhängigkeit des Tensidsystemss für die Ausrüstung C8-F2.

	C8-F2											
	LAS	SAS	SDS	SLES	AO3	TO3	AO4	AO5	TO5	AO7	TO7	TO10
Waschtemperatur 30 °C												
Kontaktwinkel in °	-	-	-	128,3± 2,7	116,8 ± 1,4	111,7 ± 1,4	118,1 ± 1,8	118,4 ± 3,4	116,9 ± 2,1	115,1 ± 2,1	118,1 ± 3,9	-
Ölnote	-	-	-	5,0	2,5	4,5	3,5	3,5	5,0	4,5	4,5	-
Waschtemperatur 60 °C												
Kontaktwinkel in °	121,0 ± 2,7	122,9 ± 1,2	126,8 ± 1,8	126,9 ± 2,2	116,1 ± 1,3	107,1 ± 1,5	117,2 ± 2,6	114,8 ± 2,2	111,1 ± 3,0	117,3 ± 2,1	113,1 ± 2,2	120,1 ± 3,5
Ölnote	5,0	5,0	4,0	4,5	3,0	4,5	4,0	3,5	5,0	5,0	4,5	5,5
Waschtemperatur 80 °C												
Kontaktwinkel in °	-	-	-	127,4 ± 2,5	111,0 ± 4,2	104,8 ± 3,0	115,5 ± 2,7	106,3 ± 2,3	106,7 ± 2,5	107,5 ± 4,7	115,4 ± 4,5	-
Ölnote	-	-	-	5,0	2,5	3,5	4,0	4,5	4,0	3,5	3,5	-
Waschtemperatur 60°C mit zusätzlichen Spülgängen												
Kontaktwinkel in °	-	-	-	-	117,4 ± 1,4	112,2 ± 2,1	117,8 ± 3,7	115,6 ± 2,8	-	-	111,0 ± 2,3	-
Ölnote	-	-	-	-	4,5	5,5	3,5	3,5	-	-	4,0	-

Tabelle 35: Kontaktwinkel und Ölnote nach drei Waschzyklen unter mechanischer Belastung in Abhängigkeit des Tensidsystemss für die Ausrüstung C6-F2.

	C6-F2											
	LAS	SAS	SDS	SLES	AO3	TO3	AO4	AO5	TO5	AO7	TO7	TO10
Waschtemperatur 30 °C												
Kontaktwinkel in °	-	-	-	133,7 ± 1,1	118,3 ± 2,8	116,7 ± 2,3	126,6 ± 1,0	127,1 ± 1,2	124,4 ± 3,8	126,0 ± 2,3	122,2 ± 1,5	-
Ölnote	-	-	-	4,0	2,5	4,5	3,5	3,5	4,5	4,5	3,5	-
Waschtemperatur 60 °C												
Kontaktwinkel in °	129,0 ± 2,8	129,7 ± 1,1	130,0 ± 2,5	133,3 ± 1,5	118,2 ± 1,1	113,4 ± 1,8	121,3 ± 3,1	124,6 ± 2,5	120,1 ± 2,6	127,2 ± 1,6	125,0 ± 2,2	123,2 ± 2,5
Ölnote	4,5	4,5	3,0	4,5	3,5	4,5	4,0	3,5	4,0	5,0	3,5	5,5
Waschtemperatur 80 °C												
Kontaktwinkel in °	-	-	-	132,6 ± 1,5	115,5 ± 3,6	109,3 ± 2,1	122,4 ± 4,4	117,2 ± 1,9	111,0 ± 1,5	122,3 ± 2,0	121,0 ± 2,0	-
Ölnote	-	-	-	4,5	2,5	4,0	4,0	3,0	3,5	4,0	3,5	-
Waschtemperatur 60°C mit zusätzlichen Spülgängen												
Kontaktwinkel in °	-	-	-	-	124,7 ± 3,8	120,6 ± 2,1	129,2 ± 1,8	126,5 ± 1,7	-	-	122,4 ± 2,4	-
Ölnote	-	-	-	-	3,0	4,0	4,0	3,5	-	-	4,0	-

8.8 Charakterisierung der begleitenden textilen Analytik bei Einsatz unterschiedlicher Tensidsysteme

Tabelle 36: Resttensidgehalt und Fluorgehalt nach drei Waschzyklen unter mechanischer Belastung in Abhängigkeit des Tensidsystemss für die Ausrüstung C8-F1.

