

## KURZVERÖFFENTLICHUNG

### FR-Polyamide-Technologievorteile durch intrinsischen Flammenschutz in der Textil- und Kunststofftechnik (19297 N)

Autoren:	Dr. Georgios Mourgas MSc. Sinja Pagel
Forschungsstellen:	Institut für Textilchemie und Chemiefasern der DITF Institut für Kunststofftechnik, Universität Stuttgart
Erschienen:	06.08.2019
Bearbeitungszeitraum:	01.02.2017- 31.01.2019

#### **Zusammenfassung**

Polyamid 6 (PA6) stellt einen der am meisten eingesetzten Kunststoffe in der heutigen Zeit dar. Die guten mechanischen Eigenschaften, seine hohe thermische und oxidative Stabilität und chemische Beständigkeit prädestinieren PA6 für den Einsatz in verschiedenen Anwendungen wie Mikroelektronik, Transport und Textilanwendungen. Die Verwendung technischer Textilien aus Polyamid 6 stellt in vielen Bereichen hohe Anforderungen an den Flammenschutz. Bedingt durch die molekulare Struktur ist PA6 leicht entflammbar und muss daher mit Flammenschutzmitteln ausgestattet sein, um der Brandschutzklasse des jeweiligen Anwendungsbereichs zu entsprechen. Vor allem im Faserbereich gestaltet sich die Flammschutzausrüstung schwierig, da hier auch prozessbedingte Schwierigkeiten auftreten. So basieren typische Ausrüstungsmethoden auf der Zugabe von Additiven während der Faserherstellung im Spinnprozess oder der nachträglichen Ausrüstung des Textils im Zuge von Beschichtungsprozessen. Beide Verfahren haben jedoch Nachteile: Um den erforderlichen Flammschutz zu erreichen, werden hohe Additivkonzentrationen benötigt. Die physikalischen und physiologischen Eigenschaften der Textilien werden dabei bedeutend schlechter und es können unerwünschte Nebenreaktionen auftreten. Außerdem ist der Flammschutz nicht permanent, da er nur partikulär in das Polymer eingetragen und durch Alterung und Waschvorgänge wieder freigesetzt wird. Halogenhaltige Flammenschutzmittel, welche lange Zeit zum Einsatz kamen, werden aufgrund ihrer schädlichen Folgeprodukte, die sie bei einem Brand generieren, sowie ihrer Toxizität,

zunehmend durch umweltfreundlichere Alternativen ersetzt und auch mittels der REACH-Verordnung zunehmend vom Markt verdrängt. Neuere Verfahren sehen die Verwendung flammhemmender Organophosphorverbindungen vor, die schon während der Synthese zugegeben werden, um einen permanenten Flammenschutz zu erzielen. Jedoch sind die Beispiele für die direkte Herstellung von flammgeschützten PA6-Fasern eher selten.

Ziel dieses Projektes war es einen solchen Ansatz umzusetzen und die Flammenschutzmittel chemisch in die Polymerkette des PA6 einzubauen. Auf diese Weise konnte PA6 mit einem intrinsischen und daher permanenten Flammschutz ausgestattet werden. Als Flammschutzkomponenten wurden zwei Organophosphorverbindungen gewählt, Ukanol RD® und 3-HPP (3-Hydroxyphenylphosphinylpropansäure). Die Komponenten werden jeweils direkt vor dem Beginn der Polykondensationsreaktion zugegeben und ermöglichen somit eine leichte und unkomplizierte Reaktionsführung. Die erzielten Molekulargewichte und Viskositäten der erhaltenen flammgeschützten Polyamide sind hoch genug, um sie im Schmelzspinnprozess zu Multifilamentgarnen weiter zu verarbeiten. Entscheidend war ebenso, dass die typischen Materialeigenschaften des PA6 durch die Zugabe des Comonomers nicht beeinflusst werden. Im zweiten Aufgabengebiet sollte die Vergrößerung des Molekulargewichtes mittels Reaktivextrusion durch Kettenverlängerer erfolgen. Dies würde zu einem PA6 führen, welches für jeden Anwendungsbereich maßgeschneidert werden könnte. Spritzguss und Extrusionsblasformen benötigen höhere Molekulargewichte als dies über die Polykondensation und anschließender Festphasenkondensation möglich wäre. Somit würde über die Reaktivextrusion mittels Zugabe von Kettenverlängerern eine Möglichkeit bestehen dieses neue flammgeschützte PA6, kostengünstig und effektiv auch auf andere Bereiche auszudehnen.

