

Innovative Konzepte für eine UV-stabile gegen Flammen schützende PUR-Beschichtung (1401-0003)

Autoren: Dr. Volkmar von Arnim,
Benjamin Ewert
PD Dr. Thomas Stegmaier
Prof. Dr. Götz Gresser

Erschienen: Januar 2016

Bearbeitungszeitraum: 3. 3. 2014 – 28. 2. 2015

Zusammenfassung

Einige der derzeit eingesetzten Flammschutzmittel weisen erhebliche Nachteile auf, weswegen nach umweltfreundlichen Alternativen gesucht wird:

- Bromierte Flammschutzmittel sind schwer abbaubar und zum Teil bioakkumulierend.
- Halogenierte Flammschutzmittel wirken unter Hitzeeinwirkung brandhemmend, allerdings entstehen auch hohe Konzentrationen an toxischen Dioxinen.
- Bei halogenierten Flammschutzmitteln (Elemente Brom und Chlor) werden korrosive Rauchgase freigesetzt.
- Antimontrioxid weist problematische Umwelt- und Gesundheitseigenschaften auf und steht im Verdacht, krebserzeugend und wassergefährdend zu sein.

Moderne Flammschutzmittel sollen nicht toxisch, nicht persistent, umweltneutral, abbaubar und nicht bioakkumulierend sein. Sie dürfen im Brandfall keine toxischen und

korrosiven Gase freisetzen, nicht aus den Produkten migrieren (kein Auswaschen oder Ausgasen), und keine negativen Auswirkungen auf die Recyclingeigenschaften der damit ausgerüsteten Produkte haben.

Die Erkenntnisse aus den Forschungsarbeiten zur Entwicklung neuer flammhemmender Polymere unter Verwendung von submikronen Metallhydroxiden, die Kombination verschiedener Metallhydroxidtypen sowie die Kombination der Metallhydroxide mit Synergisten, die zur Reduzierung der Einsatzmenge an Flammschutzmittel bei gleichzeitigem Erhalt bzw. Verbesserung beitragen, stellen einen Ansatzpunkt für die angestrebte Entwicklung einer neuartigen, umweltfreundlichen halogenfreien Flammschutzausrüstung für Textilmaterialien dar.

Ziel dieses Projekts war, Polyurethanbeschichtungen hinsichtlich Flammschutz und UV-Beständigkeit zu verbessern und gleichzeitig Textilprodukte herzustellen, die sich durch eine erhöhte Umweltfreundlichkeit auszeichnen. Im Vordergrund des Forschungsvorhabens stand die Eignungsprüfung von Schichtsilikaten für den Einsatz als multifunktionaler Füllstoff in Polyurethanen mit hoher Verfügbarkeit, hoher Nachhaltigkeit und guten Verarbeitungseigenschaften. Im Speziellen wurde die Wirkung von Schichtsilikaten auf die Flammschutzfunktion untersucht, um die Vorteile einer flamm-schützenden Werkstoffkombination auf Technische Textilien zu analysieren und ggfs. zu übertragen.

Im Projekt wurden Entwicklungsarbeiten durchgeführt, um in Polyurethan-beschichteten Textilien einen effizienten und dauerhaften Thermokatalyse-Schutz mit flammhemmenden Eigenschaften zu kombinieren. Die Textilien zeichneten sich durch die Wahl der Flammschutzmittel in Form von Schichtsilikaten und Metallhydroxiden durch eine erhöhte Umweltfreundlichkeit aus.

Gemeinsam mit bayrischen Industriepartnern entlang der textilen Wertschöpfungskette wurden Anforderungen formuliert. Vorrangig wurde das Ziel konkretisiert für die Anwendung Schutzbekleidung die Brandschutzanforderung nach DIN EN 11612 (EN 15025) und für die Anwendung Architektur nach B-s0d1 (gem. Baustoffklasse DIN EN 13501-1) zu erreichen.