	C8-F1											
	LAS	SAS	SDS	SLES	AEO3	TO3	AO4	AO5	TEO5	AEO7	TO7	TEO9
Waschtemperatur 30 °C												
Resttensidgehalt in µg/g Textil	-	-	-	19	-	6440	-	≤75	596	≤75	408	-
Fluorgehalt der Oberfläche in at %	-	-	-	46,9	44,8	46,6	45,7	45,1	40,1	45,3	46,9	40,4
Waschtemperatur 60 °C												
Resttensidgehalt in µg/g Textil	-	-	78	10	2599	11298	-	2253	2384	202	745	-
Fluorgehalt der Oberfläche in at %	45,8	41,4	45,5	44,4	41,2	47,3	45,5	45,4	40,3	40,6	45,5	39,5
Waschtemperatur 80 °C												
Resttensidgehalt in µg/g Textil	-	-	-	75	3422	6716		2569	2950	543	1373	-
Fluorgehalt der Oberfläche in at %	-	-	-	46,3	42,6	44,0	43,6	43,0	34,6	44,5	34,7	37,4
Waschtemperatur 60 °C mit zusätzlichen Spülgängen												
Resttensidgehalt in µg/g Textil	-	-	-	-	450	2121	-	<75	355	<75	104	-
Fluorgehalt der Oberfläche in at %	-	-	-	-	44,2	45,2	44,3	45,1	46,9	43,6	45,9	39,0

Tabelle 37: Resttensidgehalt des Textils und Fluorgehalt auf der Textiloberfläche nach drei Waschzyklen unter mechanischer Belastung in Abhängigkeit des Tensidsystemss für die Ausrüstung C6-F1.

	C6-F1											
	LAS	SAS	SDS	SLES	AEO3	TO3	AO4	AO5	TEO5	AEO7	TO7	TEO9
Waschtemperatur 30 °C												
Resttensidgehalt in µg/g Textil	-	-	-	45	4525	16762	-	328	148	451	274	-
Fluorgehalt der Oberfläche in at %	-	-	-	43,6	42,2	40,8	44,3	42,7	34,9	40,5	43,2	39,2
Waschtemperatur 60 °C												
Resttensidgehalt in µg/g Textil	-	-	173	79	3850	5631	-	1477	776	1187	237	-
Fluorgehalt der Oberfläche in at %	38,1	37,0	38,1	43,6	33,0	39,9	44,3	39,0	26,6	22,2	31,7	31,1
Waschtemperatur 80 °C												
Resttensidgehalt in µg/g Textil	-	-	-	99	2868	7808	-	1651	3598	1124	329	-
Fluorgehalt der Oberfläche in at %	-	-	-	40,1	37,1	34,9	32,9	33,2	26,8	30,7	27,5	26,5
Waschtemperatur 60 °C mit zusätzlichen Spülgängen												
Resttensidgehalt in µg/g Textil	-	-	-	-	1231	2529	-	373	168	291	130	-
Fluorgehalt der Oberfläche in at %	-	-	-	-	36,3	37,4	37,2	34,3	29,1	28,9	32,5	25,9

Tabelle 38: Resttensidgehalt des Textils und Fluorgehalt auf der Textiloberfläche nach drei Waschzyklen unter mechanischer Belastung in Abhängigkeit des Tensidsystemss für die Ausrüstung C8-F2.

	C8-F2								
	LAS	SDS	SLES	AO3	TO3	AO5	TO5	AO7	TO7
Waschtemperatur 30 °C									
Resttensidgehalt in µg/g Textil	-	-	107	3667	2280	877	1458	1501	1561
Waschtemperatur 60 °C									
Resttensidgehalt in µg/g Textil	200	71	93	7682	7314	2646	3330	1146	795
Fluorgehalt der Oberfläche in at %	-	-	42,5	30,3	-	-	-	28,9	
Waschtemperatur 80 °C									
Resttensidgehalt in µg/g Textil	-	-	81	7130	1260	4715	-	944	1910
Waschtemperatur 60 °C mit zusätzlichen Spülgängen									
Resttensidgehalt in µg/g Textil	-	-	-	3317	1205	757	-	-	177

Tabelle 39: Resttensidgehalt des Textils nach drei Waschzyklen unter mechanischer Belastung in Abhängigkeit des Tensidsystemss für die Ausrüstung C6-F2.

