

# **Phosphorylierung und Sol/Gel-Ausrüstung von flammhemmend auszurüstenden Cellulosetextilien**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

**Sarah Deh**

aus Reutlingen

Hauptberichter: Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser

Mitberichter: Prof. Dr. Dietrich Gudat

Tag der mündlichen Prüfung: 04.07.2016

Institut für Textilchemie und Chemiefasern Denkendorf

Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart

2016



*Für meine Familie*

*„Man merkt nie, was schon getan wurde,  
man sieht immer nur, was noch zu tun bleibt.“*

*(Marie Curie 1867-1934)*



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser, bedanken. Zum einen für die Möglichkeit mir ein Forschungsthema für meine Promotion am Institut für Textilchemie und Chemiefasern in Denkendorf zur Verfügung zu stellen und zum anderen für die stets vorhandene Unterstützung meiner Arbeit durch konstruktive Kritik oder durch Vermittlung neuer Lösungsansätze.

Vielen Dank auch an Herrn Dr. Frank Gähr für die Betreuung meiner Arbeit. Durch seine mehrjährige Expertise im Bereich der Oberflächenmodifizierung und des Flammsschutzes, entstanden im Hinblick auf das Forschungsthema immer interessante Unterhaltungen mit Austausch von Wissen und Entwicklung neuer Ideen.

Danke an Herrn Prof. Dr. Dietrich Gudat für seine Bereitschaft als Mitberichter zur Verfügung zu stehen sowie an Herrn Prof. Dr. Rainer Niewa, für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Bedanken möchte ich mich auch bei den Kollegen des ITCF Denkendorf. Bei Fragen oder Problemen war stets ein Ratschlag parat und es wurde gemeinsam nach einer Lösung gesucht. Danke auch für das schöne Betriebsklima, dass das Arbeiten jeden Tag zu einer Freude machte.

Mein Dank gilt auch dem Arbeitskreis des IPOCs für den Zusammenhalt und den Austausch von Wissen.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Dr. Antje Ota, Dr. Stephanie Zinn, Dr. Lisa Steudle, Dr. Johanna Spörl, Manuel Clauss, Erna Muks, Dianne Weldin, Bernhardt Sandig, Laura Widmann und Iris Elser, die immer ein offenes Ohr und Ratschläge für mich hatten.

Zuletzt möchte ich meiner Familie und Freunden danken, besonders meinen Eltern und meinem Bruder, die mir mein Studium überhaupt ermöglichten und mich jederzeit unterstützten. Ein sehr großer Dank gilt auch meinem Freund, der mich in guten Phasen der Arbeit bestärkte und mich in schlechten Phasen immer wieder aufbaute und mich auf andere Gedanken brachte. Ohne euch hätte ich nie so viel erreicht, danke dafür.