In Zusammenarbeit mit den Rohstoffherstellern wurden die chemischen Komponenten für die Beschichtungssysteme recherchiert und beschafft. Die Compoundherstellungen erfolgten mit wasserbasierten Polyurethandispersionen und Verdickern (je zwei Varianten für hohe und niedrige pH-Werte) sowie einem Vernetzer für den Polyurethanfilm. Als Flammschutzadditive wurden je ein natürliches und ein synthetisches Schichtsilikat, je ein mikroskaliges und ein nanoskaliges Aluminiumhydroxid sowie ein alkalisches gemischtes Metallhydrat eingesetzt.

Schichtsilikate bilden im Brandfall eine Barrierschicht aus, die den Wärmetransport in das Material bzw. den Stofftransport der Pyrolysegase aus dem Material verzögert. Außerdem können Sie ein Wegschmelzen des Kunststoffes behindern und zu einer thermisch und chemisch isolierenden Verkrustung der Oberfläche beitragen. Die Barrierewirkung von Schichtsilikaten basiert auf dem Modell des „tortuous path“. Schichtsilikatplättchen können nicht von den diffundierenden Molekülen durchdrungen werden, was die Diffusionswege verlängert. Die effektive Diffusionskonstante wird bei Zugabe von 3% Schichtsilikaten um den Faktor 5 reduziert (Abbildung 1).

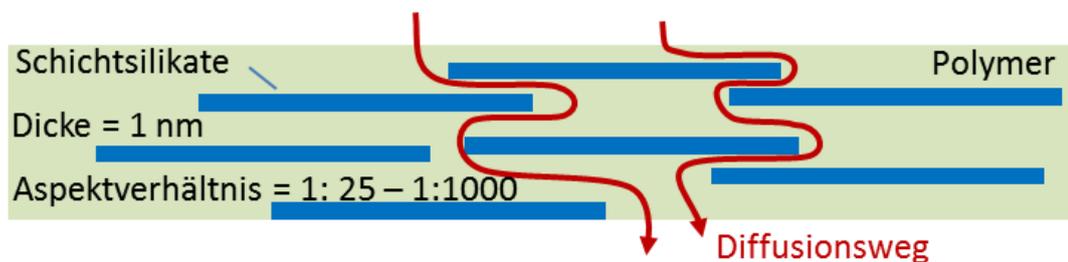


Abbildung 1: Modell des verlängerten Diffusionswegs („tortuous path“) für Polymer-Schichtsilikat-Composites

Die Compounds wurden als Pasten hergestellt. Insgesamt ließen sich sowohl die Schichtsilikate als auch die anderen Füllstoffe gut verarbeiten. Die Schichtsilikate wirkten auf die Polyurethandispersionen verdickend, weswegen bei ihrem Einsatz kein Verdicker oder nur sehr wenig davon benötigt wurde. Die funktionellen Füllstoffe ließen sich leicht in Pasten auf Polyurethanbasis einarbeiten, welche ohne weiteres auch bei hohen

Füllgraden mit der Luftrakel filmbildend und homogen appliziert werden konnten. Für den Textilverbund wurden die Beschichtungen beidseitig auf das Gewebe aufgetragen und jeweils nach dem Auftrag einer Schicht getrocknet und nach Auftrag und Trocknung beider Schichten fixiert.

Die Compounds wurden zu Filmen gezogen und die Filme visuell bewertet sowie anhand beschichteter Gewebe hinsichtlich ihres Bandverhaltens beurteilt. Tabelle 1 zeigt exemplarisch die Aufnahme einer homogenen Beschichtung mit einem Füllgrad von 56 Gewichtsprozent (wt %) im ausgehärteten Polyurethanfilm. Die helle Linie grenzt den beschichteten unteren Teil vom unbeschichteten oberen Teil ab. Die Beschichtung ist leicht opak. Man kann unter der Beschichtung den textilen Charakter die Strukturen und Einzelfäden immer noch sehr gut erkennen. Die farblichen Veränderungen sind also durchaus akzeptabel.