	C6-F2								
	LAS	SDS	SLES	AO3	TO3	AO5	TO5	AO7	TO7
Waschtemperatur 30 °C									
Resttensidgehalt in µg/g Textil	-	-	88	3630	3955	327	832	965	1255
Waschtemperatur 60 °C									
Resttensidgehalt in µg/g Textil	143	94	49	3254	10729	1392	1195	565	2044
Waschtemperatur 80 °C									
Resttensidgehalt in µg/g Textil	-	-	111	5024	7604	7607	3318	1121	1385
Waschtemperatur 60 °C mit zusätzlichen Spülgängen									
Resttensidgehalt in µg/g Textil	-	-	-	1314	2389	452	-	-	1243

8.9 Charakterisierung der Kraftfeld-Simulationen

Tabelle 40: Übersicht über die Ergebnisse der sterischen Gesamtenergie, der Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie und der relativen Anteile des Energiebeitrags der Dipol-Dipol-Wechselwirkung in Abhängigkeit von unterschiedlichen Tensiden im Simulationssystem *Perfluoroktan*.

Tensidsystem	SDS	SLES	EO3	EO4	EO5	EO7	EO10	EO3 (C ₁₄)
Sterische Gesamtenergie in kJ·mol⁻¹	1307 ± 10	1382 ± 2	546 ± 3	560 ± 3	578 ± 4	615 ± 7	658 ± 1	555 ± 8
Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie in kJ·mol⁻¹	579 ± 1	580 ± 3	497 ± 1	503 ± 4	500 ± 6	503 ± 5	505 ± 7	497 ± 1
Anteil der Dipol-Dipol Wechselwirkung in %	44	42	91	90	86	82	77	90

Tabelle 41: Übersicht über die Ergebnisse der sterischen Gesamtenergie, der Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie und der relativen Anteile des Energiebeitrags der Dipol-Dipol-Wechselwirkung in Abhängigkeit von unterschiedlichen Tensiden im Simulationssystem *Perfluorhexan*.

Tensidsystem	SDS	SLES	EO3	EO4	EO5	EO7	EO10
Sterische Gesamtenergie in kJ·mol⁻¹	1181 ± 4	1256 ± 1	439 ± 0	455 ± 1	475 ± 4	513 ± 8	568 ± 2
Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie in kJ·mol⁻¹	448 ± 3	453 ± 2	368 ± 1	372 ± 1	372 ± 4	375 ± 2	381 ± 4
Anteil der Dipol-Dipol-Wechselwirkung in %	38	36	84	82	78	73	67

Tabelle 42: Übersicht über die Ergebnisse der sterischen Gesamtenergie, der Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie und der relativen Anteile des Energiebeitrags der Dipol-Dipol-Wechselwirkung in Abhängigkeit von unterschiedlichen Tensiden im Simulationssystem *Heptafluorhexan*.

Tensidsystem	SDS	SLES	EO3	EO4	EO5	EO7	EO10
Sterische Gesamtenergie in kJ·mol⁻¹	973 ± 5	1042 ± 25	228 ± 4	237 ± 1	265 ± 3	301 ± 20	433 ± 7
Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie in kJ·mol⁻¹	225 ± 8	228 ± 1	144 ± 4	142 ± 3	146 ± 1	153 ± 13	162 ± 4
Anteil der Dipol-Dipol Wechselwirkung in %	23	22	63	60	55	51	37

Tabelle 43: Übersicht über die Ergebnisse der sterischen Gesamtenergie, der Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie und der relativen Anteile des Energiebeitrags der Dipol-Dipol-Wechselwirkung in Abhängigkeit von unterschiedlichen Tensiden im Simulationssystem *n-Hexan*.

Tensidsystem	SDS	SLES	EO3	EO4	EO5	EO7	EO10
Sterische Gesamtenergie in kJ·mol⁻¹	839 ± 8	901 ± 14	92 ± 6	111 ± 1	126 ± 13	180 ± 4	260 ± 11
Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie in kJ·mol⁻¹	82 ± 6	85 ± 5	-2 ± 1	-2 ± 1	5 ± 3	3 ± 7	9 ± 9
Anteil der Dipol-Dipol-Wechselwirkung in %	10	9	-2	-2	4	2	3

Tabelle 44: Übersicht über die Ergebnisse der sterischen Gesamtenergie, der Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie für die einzelnen Tenside.