---

# Inhaltsverzeichnis

|  |           |
|--|-----------|
| <b>INHALTSVERZEICHNIS</b>  | <b>I</b>  |
| <b>ABKÜRZUNGEN</b>   | <b>VI</b> |
| <b>EINLEITUNG UND KURZFASSUNG</b>                                | <b>1</b>  |
| <b>ABSTRACT</b>  | <b>6</b>  |
| <b>THEORETISCHE GRUNDLAGEN</b>                                   | <b>11</b> |
| <b>1 ENTWICKLUNG EINES BRANDES</b>                               | <b>11</b> |
| <b>2 EINSATZ VON FLAMMSCHUTZMITTELN (FSM)</b>                    | <b>12</b> |
| 2.1 ZERSETZUNG VON POLYMEREN                                     | 12        |
| 2.2 WIRKUNG VON FLAMMSCHUTZMITTELN                               | 14        |
| 2.2.1 Physikalische Wirkung                                      | 15        |
| 2.2.2 Chemische Wirkung  | 16        |
| 2.3 ARTEN VON FLAMMSCHUTZMITTELN                                 | 17        |
| 2.3.1 Phosphorbasierte FSM                                       | 17        |
| 2.3.2 Stickstoffbasierte FSM                                     | 19        |
| 2.3.3 P/N-basierte FSM   | 20        |
| 2.3.4 Siliziumbasierte FSM                                       | 22        |
| 2.3.5 Kommerzielle FSM   | 23        |
| 2.3.6 Weitere Anwendungen von FSM                                | 24        |
| <b>3 PYROLYSEMECHANISMEN DER CELLULOSE</b>                       | <b>26</b> |
| 3.1 PFADE DER PYROLYSE   | 26        |
| 3.1.1 Reaktionen bei niedrigen Temperaturen (< 300 °C)           | 27        |
| 3.1.2 Reaktionen bei hohen Temperaturen (> 300 °C)               | 29        |
| 3.2 EINFLUSS DER CELLULOSESTRUKTUR AUF DIE THERMISCHE ZERSETZUNG | 29        |
| <b>4 DER SOL/GEL-PROZESS</b>                                     | <b>31</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>   | <b>37</b> |
| <b>5 PHOSPHORBASIERTE SYSTEME</b>  | <b>37</b> |
| 5.1 ENTWICKLUNG EINES GEEIGNETEN PHOSPHORBASIERTEN SYSTEMS   | 37        |
| 5.1.1 Phosphorylierung nach Yurkshtovich et al. <sup>[139]</sup>   | 37        |
| 5.1.2 Phosphorylierung nach Hawkes et al. <sup>[140]</sup>   | 39        |
| 5.1.3 Neues Phosphorylierungs-System (Cell-PN)   | 40        |
| <b>6 SOL/GEL-SYSTEME</b>   | <b>41</b> |
| 6.1 SOL/GEL-TECHNIK: EINFLUSS VERSCHIEDENER PARAMETER  | 41        |
| 6.1.1 Einfluss des Katalysatorsystems  | 41        |
| 6.1.2 Einfluss der Präkursorkonzentration  | 42        |
| 6.1.3 Einfluss des Präkursors  | 43        |
| 6.1.4 Diethylphosphatoethyltriethoxysilan  | 43        |
| 6.1.5 N-(2-Aminoethyl-3-aminopropyl)trimethoxysilan (Dynasytan Damo)   | 44        |
| 6.1.6 Aluminiumtriisopropoxid (AIP)  | 45        |
| <b>7 DETAILLIERTE UNTERSUCHUNG VON CELL-PNSi, CELL-PN UND CELL-P</b>   | <b>49</b> |
| 7.1 STRUKTURAUFKLÄRUNG   | 49        |
| 7.2 UNTERSUCHUNG DES BRENNVERHALTENS   | 53        |
| 7.2.1 Thermische Stabilität und Limiting Oxygen Index (LOI)  | 53        |
| 7.2.2 Pyrolysemechanismen von Cell-PNSi, Cell-PN und Cell-P sowie Freisetzung von H <sub>2</sub> O, CO und CO <sub>2</sub> | 59        |
| 7.2.2.1 Vergleich der freigesetzten Gase bei den Referenzsystemen  | 74        |
| 7.3 PYROLYSE-STUDIEN MITTELS ATR-FTIR SPEKTROSKOPIE  | 77        |
| 7.3.1 Mikroskopische Untersuchungen mittels REM  | 80        |
| 7.4 SPEZIFISCHE OPTISCHE RAUCHDICHTEN  | 84        |
| 7.5 SYNERGISMEN UND KORRELATIONEN  | 88        |
| <b>8 EINFLUSS VON SCHWEFEL AUF DIE FLAMMHEMMENDEN EIGENSCHAFTEN VON CELLULOSE</b>  | <b>95</b> |
| 8.1 MODIFIZIERUNG VON CELLULOSE-TOSYLAT MIT FR-0 <sup>[185]</sup>  | 95        |
| 8.1.1 TGA  | 98        |
| 8.1.2 Elementaranalyse   | 101       |
| 8.1.3 Py-GC/MS   | 103       |
| 8.2 MODIFIZIERUNGEN DES CELLULOSE-TOSYLATS MIT VERGLEICHSSUBSTANZEN  | 106       |
| 8.2.1 Cellulose-Tosylat + PSi (CT_PSi)   | 106       |
| 8.2.2 Cellulose-Tosylat + NSi (CT_NSi)   | 107       |



