

**Ausrüstung von Textilien für den Objektbereich mit Hilfe von
Flammschutzmitteln auf Basis Silicium/Phosphor- und
Stickstoff/Phosphor-Verbindungen sowie deren Weiterentwicklung
unter Berücksichtigung der zugrundeliegenden
Pyrolysemechanismen (IGF 17336N)**

Autoren Dr. Frank Gähr
MSc Sarah Deh
Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser

Erschienen 02.12.2014

Die Flammschutzausrüstung von Fasermaterialien findet heute eine starke Beachtung bei der Herstellung von Textilien, sowohl bei Technischen Textilien als auch Textilien für Bekleidung und den Objektbereich. Der Zwang durch den Gesetzgeber hin zu einer kompletten Vermeidung von halogenorganischen Verbindungen für diesen Zweck ist bedeutend. Hinsichtlich der alternativen Entwicklungen für den Fasermarkt stehen Phosphorverbindungen im Fokus. Eine gewisse Haftung an der Faser ist diesbezüglich Voraussetzung für die Anwendung im Textilbereich, um die geforderten Echtheiten bzw. eine Effektpermanenz zu gewährleisten. Die Wirkung von Phosphorverbindungen in ihren verschiedensten Strukturen und Oxidationsstufen des Phosphors reicht hingegen bei gleicher Auflage nicht an die halogenorganischer Verbindungen heran. Bekannt ist jedoch, dass einige Elemente zusammen mit Phosphor eine synergistische Wirkung entfalten, wie z.B. Phosphor/Stickstoff. Dieses Prinzip liegt zumindest den bekanntesten Flammschutzmittelsystemen für Celluloseartikel zugrunde.

Ziel des Vorhabens war es anhand von Modellsubstanzen zu untersuchen, ob sich auch für den Fall von Phosphor/Silicium-Kombinationen ein entsprechender Synergismus nachweisen lässt und wenn ja, welche Verfahrensentwicklungen sich hieraus für die Praxis ableiten lassen. Zur Erreichung dieser Vorgabe war der Einbezug moderner analytischer Methoden unumgänglich, auch um die genauere Erfassung der in der Gasphase und kondensierten Phase der Verbrennung bzw. Pyrolyse zu erfassen. Ein weiteres Ziel war gleichzeitig auch die Einstellung

Seite 1 von 6

einer gewissen Permanenz der neu zu entwickelnden Verbindungen, die zumindest für den Objektbereich eine Alternative zu handelsüblichen Flammschutzmittelsystem bzw. gleichermaßen eine Alternative zu vielfach verwendeten relativ teuren Beschichtungsapplikationen darstellen könnten.

Die als Modells substanzen zur exakten Charakterisierung möglicher Synergismen von P/Si ursprünglich angedachten polyedrischen oligomeren Silsesquioxane (POSS) haben sich als nicht gangbarer Weg erwiesen. Insbesondere die Synthese modifizierter P-haltiger POSS-Produkte zeigte mangelhafte Ausbeuten und ungenügende Reinheit der Produkte. Auch erschienen die Verbindungen als mangelhaft hydrolysestabil. Hinzu kommt, dass zur Fixierung ein Bindemittelsystem erforderlich ist, welches wiederum die analytische Quantifizierung der elementspezifischen Einzelwirkung unmöglich macht. Als Alternative wurde daher ein am ITCF entwickeltes Sol-Gel-Ausrüstungsverfahren als Lösungsansatz verfolgt. Auf Grundlage dieses Verfahrens ist es möglich elementaranalytisch genau bestimmbare Anteile der einzelnen Elemente vorzulegen. Da die Gel-Matrix im Regelfall aus einer anorganischen Silikatmatrix besteht – zumindest im Falle von Tetraethylorthosilikat (TEOS) als Präkursor – werden keine organischen und effektverfälschenden Reste am Substrat angebunden. Durch Behandlung von Cellulosematerial mittels einfacher Säuren auf Basis Phosphorsäure oder phosphoriger Säure konnten definierte P-Gehalte erzeugt werden.

Entsprechend ausgerüstete Baumwollgewebe (Köper, 230 g/m²) zeigten nach der Ausrüstung LOI-Werte von ca. 28-29 und sind demnach per Definition als flammhemmend und selbstverlöschend einzustufen. Vorteilhaft ist weiterhin, dass die Ausrüstungen eine gute Waschbeständigkeit zeigen (DIN EN ISO 105-C06, 50°C). In der nachfolgenden Tabelle sind die diesbezüglich ermittelten LOI-Werte und P-Gehalte aufgeführt.