*Tabelle 1: Probe 24 - Beschichtungscharakteristik und Brandverhalten des Gewebes bei sehr hohem PU-Füllgrad mit Apyral 24 und Apyral 200 SM sowie Cloisite Na+ als Schichtsilikat.
Polyurethan: RUCO-COAT PU 1110*

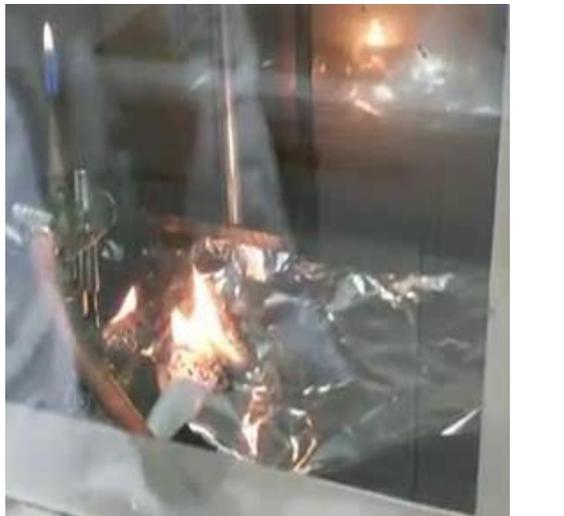
 <p>Beschichtetes Gewebe</p>	
<ul style="list-style-type: none"> • Füllgrad Apyral 24: 25 wt % • Füllgrad Apyral 200 SM: 25 wt % • Füllgrad Cloisite Na+ : 6 wt % 	<p>Probe 24 verbrennt komplett bis auf einen kleinen heruntergefallenen Rest</p>

Abbildung 2 und Abbildung 3 geben die Brenndauern der beschichteten Gewebe in Abhängigkeit des $\text{Al}(\text{OH})_3$ – Gewichtanteils im Textilverbund wieder. Da keine Probe von selbst verlöschte, sondern alle fast vollständig verbrannten, lassen sich aus den gemessenen Brenndauern nur schwer signifikante Unterschiede in der FlammSchutzwirkung interpretieren. Ein schwacher Trend lässt sich dahingehend erkennen, dass mit ansteigendem $\text{Al}(\text{OH})_3$ -FlammSchutzmittelanteil die Brenndauern ansteigen. Interpretiert man diese Verlängerung der Brenndauer als Abnahme der Brenngeschwindigkeit (die Proben brennen langsamer und daher länger), lässt sich eine flammSchützende Wirkung der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Additive ableiten. Die differenzierte Auswertung hinsichtlich der Art der eingesetzten $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Additive und Schichtsilikate ergibt jedoch keine Abhängigkeit des Brennverhaltens vom spezifischen Additiv.