|                                     |  |            |
|-------------------------------------|--|------------|
| 8.2.2.1                             | Elementaranalyse   | 108        |
| 8.2.2.2                             | TGA  | 108        |
| 8.3                                 | MODIFIZIERUNG VON CELLULOSE MIT FR-0 (C_FR-0)                        | 110        |
| 8.3.1                               | Cellulose + FR-0 (mit Base) (C_FR-0_mB)                              | 110        |
| 8.4                                 | MODIFIZIERUNG VON CELLULOSE MIT VERGLEICHSSUBSTANZEN                 | 111        |
| 8.4.1                               | Cellulose + PSi (C_PSi)  | 111        |
| 8.4.2                               | Cellulose + NSi (C_NSi)  | 112        |
| 8.4.2.1                             | Elementaranalyse   | 113        |
| 8.4.2.2                             | TGA  | 113        |
| 8.5                                 | BAUMWOLLGEWEBE MODIFIZIERT MIT AMIDOSULFONSÄURE (CELL-PNS)           | 115        |
| 8.5.1                               | Auswahl eines geeigneten Tosylierungs-/Sulfatierungsmittels          | 115        |
| 8.5.1.1                             | Ammoniumtosylat und p-Toluolsulfonsäure                              | 115        |
| 8.5.2                               | Sulfatierung mit Amidosulfonsäure                                    | 116        |
| 8.5.2.1                             | Vorversuche  | 116        |
| 8.5.3                               | System Cell-PNS  | 118        |
| 8.5.3.1                             | Elementaranalyse und TGA   | 119        |
| 8.5.3.2                             | REM und EDX-Mapping  | 121        |
| 8.5.3.3                             | Pyrolyse-Studie mittels ATR-FTIR                                     | 125        |
| 8.5.3.4                             | Pyrolyse-Studie mittels Py-GC/MS                                     | 127        |
| 8.5.3.5                             | Korrelationen der Elementarzusammensetzung mit Flammseigenschaften   | 130        |
| 8.5.3.6                             | STA-MS Untersuchungen von Cell-PNS, CT_FR-0_mB und C_FR-0_mB         | 132        |
| 8.5.3.7                             | Direkter Vergleich von Cell-PNSi, Cell-PNS und CT_FR-0_mB            | 134        |
| <b>9</b>                            | <b>WEITERE SYSTEME</b>   | <b>137</b> |
| 9.1                                 | NEUE PHOSPHORYLIERUNG – „SANDWICH“ (S)                               | 137        |
| 9.2                                 | NEUES SOL/GEL-SYSTEM MIT TEOS UND GUANIDINIUMPHOSPHAT                | 139        |
| 9.2.1                               | Weiterentwicklung des Sol/Gel-Systems zur Verbesserung der Permanenz | 139        |
| 9.2.2                               | System T_GP  | 141        |
| 9.2.3                               | System Cell-PN + GP  | 142        |
| <b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b> |  | <b>145</b> |

