

Statusseminar Biobasierte Beschichtungen am 11.10.2023

FR Biocoat - Entwicklung von flammhemmenden biobasierten Beschichtungen für technische Textilien

Frank Gähr

Im Bereich von Technischen Textilien wird mangels Alternativen noch häufig auf halogenorganische Flammschutzmittel oder anorganische Phosphate zurückgegriffen. Probleme bereiten v.a.

- die Toxizität vieler halogenorganischer Verbindungen (SVHC \Rightarrow Verbot)
- die mangelnde Permanenz und Hygroskopie (Phosphate)
- die Ausrüstung von Fasermischungen (z.B. PES/BW: 2-stufig)
- Abtropfen von Schmelzperlen (v.a. bei PES und PP)
- Rauchentwicklung
- Neuentwicklungen finden bei Flammschutzmitteln aufgrund der REACH-Verordnung nahezu nicht mehr statt

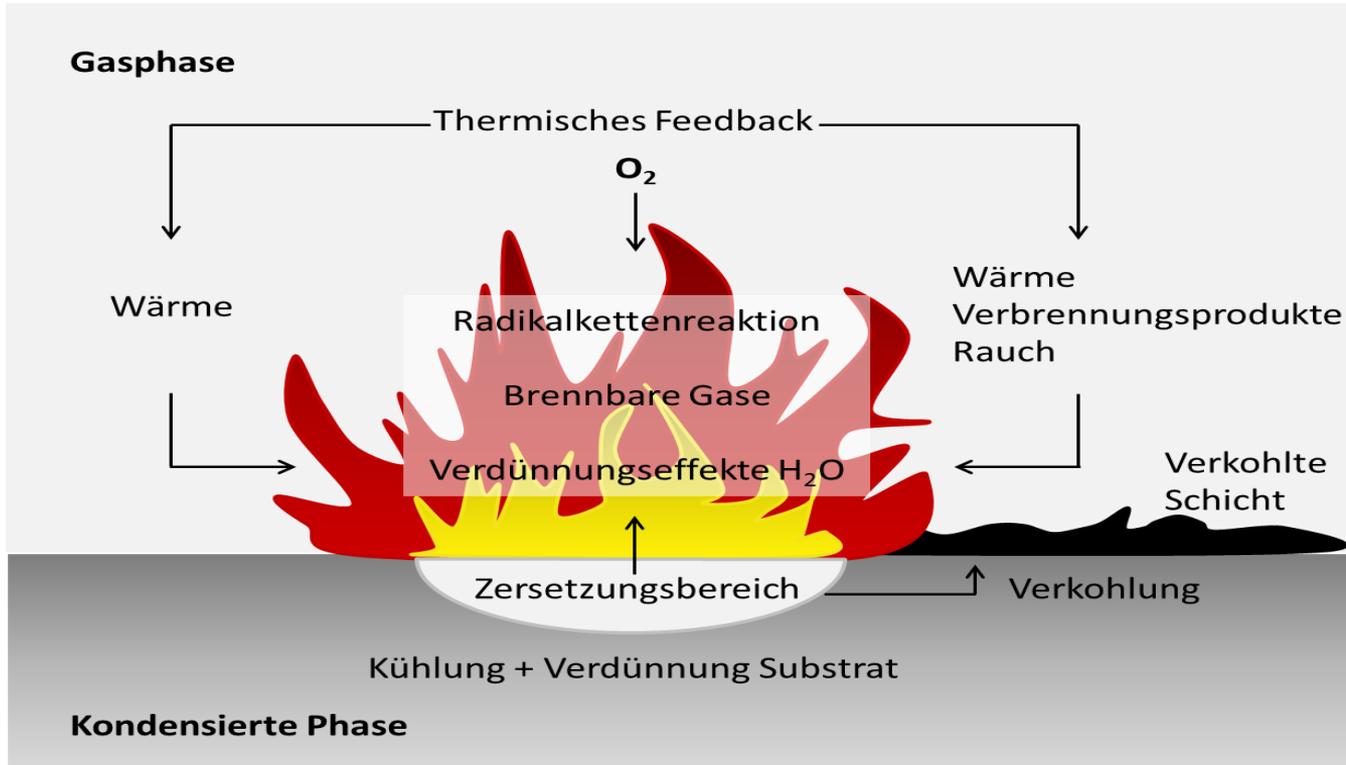
Projektidee / Zielsetzung

- Phosphor ist im PSE das einzige Element, das für Flammschutzentwicklungen noch Spielräume bietet
 - Polymere unterliegen nicht der REACH-Verordnung
- ⇒ Einsatz von phosphorylierter Cellulose als FR-Additiv (FR = Flame Retardant)
- ⇒ Kombination von Beschichtungspolymeren aus biogenen Quellen zusammen mit phosphorylierter Cellulose zur Herstellung nachhaltiger FR-Textilbeschichtungen