## Ergebnisse

Die Synthese der flammgeschützten Polyamide konnte erfolgreich im 25 Kg Maßstab realisiert werden. Die Zugabe der Flammschutzverbindungen Ukanol RD und 3-HPP in der Synthese ermöglicht eine einfache Reaktionsdurchführung und verhindert Mehrkosten. Durch strukturanalytische Untersuchungen konnte aufgezeigt werden, dass beide Flammschutzmittel erfolgreich während der Synthese in die Polymerkette eingebaut wurden. Die Materialeigenschaften des flammgeschützten PA6 wurden dadurch nicht beeinflusst was durch DSC und TGA Messungen aufgezeigt werden konnte und sind ein Resultat des geringen Phosphorgehalts beider eingesetzten Flammschutzmittel. Die flammgeschützte Polyamide konnten für die Multifilamentgarnherstellung eingesetzt werden. Die erhaltenen Glattgarne zeigten Festigkeiten von bis zu 55 cN/tex und E-Module im Bereich von 260-300 cN/tex sowie defektfreie und glatte Oberflächen. Um mögliche Anwendungsbereiche zu untersuchen, wurden Rundgestricke hergestellt, welche verschiedenen Testverfahren unterzogen wurden.

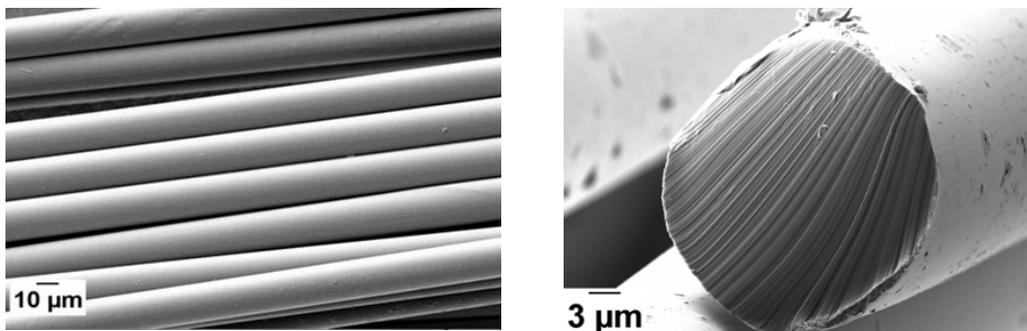


Abb. 1: REM-Aufnahmen der 3-HPP haltigen FR-PA6-Faser

Um verschiedene Einsatzmöglichkeiten und Felder für die hergestellten Textilien zu finden wurden diverse Echtheitsprüfungen durchgeführt. Ein möglicher Einsatzbereich wäre im Bereich der Polstermöbel und Teppiche. Die besondere Anforderung den diese Bereiche stellen ist vor allem eine große Scheuerbeständigkeit von textilen Stoffen. Ergebnisse des Martindale Tests sind in Abb. 2 dargestellt und zeigen, dass die flammgeschützhaltigen FR-PA6 Textilien deutlich weniger Flusen bilden

als das Referenzmaterial. Beide Proben haben sowohl die 50.000 als auch die 100.000 Zyklen erfolgreich absolviert und zeigen keine Beschädigungen.