**EXPERIMENTELLER TEIL** **151**

---

|  |            |
|--|------------|
| <b>10 MATERIAL UND CHEMIKALIEN</b>                               | <b>151</b> |
| <b>11 GERÄTE UND CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN</b>                  | <b>151</b> |
| 11.1 LIMITING OXYGEN INDEX (LOI)                                 | 151        |
| 11.2 THERMOGRAVIMETRIE   | 152        |
| 11.3 STA MIT FTIR/MS KOPPLUNG                                    | 153        |
| 11.4 PY-GC/MS  | 153        |
| 11.5 SPEZIFISCHE OPTISCHE RAUCHDICHTEN                           | 154        |
| 11.6 REM   | 154        |
| 11.7 EDX   | 154        |
| 11.8 ICP-OES UND ELEMENTARANALYSE                                | 155        |
| 11.9 NMR   | 156        |
| 11.10 FESTKÖRPER NMR   | 156        |
| 11.11 VISKOSIMETRIE  | 157        |
| 11.12 DYNAMISCHE LICHTSTREUUNG (DLS)                             | 158        |
| 11.13 ATR-FTIR   | 158        |
| 11.14 FOULARDIERUNG  | 158        |
| 11.15 TROCKNUNG UND KONDENSATION AM SPANNRAHMEN                  | 158        |
| 11.16 ÜBERPRÜFUNG DER WASCHPERMANENZ                             | 159        |
| <b>12 MODIFIZIERUNGEN, REAKTIONEN UND SYNTHESEN</b>              | <b>160</b> |
| 12.1 PHOSPHORYLIERUNG NACH YURKSHTOVICH ET AL. <sup>[139]</sup>  | 160        |
| 12.2 PHOSPHORYLIERUNG NACH HAWKES ET AL. <sup>[140]</sup>        | 160        |
| 12.3 PHOSPHORYLIERUNG VON BAUMWOLLGEWEBE (CELL-P UND CELL-PN)    | 160        |
| 12.4 FINISHING MIT DER SOL/GEL TECHNIK                           | 161        |
| 12.5 HERSTELLUNG DER REFERENZSYSTEME (CELL-N, CELL-SI, CELL-NSI) | 162        |
| 12.6 SULFATIERUNG VON BAUMWOLLGEWEBE                             | 162        |
| 12.6.1 Sulfatierung mit Amidosulfonsäure                         | 162        |
| 12.7 HERSTELLUNG VON CELLULOSE-TOSYLAT                           | 162        |
| MODIFIZIERUNG VON CELLULOSE-TOSYLAT SOWIE CELLULOSE              | 164        |
| 12.7.1 Synthese von FR-0   | 164        |
| 12.7.2 Reaktion von Cellulose-Tosylat mit FR-0 (mit Base)        | 165        |
| 12.7.3 Reaktion von Cellulose-Tosylat mit FR-0 (ohne Base)       | 165        |
| 12.7.4 Reaktion von Cellulose-Tosylat mit PSi bzw. NSi           | 166        |

|                   |  |            |
|-------------------|--|------------|
| 12.7.5            | Reaktion von Cellulose mit FR-0 (mit Base)                             | 166        |
| 12.7.6            | Reaktion von Cellulose mit P <i>Si</i> bzw. N <i>Si</i>                | 167        |
| 12.8              | ENTWICKLUNG NEUER SOL/GEL-SYSTEME MIT ADDITIVEN                        | 167        |
| 12.8.1            | Finishing von Baumwollgewebe mit Guanidiniumphosphat (Sol/Gel-Technik) | 167        |
| <b>ANHANG</b>     |  | <b>169</b> |
|                   |  |            |
| <b>13</b>         | <b>CHARAKTERISIERUNGEN</b>   | <b>169</b> |
| 13.1              | PHOSPHORYLIERUNG VON BAUMWOLLE   | 169        |
| 13.2              | CELLULOSE-TOSYLAT  | 169        |
| 13.3              | FR-0   | 171        |
| 13.4              | PY-GC/MS-MESSUNGEN 350-500 °C  | 176        |
| <b>REFERENZEN</b> |  | <b>179</b> |
|                   |  |            |