Projektpartner und Teilaufgaben

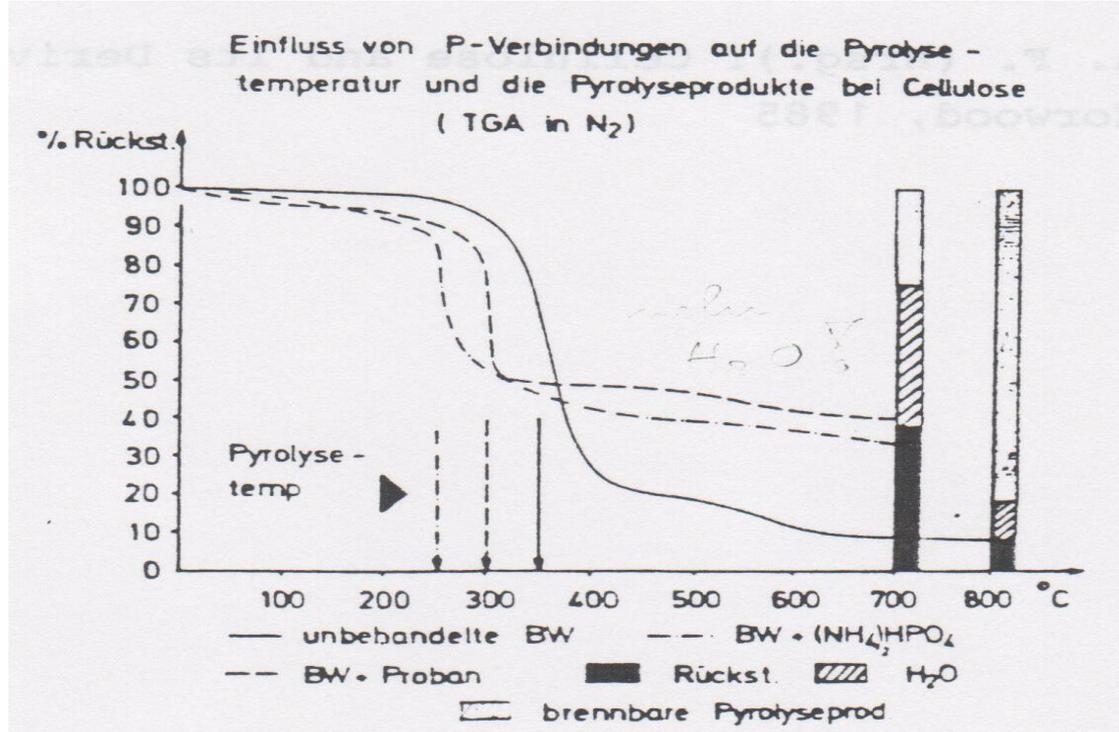
DITF Denkendorf	<ul style="list-style-type: none">- Syntheseoptimierung Cellulosederivate- Beschichtungsoptimierungen (Rheologie)- Prüfungen
CHT Germany GmbH, Tübingen	<ul style="list-style-type: none">- Formulierung geeigneter Phosphonsäuren- Upscaling der Cellulosephosphonate- Synthese biogen basierter hybrider Acrylate
Covestro AG, Düsseldorf (assoziiert)	<ul style="list-style-type: none">- Bemusterung mit biogen basierten Polyurethanen und PU-Acrylaten
Tenowo GmbH, Hof	<ul style="list-style-type: none">- Ausrüstung von Vliesstoffen- Prüfungen
Textilveredlung Drechsel GmbH, Selb	<ul style="list-style-type: none">- Ausrüstung von Geweben- Prüfungen

Verbrennungszyklus



In Anlehnung an die Quelle: www.flammschutz-online.de

Beeinflussung der Pyrolyse von Cellulose durch gängige phosphorbasierte Ausrüstungen



- Erniedrigung der Pyrolyse-
temperatur
- Beschleunigung der
Dehydratisierung
- deutlich höherer Verkohlungs-
rückstand