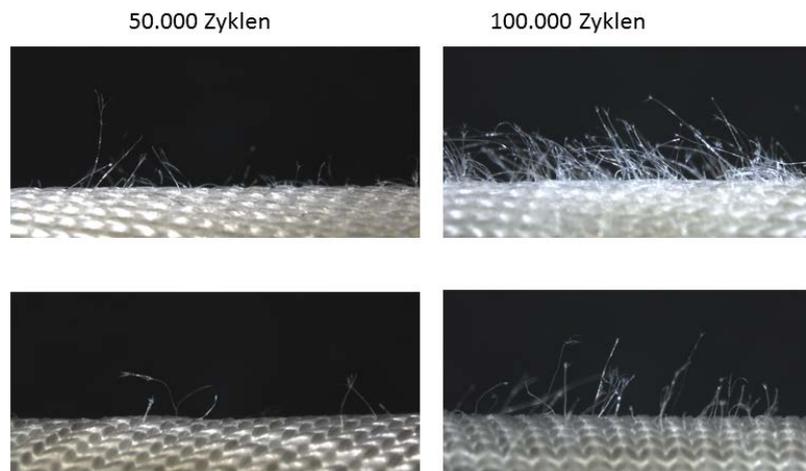


Abb. 2 : Ergebnisse der Martindale Tests der Referenz-PA6 Probe (obere Reihe) und einer Ukanol RD haltigen FR-PA6 Probe (untere Reihe).

Die Prüfung der Körperverträglichkeit wurde mittels des Mtt-Tests ermittelt. Die Ergebnisse zeigten, dass beide flammgeschützte Materialien den Mtt-Test bestanden und alle Werte > 90% lagen. Diese Werte demonstrieren, dass ein wichtiges Projektziel erreicht werden konnte, nämlich dass die Flammenschutzmittel nicht an die Oberfläche migrieren und somit ein Ausbluten des Materials erfolgt.

Untersuchungen zum Färbeverhalten wurden mittels verschiedener Farbstoffklassen im Ausziehverfahren durchgeführt und anhand farbmetrischer Messungen beurteilt. Neben den für die Polyamidfärbungen typisch verwendeten Säurefarbstoffen wurden auch Dispersions-, Metallkomplex-, Schwefel- und basische Farbstoffe untersucht. Die Messung der Farbstoffkonzentration in der Restflotte zeigte, dass eine fast vollständige Farbstoffaufnahme durch die Textilien erfolgt ist. Wie in Abb. 3 erkenntlich, sind die Farbechtheiten nahezu identisch. Lediglich die Färbungen mit den basischen Farbstoffen sind für beide flammgeschützten Textilproben intensiver. Hier bewirkt der synthesebedingte Carbonsäureüberschuss der hergestellten Polyamide eine erhöhte Farbstoffaufnahme und dadurch resultierend eine Farbintensivierung.

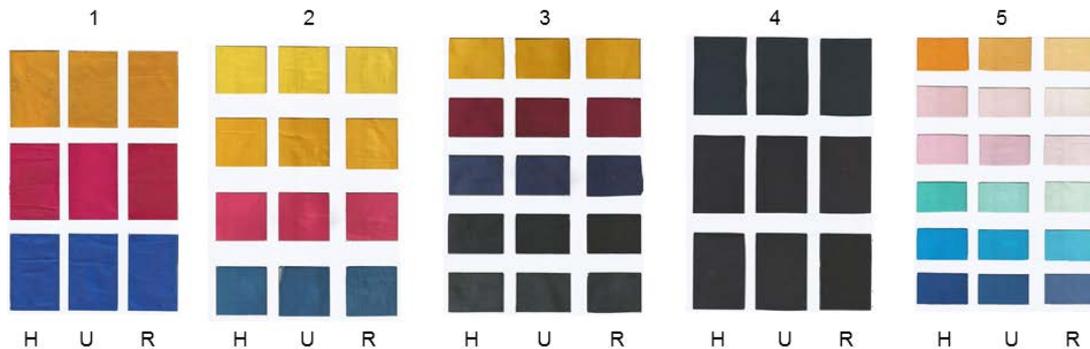


Abb. 3: Farbkarten der unterschiedlichen Färbeversuche; 1) Säurefärbungen 2) Dispersionsfärbungen 3) Metallkomplexfärbungen 4) Schwefelfärbungen 5) Färbungen mit basischen Farbstoffen; R = Referenz, U= Flammgeschütztes Textil mit Ukanol RD<sup>®</sup>, H= flammgeschütztes Textil mit 3-HPP