## Abkürzungen

|                |   |
|----------------|---|
| AIP            | Aluminiumtriisopropoxid                             |
| ATH            | Aluminiumtrihydrat                                  |
| Char, charring | Kohle/Kohlerückstand                                |
| DEPETEOS       | Diethylphosphatoethyltriethoxysilan                 |
| DHG            | 1,4;3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glukopyranose        |
| DP             | Polymerisationsgrad                                 |
| Dynasylan Damo | N-(2-Aminoethyl-3-aminopropyl)trimethoxysilan       |
| EDX            | Energiedispersive Röntgenspektroskopie              |
| EGA-FTIR       | Evolved gas analysis – FTIR                         |
| EtOH           | Ethanol   |
| FF             | Furfural  |
| FSM            | Flammschutzmittel                                   |
| FTIR           | Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie        |
| GC/MS          | Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometer |
| 5-HMF          | 5-(Hydroxymethyl)-2-furancarboxaldehyd              |
| IL             | Ionische Flüssigkeit                                |
| LG             | Levoglucosan  |
| LGO            | Levoglucosenon                                      |
| LOI            | Limiting Oxygen Index                               |
| PA 6           | Polyamid 6  |
| PEG            | Polyethylenglycol                                   |
| Py             | Pyrolyse  |
| REM            | Rasterelektronenmikroskopie                         |
| $\sigma$       | Standardabweichung                                  |
| STA            | Simultane Thermoanalyse                             |
| TEOS           | Tetraethylorthosilikat                              |
| TG; TGA        | Thermogravimetrie; Thermogravimetrische Analyse     |

## Einleitung und Kurzfassung

Materialien aus Cellulose unterliegen, sobald sie mit einer Brandquelle oder Hitze in Kontakt kommen, einer rapiden thermischen Zersetzung. Bei der Pyrolyse der Cellulose entsteht eine Vielzahl an hochreaktiven Radikalspezies, welche den Brennzyklus aufgrund der Exothermie der bei der Pyrolyse in Betracht zu ziehenden Reaktionen aufrechterhalten. Aus chemischer Sicht gibt es mehrere Eingriffsmöglichkeiten, um die Brennbarkeit eines in Standardatmosphäre per se brennbaren Polymers wie der Cellulose herabzusetzen <sup>[1]</sup>.

Halogenhaltigen Flammschutzmitteln (FSM) kommt im Flammschutz eine hohe Bedeutung zu. Vor allem bromhaltige Verbindungen wurden und werden noch häufig eingesetzt <sup>[2]</sup>. Polybromierte Diphenylether (PBDE) finden größtenteils Anwendung in Verbrauchsgütern, hauptsächlich in Kunststoffen wie Polyurethanschäumen, wie sie für Matratzen, Möbel und Autositze benötigt werden. Sie werden aber auch für flammhemmende Textilien eingesetzt. PBDE können bei höheren Temperaturen mit Leichtigkeit Bromatome abspalten, welche in der Gasphase mit freien Radikalen (wie z.B. Sauerstoff) reagieren und so eine Brandfortsetzung verhindern. Da die bromhaltigen FSM nur als Additiv zugesetzt und nicht reaktiv angebunden werden, können diese leicht in die Umwelt gelangen und vom Mensch aufgenommen werden. Dabei sind diese FSM eindeutig als schilddrüsenhormonaktive Substanzen identifiziert worden. Zudem besteht der Verdacht einer Hemmung der Hirnentwicklung sowie eine Beeinflussung des Fortpflanzungssystems <sup>[3]</sup>.

Viele der heutzutage eingesetzten halogenfreien flammhemmenden Ausrüstungen besitzen eine nur geringe Permanenz und überstehen meist keine oder nur wenige Wäschen. Diese eignen sich daher nur für Objekte die selten gewaschen werden oder bei denen eine erneute Applikation des FSM nach jeder Wäsche umsetzbar ist. Ammoniumphosphate werden seit geraumer Zeit als effektive FSM, mit welchen Phosphorwerte zwischen 1-2% auf der Baumwolle generiert werden können, eingesetzt. Häufig dient der Zusatz von Harnstoff zum Quellen und zur Steigerung der Zugänglichkeit der Cellulose sowie zur Erhöhung des flammhemmenden Effekts <sup>[4]</sup>.