Intumeszenz auf Cellulosebasis

Unter Hitzeeinwirkung kommt es zur Bildung einer voluminösen, aufgeblähten Schicht aus Kohlenstoff um den zu schützenden Gegenstand



Intumeszenz-Beschichtung aus Cellulosecarbammat auf BW-Gewebe nach Beflammung mit einem Bunsenbrenner

Vorteile:

- Schicht ist oxidationsunempfindlich
- Sauerstoffzutritt wird verhindert
- Austritt von Pyrolysegasen wird verhindert
- Hitzeeinwirkung auf untere Schichten wird eingeschränkt

Herstellung von „Cellulosephosphiten“

Literatur-/Patentrecherche

- Inagaki et al.: „Phosphorylation of Cellulose with Phosphorous Acid and Thermal Degradation of the Product“, J. Appl. Polym. Sci. 20, 2829-2836 (1976)
 - KR 10 2011 0091228A: „Method for preparing cellulose phosphite...using a specific ionic liquid instead of chlorine-based compound or phosphorous compound as phosphorylation agent“
 - **WO 2009/030947: „Method and composition“ (PERACHEM Ltd.)** ^[1]
- ⇒ Pekoflam[®]eco-Verfahren von Clariant:
Umsetzung von *Baumwollgewebe* mit einer Mischung aus Phosphoriger Säure + Harnstoff + KOH im neutralen pH-Bereich

Die Frage ist: Was passiert, wenn man Zellstoff anstelle von BW-Gewebe nimmt?

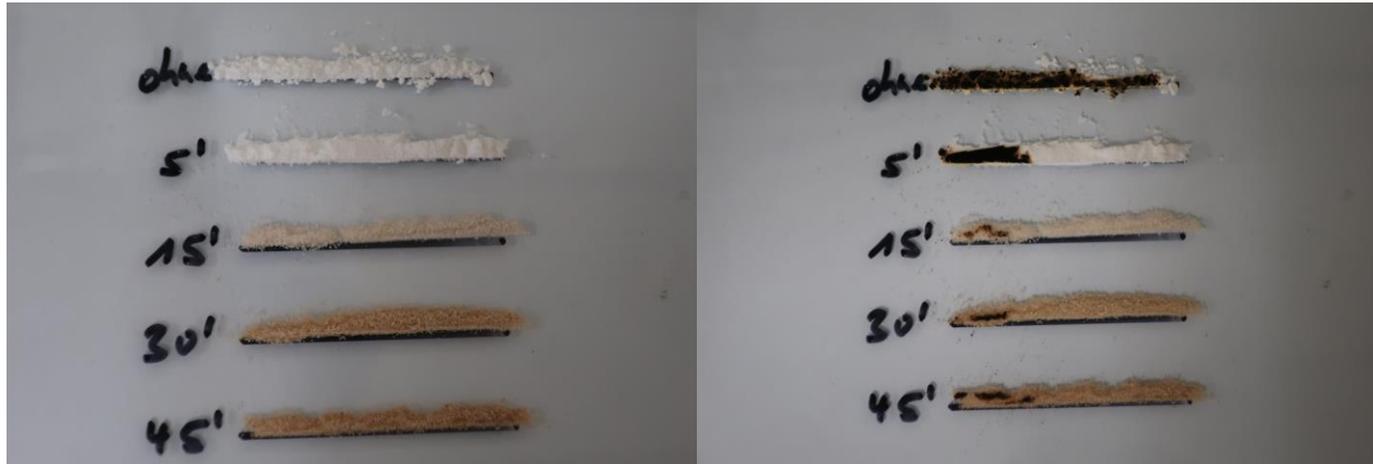
[1] Lit.: D. M. Lewis et al.: A new approach to flame-retardant cellulosic fabrics in an environmentally safe manner“, Color. Technol. 136, 512-525 (2020), DOI: 10.1111/cote.12504

Derivatisierung von Cellulose mit H_3PO_3

Phosphorylierung von Arbocel UFC100 in Anlehnung an WO 2009/030947

	1	2	3	4	5	6	7
H_3PO_3 [g/l]	90	90	150	150	150	0	150
KOH [g/l]	130	130	190	190	0	5	-
NaOH [g/l]	-	-	-	-	-	-	190
NH_3 (25%) [ml]	0	0	65	65	150	0	65
Urea [g/l]	180	180	300	300	300	300	300
Kat. [g/l]	0	0,5	0	0,5	0,5	0	0,5
P [%]	0,2	0,7	0,4	3,7-4,2	0	0	1,3
N [%]	0,3	0,4	0,9	1,5	1,1	1,2	1,0