Probe	LOI	P [%]	N [%]	Rückstand [%]
A0	28,6	2,0	0,38	10,3
A1	28,6	1,9	0,29	9,2
A5	27,1	1,9	0,21	8,5
A10	26,7	1,8	0,20	8,2

Tabelle 1: LOI, P/N-Gehalte und Carbonisierungsrückstand eines nach dem entwickelten Verfahrens flammhemmend ausgerüsteten Baumwoll-gewebes und in Abhängigkeit von den Waschzyklen (1, 5 und 10 Wäschen)

Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der thermogravimetrischen Analyse (TGA) für diese Proben. Wie erwartet, verschiebt sich die Onset-Temperatur der Dehydratisierung für das ausgerüstete Gewebe um etwas 20-30°C zu tieferer Temperatur. Dies ist der Bildung von m-Phosphorsäuren geschuldet, die zu einer Beschleunigung der Dehydratisierung führt. Es bilden sich hierdurch weniger niedermolekulare und hochreaktive Radikale in der Gasphase, so dass die Zersetzung des Polymerkörpers im Vergleich zur Rohware insgesamt geringer ist. Dies bedeutet, dass bei der ausgerüsteten Ware bezüglich der kondensierten Phase am Ende ein höherer Carbonisierungsrückstand resultiert. Auch bei den mehrfach gewaschenen Proben ist keine größere Abweichung im Vergleich zum nicht-gewaschenen Gewebe erkennbar.

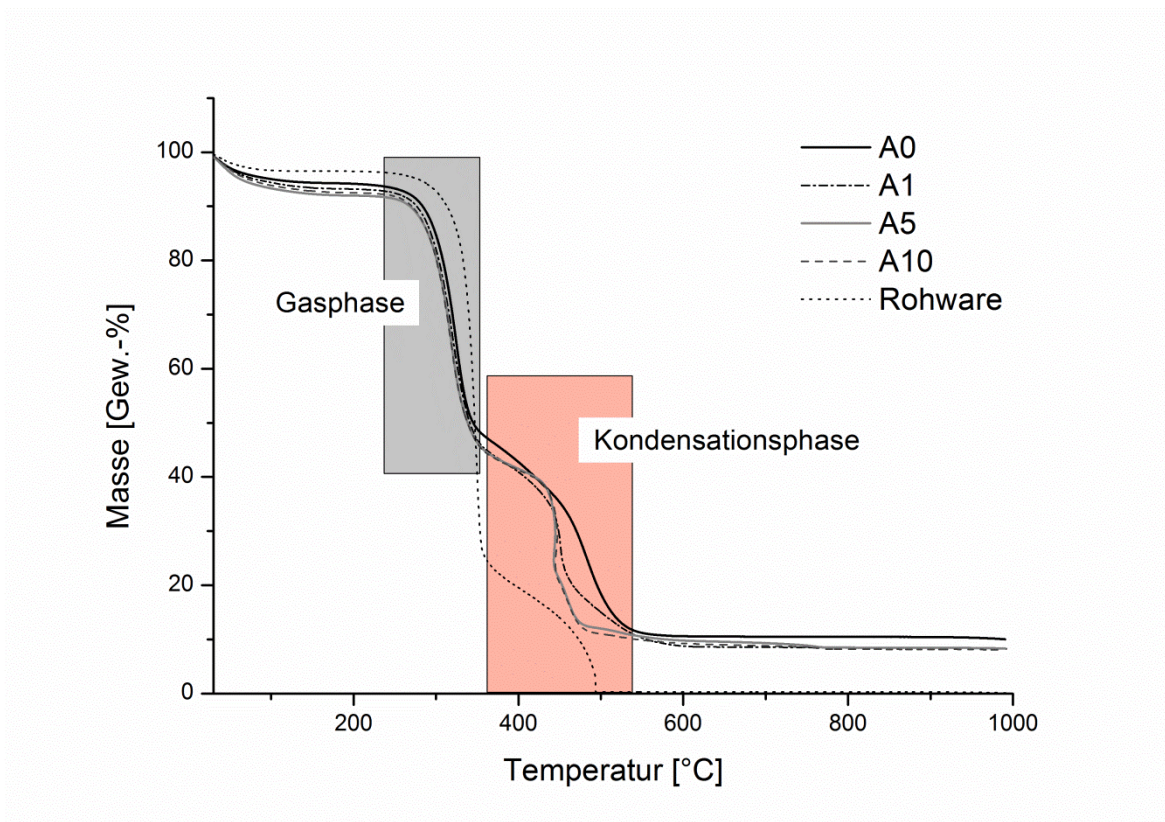


Abbildung 1: Thermogravimetrische Analyse (TGA) des ausgerüsteten Baumwollgewebes in Abhängigkeit von den Waschzyklen

Aus den analytischen Untersuchungen (u.a. Pyrolyse-GC-MS, Thermogravimetrie, IR, REM-EDX) geht hervor, dass ein Synergismus von Phosphor und Silicium für die hierbei ausführlich betrachteten Modellsysteme an z.T. modifiziertem Cellulosematerial nicht oder nur sehr eingeschränkt zu beobachten ist. Die Effekte beider Elemente wirken sich je nach System in der Gasphase und in der kondensierten Phase unterschiedlich aus.