Die nach dem heutigen Stand der Technik praktizierten Verfahren zur permanenten Flammschutzausrüstung von Textilien beschränken sich auf wenige chemische Metho-

den. So werden auf Cellulosetextilien wie Baumwolle seit mehr als 40 Jahren Harzausrüstungen („Proban<sup>®</sup>-Finish“) oder formaldehydbasierte Ausrüstungen („Pyrovatex<sup>®</sup>“) aufgebracht. Durch ständig sich verschärfende Flammschutznormen und v.a. auch durch die EU-REACH-Verordnung <sup>[5]</sup> sehen sich die Hersteller von Bekleidungs-, Objekt- und technischen Textilien immer mehr unter Zwang, neue chemische Entwicklungen anzugehen. Zudem stellt die Forderung, bessere FSM zu akzeptablen Preisen zu entwickeln einen limitierenden Faktor dar, was die Industrie vor die Entscheidung stellt, vorhandene FSM weiter zu entwickeln und bedenkliche FSM zu ersetzen oder alt bekannte Systeme auf neuartige Weise anzuwenden <sup>[6]</sup>. Die zwei wichtigsten Zielerfordernisse für moderne Flammschutzsysteme sind erstens die Vermeidung halogenorganischer Chemikalien und zweitens der Verzicht auf formaldehydbasierte, phosphororganische Reaktivflammschutzmittel.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, auf Basis von phosphorhaltigen Verbindungen eine Reaktivanbindung dieses Elements auf Cellulose zu erzeugen sowie eine über diese kovalente Anbindung hinausgehende Permanenz durch eine im zweiten Schritt durchgeführte Sol/Gel-Ausrüstung herbeizuführen (sog. „Dünnstbeschichtung“). In dieser zweiten Stufe sollten gleichfalls Elemente, die als flammhemmend eingestuft sind (Stickstoff, Silizium, Aluminium), inkorporiert werden, so dass auf Basis moderner analytischer Verfahren, wie z.B. Py-GC/MS, STA-FTIR/MS, ATR-FTIR usw. - grundlegende Aussagen zu möglichen Synergismen der Elemente ermöglicht wurden. Besonderes Augenmerk wurde hierbei auf das Zusammenspiel verschiedener Elementkombinationen gelegt, sodass deren Analytik zwingende Voraussetzung war. Zudem war es von Interesse die Auswirkung von Schwefel, insbesondere in Kombination mit Phosphor, zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Arbeit sollen anhand der Elementkorrelationen als Wegweiser für gezieltere Entwicklungen zukünftiger Flammschutzmittelsysteme dienen.

In der vorliegenden Arbeit wurden Baumwollgewebe mit einem auf Phosphorsäure basierten System (Cell-PN) modifiziert und anschließend, mittels Sol/Gel-Technik mit silizium-, stickstoff- oder aluminiumhaltigen Verbindungen derivatisiert. Dabei wurden die verschiedenen Sol/Gel-Präkursoren miteinander verglichen. Tetraethylorthosilikat erwies sich bei den Si-haltigen Verbindungen als am besten geeignet. Sowohl die erhaltenen