Arbocel FR: Eigenschaften durch Phosphorylierung



Ausgangszustand

nach Beflammung

entflammbar, verlöscht nicht

entflammbar, selbstverlöschend

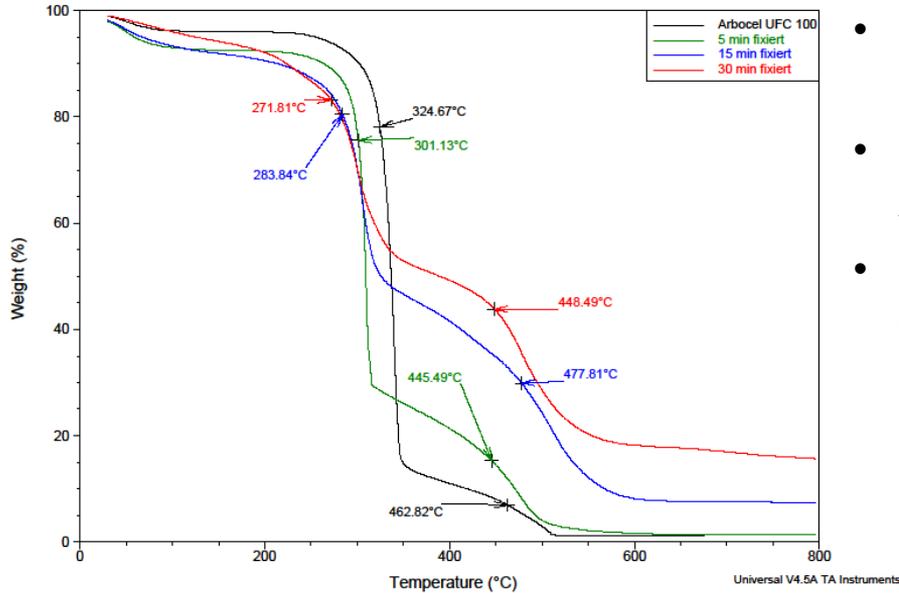
nicht entflammbar

Phosphorylierung in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer bei Ofentemperatur 165°C

Beflammung unter Raumluft-Bedingungen für 5 sec

Pyrolyse von Arbocel FR

Thermogravimetrische Analyse (TGA)



- Herabsetzung des Pyrolyse-Onsets durch säureinduzierte Dehydratisierung
- höherer Verkohlungsrückstand als beim Ausgangszellstoff (schwarze Kurve)
- Effekte korrelieren mit der Reaktionszeit und dem P-Gehalt

Fixierdauer H3PO3	Onset 1 [°C] Gasphase	Onset 2 [°C] Kondensations- phase	C-Rückstand [%]	P-Gehalt [%]
Referenz	324,67	462,82	1,31	-
5 min	301,13	445,49	1,38	1,79
15 min	283,84	477,81	7,63	2,77
30 min	271,81	448,49	17,77	4,2

Beschichtungen mit reinem Arbocel FR-Gel

Substrat: PES/BW 65:35



LOI: 18,5

24,2

28,5

32,5

Von links nach rechts:

PET/BW 65/35 nicht beschichtet:
kein Kohlegerüst

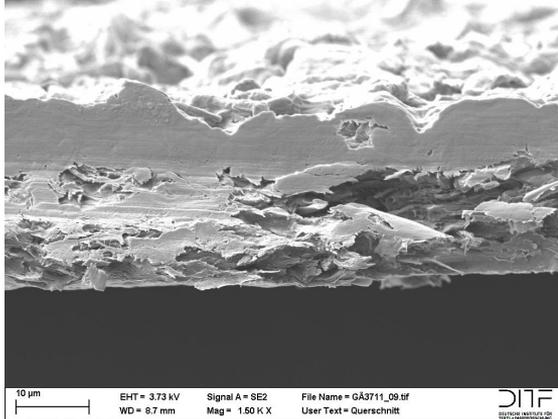
PET/BW 65/35 16,7 Gew.-%, 100 µm:
vollständiges Kohlegerüst, keine Schmelze
erkennbar, schwarze Gewebevorderseite

PET/BW 65/35 16,7 Gew.-%, 250 µm:
vollständiges Kohlegerüst, keine Schmelze
erkennbar, graue Gewebevorderseite