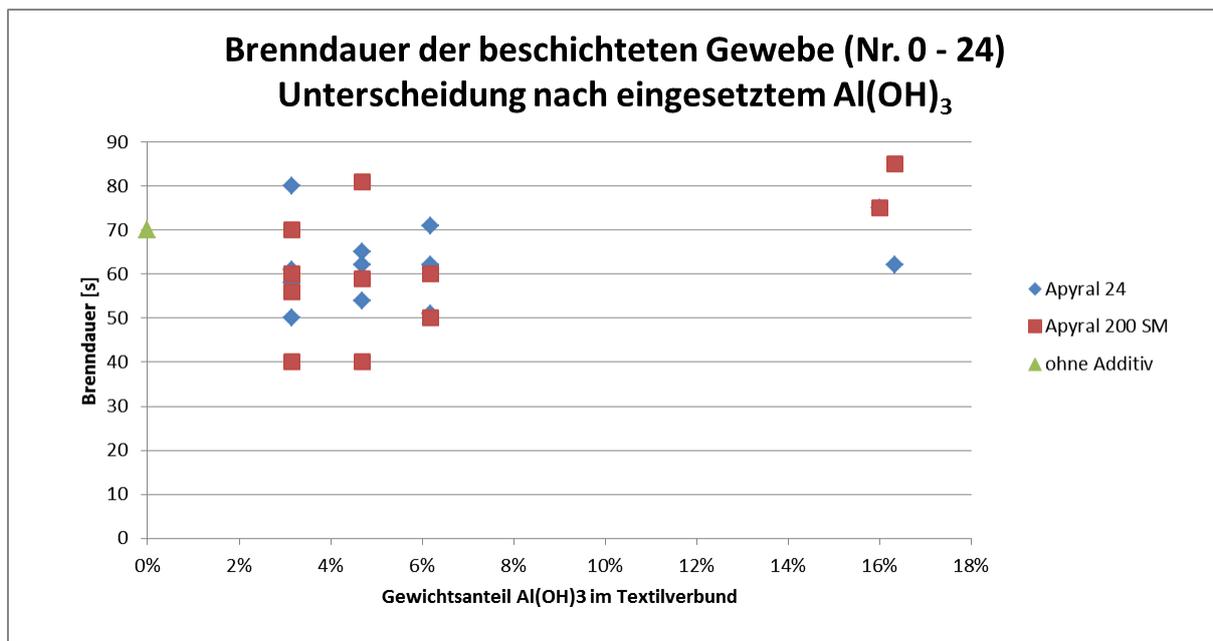


Abbildung 2: Brenndauern der beschichteten Gewebe in Abhängigkeit des $\text{Al}(\text{OH})_3$ – Gewichtanteils im Textilverbund. Differenzierung nach Typ des eingesetzten $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Additivs