Wie Abbildung 2 anhand einer REM-Aufnahme eines ausgerüsteten Gewebes nach der Brennprüfung zeigt, besteht der carbonisierte Rückstand interessanterweise überwiegend aus einem kohlenstoffhaltigen hohlfaserähnlichen Gebilde.

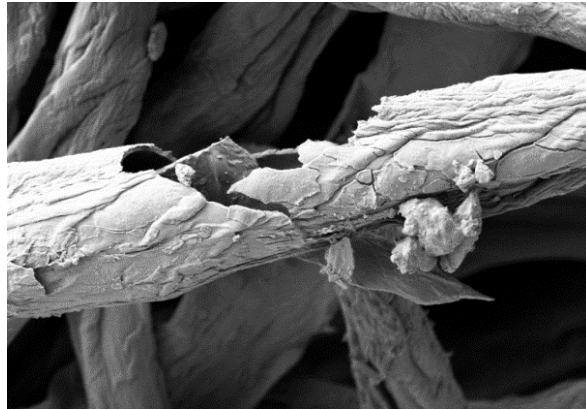


Abbildung 2: REM-Aufnahme eines flammhemmend ausgerüsteten Baumwollgewebes nach dem Brenntest; es wird ein verkohltes Fasergebilde mit Hohlfaserstrukturen erhalten

In der EDX-Analyse lassen sich in diesen verkohlten Hohlfaserstrukturen neben Kohlenstoff v.a. die von der FlammSchutzausrüstung stammenden Elemente Phosphor und Silicium nachweisen (siehe Abbildung 3).

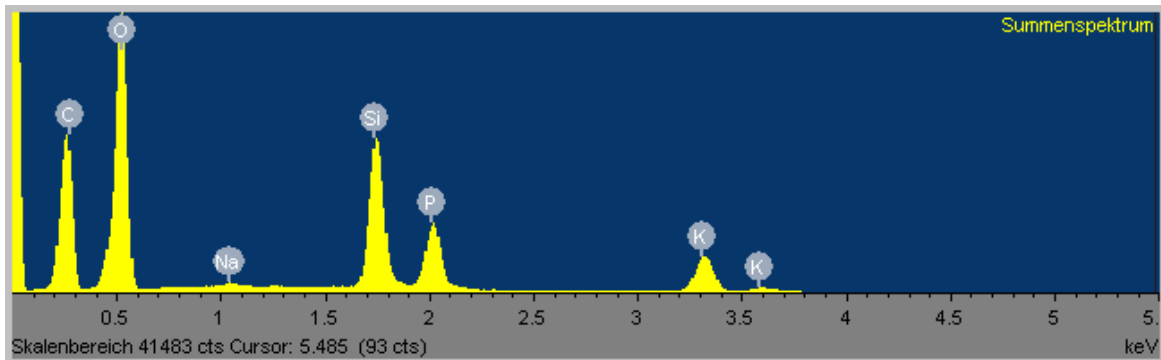


Abbildung 3: Elementanalyse mittels Röntgenfluoreszenz an der verkohlten Faser (aus Abb. 2)

Für die künftige praktische Anwendung ist entscheidend, dass diese Untersuchungen in ihrer Gesamtheit als Grundlage für ein neues Verfahren zur formaldehyd- und halogenfreien FlammSchutzausrüstung einzustufen sind. Hierbei findet, wie oben beschrieben in einer 1. Stufe eine Phosphorylierung mittels einfacher und billiger anorganischen Phosphorchemie an Fasermaterialien speziell aus Cellulose statt. Im zweiten Schritt erfolgt dann eine Sol-Gel-Ausrüstung auf rein wässriger Basis zur Anbindung eines silikatischen Netzwerks. Dieses dient gleichsam zur Verbesserung der Effekt- und Waschpermanenz.

Danksagung

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben IGF 17336 N der Forschungsvereinigung
Forschungskuratorium Textil e.V., Reinhardtstraße 12-14,
10117 Berlin wurde über die AiF im Rahmen des Programms
zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und
-entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und
Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen
Bundestages gefördert.