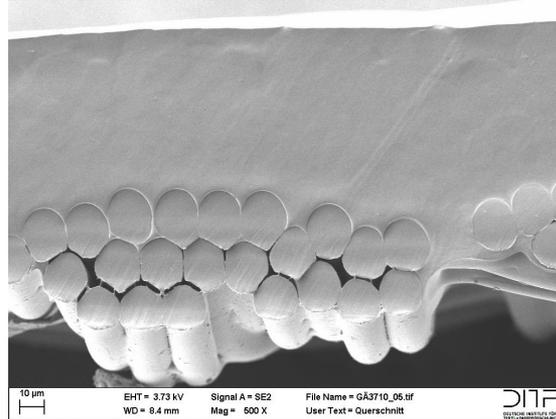
PET/BW 65/35 16,7 Gew.-%, 250 µm:
vollständiges Kohlegerüst, keine Schmelze
erkennbar schwarze Geweberückseite

Schichtmorphologien

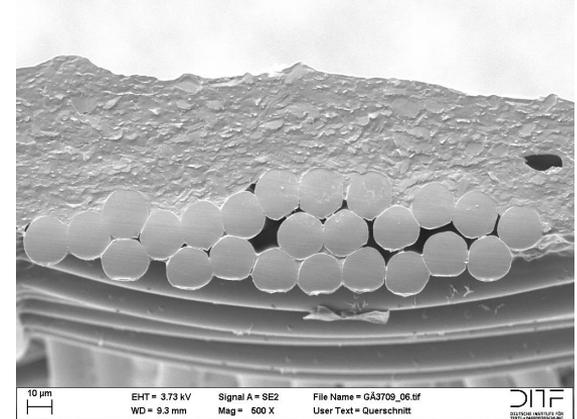
REM-Aufnahmen verschiedener Beschichtungen



Beschichtung aus reinem 16%-
igem wässrigem Arbocel FR-
Gel, Rakelspalt 250 µm



Beschichtung mit Impanil Eco
DL 1878 (32%) + Verdicker,
Rakelspalt 250 µm



Beschichtung mit Impanil Eco DL
1878 (32%)+ 10% Arbocel FR,
Rakelspalt 250 µm

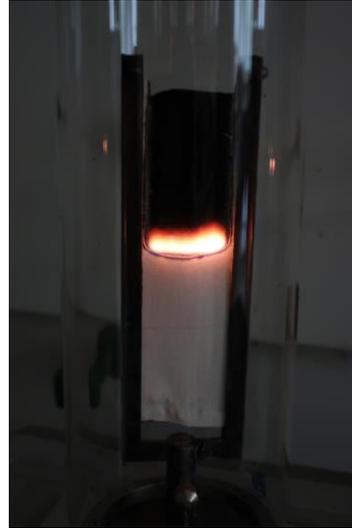
- ⇒ Arbocel FR lässt sich gut in PU einarbeiten
- ⇒ Rheologie muss angepasst werden (Viskositätserhöhung)
- ⇒ Es resultieren homogene, geschlossene Schichten

Brennverhalten von Gewebe aus PET/Bw 65/35

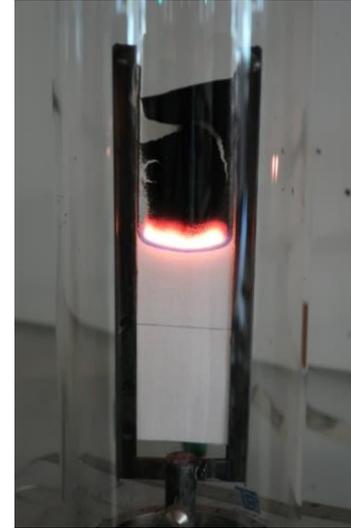
Ausrüstung im Foulard



ohne FR-Ausrüstung
hohe Flamme
kein Erhalt der Gerüststruktur
deutlicher Schmelzrand
Schmelzperlenbildung