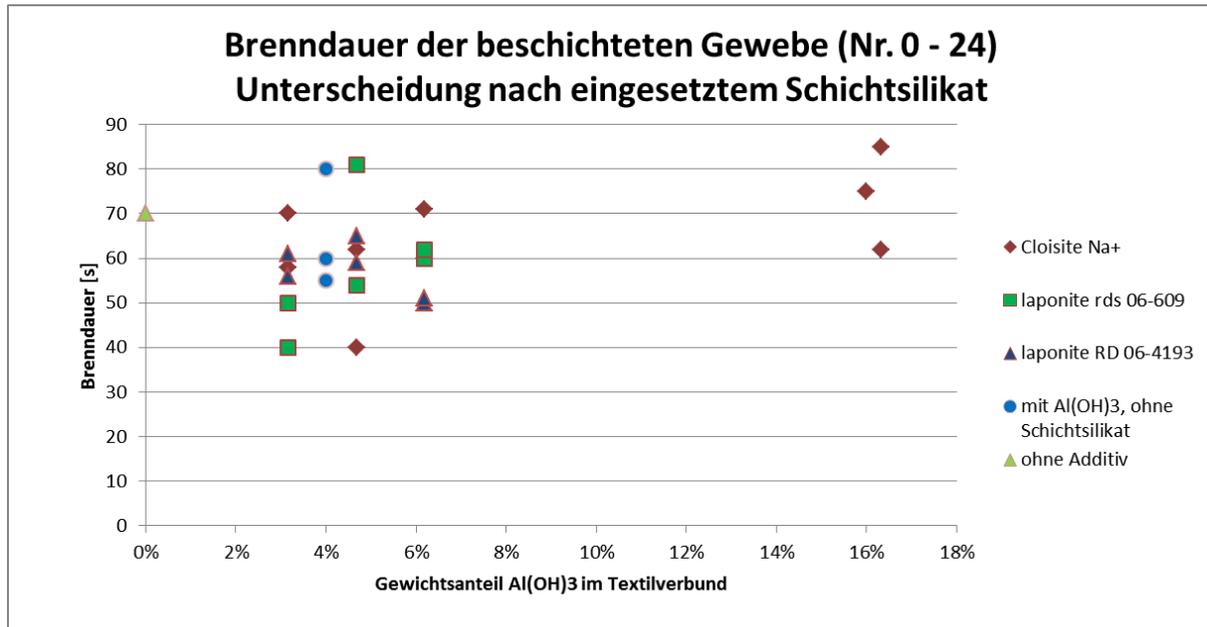


Abbildung 3: Brenndauern der beschichteten Gewebe in Abhängigkeit des Al(OH)₃-Gewichtanteils im Textilverbund. Differenzierung nach Typ des eingesetzten Schichtsilikats

Bei Füllgraden von in etwa 45 wt % und darüber werden die ausgehärteten Filme verhältnismäßig steif, was gegen den Einsatz im Schutzbekleidungsbereich spricht. In anderen technischen Anwendungsbereichen, z.B. in der Architektur oder Teppichen sind dagegen signifikante Erhöhungen der Steifigkeit oder veränderte Farbtöne durch die gefüllte Beschichtung besser tolerierbar oder gar gewünscht.

Trotz hoher Füllgrade der Flammschutzmittel im Polyurethanfilm von 56 wt % wurden weder die Flammschutzwirksamkeit der funktionellen Füllstoffe, noch eine Wechselwirkung mit den Schichtsilikaten festgestellt. Bessere Ergebnisse aus anderen Entwicklungen konnten in diesem Projekt nicht bestätigt werden. Eine Ursache wird darin gesehen, dass die im Rahmen der Zielsetzung und des Lösungsansatzes applizierbare Gesamtmenge an Flammschutzadditiven im Vergleich zum Gewicht des Textils zu niedrig war. Eine andere Ursache wird in einem grundsätzlich unterschiedlichen chemischen Verhalten der untersuchten Polyurethane im Vergleich zu früher verwendeten Polypropylenen gesehen [Stegmaier 2014].

Wir danken dem Forschungskuratorium Textil e.V. für die finanzielle Förderung des Forschungsvorhabens, die aus Haushaltsmitteln des Wirtschaftsministeriums des Landes Bayern (Bayerisches Staatsministerium für Wirtschaft, Infrastruktur, Verkehr und Technologie; Förderkennzeichen: 1401-0003 erfolgte.

FORSCHUNGS
KURATORIUM **textil** 

Bayerisches Staatsministerium für
Wirtschaft, Infrastruktur, Verkehr und Technologie



Bayern  **Innovativ**

Außerdem danken wir den Industriepartnern im Verbund:

Rohstoffhersteller, anorganische Pigmente und Flammschutzmittel	Nabaltec AG
Weber, Gewebe für Schutzbekleidung und Technische Textilien	Theodolf Fritsche GmbH & Co. KG
Textilverarbeiter, Ausrüster	J.G. KNOPF'S SOHN GmbH & Co. KG
Textilhilfsmittelhersteller	Rudolf GmbH
Ingenieurbüro Architektur & Leichtbau / Anwender	LEICHT Structural engineering and specialist consulting GmbH

Literatur:

[Stegmaier 2014] Stegmaier, T.; Arnim, V. v.; Blichmann, J.; Dinkelmann, A.; Ewert, B.; Gresser, G.:

„Thermoplastische Hotmeltbeschichtung: Energiesparende Alternative für die Textilausrüstung?“

Fachartikel TextilPLUS, 01/02-2014, S. 29-32

Der Schlussbericht des Forschungsvorhabens „Innovative Konzepte für eine UV-stabile gegen Flammen schützende PUR-Beschichtung (1401-0003)“ ist am Institut für Textil- und Verfahrenstechnik, Denkendorf erhältlich.

Ansprechpartner

Dr. Volkmar von Arnim (volkmar.arnim@itv-denkendorf.de)