Die mit den verschiedenen Farbstoffen gefärbten flammgeschützten textilen Proben wurden einer Reibechtheitsprüfung nach nach DIN EN ISO 105-X12 unterzogen. Alle textilen Proben zeigen sowohl in den Trocken- als auch in den Nassreibechtheiten Echtheitszahlen von 4 oder 5, unabhängig von den eingesetzten Farbstoffen. Lediglich die Schwefelfarbstoffe zeigen bei den Nassreibechtheiten eine Bewertung von 2 bis 3. Die Werte belegten eindrucksvoll, dass die Farbstoffe gut aufgenommen wurden und die Textilien nicht ausbluten.

Das wichtigste Ziel des Projektes war den verbesserten Flammschutz zu erzielen und zu demonstrieren. Das Brandverhalten der textilen Proben wurde untersucht und bewertet. Beide Proben zeigten hohe LOI-Werte von etwa 35 und ähneln sich sehr in ihrem Brandverhalten. Die horizontalen und vertikalen Brennversuche beider Proben bestätigten ebenfalls die verbesserte Flammwidrigkeit, welche nach den Vorgaben des UL94-Tests mit der Kategorie V-0 bewertet werden kann. Trotz mehrerer Anzündversuche brannten beide flammgeschützten textilen Proben nicht. Bei allen Brennversuchen wurde kein Brennen oder Abtropfen von Polymermaterial beobachtet, stattdessen fand eine Verkohlung an der jeweiligen Stelle statt. Beide Proben benötigten eine ständige Unterstützung durch die Flamme des Bunsenbrenners um verbrannt zu werden. Wurde diese entfernt, erlosch die nachglühende Flamme der Textilproben nach 2-3 Sekunden.

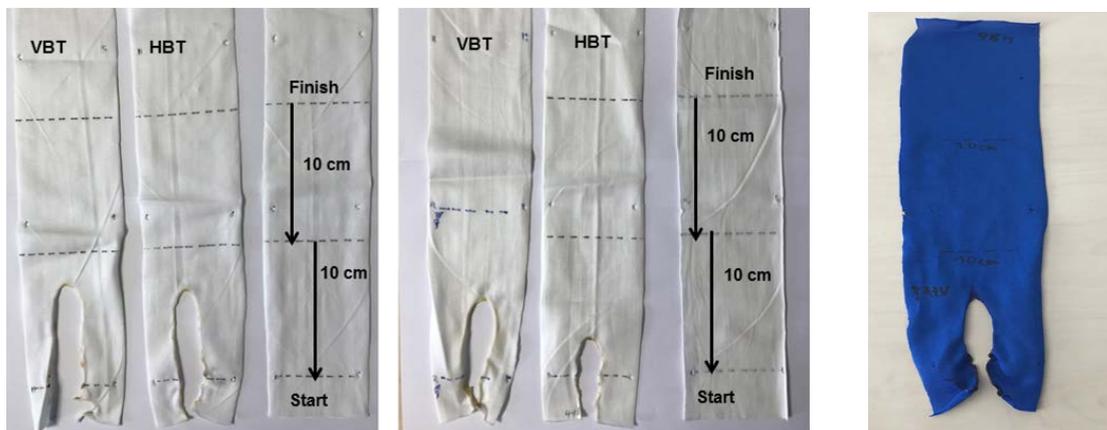


Abb.4: Brennbilder der flammgeschützten Textilien, HPP-haltiges (links) und Ukanol RD® haltiges (mitte und rechts) flammgeschütztes Textil.

Brenntests an gefärbten textilen Proben zeigten keine Verringerung bzw. Beeinflussung der LOI-Werte. Ein verändertes Brandverhalten im horizontalen und vertikalen Brenntest konnte ebenfalls nicht beobachtet werden (siehe Abb. 4).