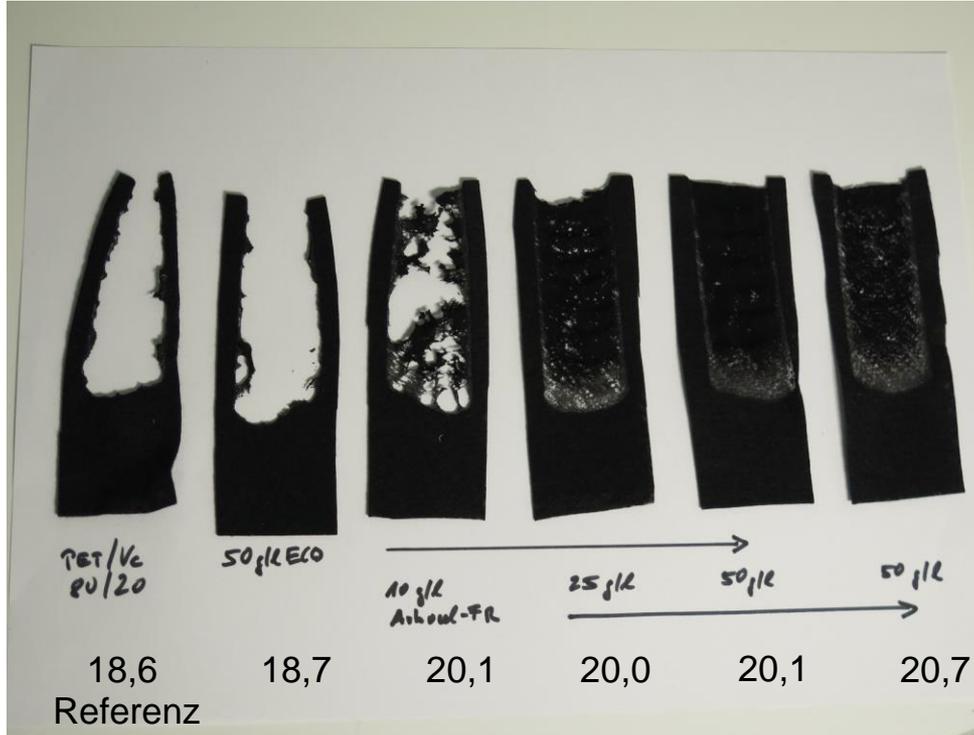


**50 g/l FR-Arb + 50 g/l Impranil
ECO**
niedere, schwache Flamme
verkohlte Gerüststruktur
Schmelzrand
keine Schmelzperlenbildung



50 g/l FR-Arb
niedere, schwache Flamme
verkohlte Gerüststruktur
Schmelzrand
keine Schmelzperlenbildung

Brennverhalten (LOI) von Vlies aus PET/CV 80/20 Ausrüstung im Foulard



Imprägnierung mit
50 g/l FR-Arbocel und 50
g/l Impranil eco

- Erhalt der Gerüststruktur
- kein Abtropfen von Schmelzperlen
- nur geringe Verbesserung des LOI

Zusammenfassung (+)

- Cellulosephosphite und –phosphonate sind einfach und preiswert herstellbar und stellen wirksame flammhemmende Additive auf nachwachsender Rohstoffbasis dar (P-Gehalt ca. 4%)
- Sie unterliegen nicht der REACH-Kennzeichnungspflicht
- nicht toxisch für Mensch und Umwelt
- halogenfreies Flammenschutzsystem, unabhängig vom Substrat applizierbar
- In Kombination mit Beschichtungsmitteln wie biogen basierten Polyurethanen handelt es sich um ein zukunftsweisendes Konzept im Hinblick auf die Sustainable Product Initiative (SPI) der EU („Green Deal“) vom März 2022
- Upscaling der Synthese findet derzeit bei CHT mit reduzierter Flottenmenge statt

Zusammenfassung / Herausforderungen

- Vergilbung während der Synthese des Cellulosederivates ist für manche Anwendungen (noch) ein Problem
- Mechanismus der Phosphorylierung ist noch nicht klar (evtl. Reaktion über Allophanat?)
- Je nach Anwendung und geltender Flammenschutznorm müssen die Phosphorgehalte der entsprechenden Formulierungen noch gesteigert werden

Danksagung

Unser Dank gilt der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR) und dem BMEL für die freundliche Förderung des Verbundvorhabens 2221HV092A-D, Projektlaufzeit: 01.08.2022 - 31.07.2025

Projektträger



Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe

des BMEL



Bundesministerium
für Ernährung
und Landwirtschaft



Dr. Monia Brugnoni
Dr. Sarah Wehle
Bernd Horrer
Wilhelm Hierhammer



Dr. Mirko Bauer
Dr. Hagen Hohmuth



Bernd Drechsel

Covestro AG

Thomas Michaelis