Tensidsystem	SDS	SLES	EO3	EO4	EO5	EO7	EO10
Sterische Gesamtenergie in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	922 ± 9	843 ± 1	98 ± 2	127 ± 4	132 ± 3	184 ± 4	259 ± 4
Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	448 ± 3	80 ± 0	-2 ± 1	2 ± 2	-1 ± 2	10 ± 2	1 ± 4

Tabelle 45: Übersicht über die Ergebnisse der sterischen Gesamtenergie, der Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie in den Simulationssystemen.

	Simulationssystem <i>Perfluorhexan</i>	Simulationssystem <i>Perfluoroktan</i>
Sterische Gesamtenergie in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	372 ± 0	497 ± 0
Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	360 ± 0	491 ± 0

8.10 Charakterisierung der Hydro- und Oleophobie in Praxiswaschverfahren

Tabelle 46: Kontaktwinkel und Ölnote nach gewerblichen Praxiswaschprozesse und nach äquivalenten Laborwaschprozessen.

Waschprogramm		Ausrüstung					
		C8-F1	C6-F1	C8-F2	C6-F2	C8-B	C6-B
Laborwaschverfahren „Annex“ (3 Zyklen 75 °C Washtemperatur)	Kontaktwinkel in °	127,2 ± 1,4	123,3 ± 1,4	121,8 ± 1,5	129,5 ± 2,6	-	-
	Ölnote	4,0	2,0	2,0	2,0	-	-
Laborwaschverfahren „Waschmittel A“ (3 Zyklen 60 °C Washtemperatur)	Kontaktwinkel in °	130,8 ± 1,4	129,9 ± 2,1	-	-	135,6 ± 2,3	131,9 ± 2,0
	Ölnote	5,0	2,0	-	-	-	-
Praxiswaschverfahren 1 (ISO 15797 Prg.8 15 Zyklen)	Kontaktwinkel in °	114,2 ± 2,2	112,1 ± 3,7	112,8 ± 3,2	125,0 ± 4,2	-	-
	Ölnote	2,0	2,0	2,5	2,0	-	-

Tabelle 47: Kontaktwinkel und Ölnote nach dem gewerblichen Praxiswaschprozess 2 mit und ohne Waschmittel B.

Waschprogramm		Ausrüstung	
		C8-F1	C6-F1
Praxiswaschverfahren 2 (60°C Washtemperatur, 15 Zyklen, ohne Waschmittel B)	Kontaktwinkel in °	125,8 ± 4,2	122,8 ± 2,6
	Ölnote	4,0	3,0
Praxiswaschverfahren 2 (60 °C Washtemperatur, 15 Zyklen, mit Waschmittel B)	Kontaktwinkel in °	120,7 ± 2,3	114,2 ± 3,9
	Ölnote	3,5	2,5

8.11 Charakterisierung der Hydro- und Oleophobie von praxisrelevanten Parametern

Tabelle 48: Kontaktwinkel und Ölnote nach drei Waschzyklen unter mechanischer Belastung für Buildersystem 2 für die unterschiedlichen Ausrüstungen.

	Waschflotte	Ausrüstung			
		C8-F1	C8-F2	C6-F1	C6-F2
Kontaktwinkel in °	Buildersystem 2	135,4 ± 0,8	121,9 ± 2,3	134,3 ± 1,6	131,3 ± 2,0
Ölnote	Buildersystem 2	4,0	5,0	4,0	4,0

Tabelle 49: Kontaktwinkel und Ölnoten nach drei Laborwaschprozessen mit dem Tensid AEO3 und weiteren praxisrelevanten Parametern.

	C8-F1		C6-F1	
	Absäuern	zusätzlicher Spülgang mit LAS	Absäuern	zusätzlicher Spülgang mit LAS
Kontaktwinkel in °	119,7 ± 4,0	133,4 ± 0,9	117,4 ± 1,8	127,1 ± 5,9
Ölnote	5,0	5,0	4,5	4,5