Die Ergebnisse des kunststofftechnischen Teils haben gezeigt, dass der Flammenschutz erhalten werden konnte und die FR-PA6 Verbindungen hier die V-0 Einstufung erreichen konnten. Verarbeitungsprozesse wie Compoundierung und Reaktivextrusion, beeinflussen nicht die Flammwirkung. Das schmelzende Abtropfen der Prüfkörper konnte nicht verhindert werden, dass es sich beim PA6 um einen Thermoplast handelt der bei genügend langer Beflammung, irgendwann schmilzt. Im kunststofftechnischen Bereich sind noch Weiterentwicklungen und Forschungsaufwand notwendig. Hier zeigen die bisherigen Arbeiten, dass das Anforderungsprofil an ein technisches Produkt nur bedingt erfüllt wird. Vor allem das Abtropfen des Polymermaterials im Brandfall könnte durch den Einsatz eines geeigneten Vernetzers gelöst werden. Die mechanischen Kennwerte wie Festigkeit und E-Modul, sind bei den FR-PAs nach Zugabe der Kettenverlängerer niedriger als beim PA6 Referenzmaterial, allerdings zeigen Materialkombinationen aus Kettenverlängerer und Hitzestabilisator bzw. Kurzglasfaser, dass hier noch sehr viel Potential herrscht und mit weiteren Additivkombinationen die Performance verbessert werden kann. Die Kettenverlängerung funktionierte bei einem der zwei flammgeschützten Polyamide und das erhaltene FR-PA konnte auch im Spritzguss eingesetzt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es im Rahmen des Projektes gelungen ist intrinsisch flammgeschützte Polyamidfasern für vielfältige textile Applikationen zu entwickeln. Neben dem primären Projektziel eine hohe und permanente Flammenschutzwirkung für das Polyamid 6 zu erreichen, zeigten die aus diesen Fasern gewonnenen Textilien sehr gute Materialeigenschaften. Gute Anfärbbarkeiten mit verschiedenen Farbstoffklassen verbunden mit einer hohen Farbstoffaufnahme, sowie hohe Scheuerbeständigkeiten und Reibechtheiten belegen, dass die Flammschutzkomponenten die Materialeigenschaften nicht beeinflussen. Darüber hinaus bewirkt ihr Einbau in die Polymerkette, dass diese nicht an die Faseroberfläche migrieren, was durch Hautverträglichkeitstests klar demonstriert werden konnte. Der Einsatz der FR-Polyamide in die Kunststofftechnik bedarf weiteren Forschungsbedarf jedoch konnte in diesem Projekt erfolgreich ein kettenverlängertes FR-Polyamid erhalten werden, welches für den Spritzguss geeignet ist und seinen guten Flammenschutz beibehält.

## Danksagung

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben 19297 N der Forschungsvereinigung  
Forschungskuratorium Textil e.V., Reinhardtstraße 14-16,  
10117 Berlin wurde über die AiF im Rahmen des  
Programms zur Förderung der industriellen  
Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom  
Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie  
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages  
gefördert.

Unser Dank gilt folgenden Firmen für die freundliche Unterstützung:

Gottlieb Binder GmbH & Co. KG  
Schoeller GmbH & Co. KG, Robert Bosch GmbH  
Archroma Germany GmbH  
Gottlieb Binder GmbH & Co. KG,  
Rökona Textilwerk GmbH & Co. KG,  
Schill & Seilacher GmbH  
L. Brüggemann GmbH & Co. KG  
Zschimmer & Schwarz Chemie GmbH

BIW Isolierstoffe GmbH  
BASF SE  
Zentes Unitex GmbH,  
Airbus Defense & Space GmbH  
Havranek GmbH  
Knittec Kobleder GmbH  
MKV GmbH, k+r Textil GmbH Kunststoffgranulate  
Pentac Polymer GmbH  
Pulcra Chemicals GmbH  
STFG Filamente GmbH  
WingFlow AG  
Industrieverband IVGT e.V.  
ITVP Produktservices GmbH

Der Abschlussbericht des Forschungsvorhabens IGF 19297 N ist an den Deutschen  
Instituten für Textil- und Faserforschung Denkendorf (DITF) erhältlich.

Ansprechpartner

Dr. Georgios Mourgas, [georgios.mourgas@ditf.de](mailto:georgios.mourgas@ditf.de)