Oberflächenstrukturen der Fasern als auch der flammhemmende Effekt, überzeugten. So stellte sich das Kombinationssystem aus Phosphorylierung mit anschließender Sol/Gel-Beschichtung auf Basis von TEOS (Cell-PNSi) als sehr vielversprechend heraus. Ziel war es die Zusammenhänge der Wirkungsweisen zwischen den Elementen genau zu untersuchen und zu verstehen. Im Rahmen der Arbeit wurde daher der Einfluss bestimmter Elemente beurteilt. Stickstoff, der in Form von Harnstoff für die Phosphorylierung eingesetzt wurde, führte zu keinem Synergismus in Kombination mit Phosphor. Ausschließlich die Zugänglichkeit und Reaktivität der Cellulose wurde erhöht sowie eine Beeinflussung des CO<sub>2</sub>/CO-Verhältnisses bei der Pyrolyse beobachtet. Interessanterweise wurde diese Beeinflussung nur durch die Betrachtung der einzelnen Elemente festgestellt und nicht bei der Analytik der eigentlichen FSM-Systeme (Cell-P, Cell-PN und Cell-PNSi). Die Notwendigkeit der Untersuchungen der einzelnen Elementkombinationen wurde somit verdeutlicht. Silizium hingegen zeigte sich als hervorragender Synergist zu Phosphor, welcher zudem die Permanenz der Phosphorylierung verbesserte. Außerdem ergab sich bei der Beziehung zwischen Phosphor und Stickstoff, dass das Verhältnis P/N möglichst groß sein sollte, um eine optimale flammhemmende Wirkung zu erreichen. Es wurde bewiesen, dass die Sol/Gel-Beschichtung den Stickstoffwert reduziert und zusätzlich durch den entstehenden Synergismus mit Phosphor eine signifikante Erhöhung der LOI-Werte, als auch der Restmassen gelang. Das zweistufige System stellt somit eine optimale Elementkombination dar. Durch Studien des Pyrolyseverhaltens, anhand der Bestimmung des Limiting Oxygen Index (LOI, Sauerstoffindex), Py-GC/MS, STA-MS/FTIR oder ATR-FTIR Untersuchungen, wurden klare Unterschiede zwischen den Systemen Cell-P, Cell-PN und Cell-PNSi herausgearbeitet. Es zeigte sich, dass aufgrund der Limitierung der Phosphorylierung (max. 1.0 Gew.-% P) ohne Harnstoff bei Cell-P eine deutlich schnellere Zersetzung der Cellulose stattfand als bei Cell-PNSi, aber auch bei Cell-PN kam es zu einer rascheren Zersetzung. Beim Vergleich der Systeme setzte sich eindeutig Cell-PNSi durch, da durch das Silikat eine unterstützende Schutzschicht erzeugt wurde und somit eine Verbesserung der flammhemmenden Wirkung entstand. Es ist zu betonen, dass alle drei Systeme eine sehr gute Verkohlung zeigten. Mittels des EDX-Mappings der Kohlerückstände war es möglich, die Ausbildung einer Schutzschicht in Form von Pyrophosphat bei Cell-PNSi nachzuweisen. Bei den

anderen Systemen wurde dies nicht gefunden. Im Übrigen bildeten sich bei allen drei Systemen Kristalle an den Faseroberflächen, welche als Kaliumphosphatverbindungen identifiziert wurden. Im Zuge der Py-GC/MS-Messungen kam es bei den Systemen zu einer merklichen Reduktion an Levoglucosan (LG), im Gegenzug wurde die Levoglucosenon (LGO)-Menge erhöht. Das Verhältnis LGO/LG nahm mit steigendem Phosphorgehalt zu, was wiederum die katalytische Wirkung der Phosphorsäure und ihren Eingriff in den Pyrolysemechanismus untermauerte. Eine vermehrte Freisetzung von Furanen und Phenolderivaten bestätigte zudem die veränderte Pyrolyse, was in der Bildung von stabilen Kohlegerüsten und somit höheren Restmassen resultierte. Cell-PNSi erwies sich infolge der Untersuchungen als effektivstes FSM-System. Ein weiteres Highlight stellte die Untersuchung der spezifischen optischen Rauchdichte dar. Besondere Schwierigkeit bestand allerdings darin, aufgrund der sehr dünnen Textilien, aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten. Durch die Systeme Cell-PN und Cell-PNSi war es möglich, die Rauchdichte um 75% zu reduzieren. Auch hier stellte sich heraus, dass insbesondere die Phosphorkonzentration dafür maßgebend ist. Ein weiterer wichtiger Punkt der Arbeit war die Strukturaufklärung. Im Zuge der Untersuchungen wurde eine eindeutige Ausbildung von Cellulosecarbamat nachgewiesen. Es spricht vieles dafür, dass neben dem Cellulosephosphat auch andere Spezies gebildet werden, doch ein eindeutiger Beleg dafür konnte bis dato nicht erbracht werden.

Neben den Versuchen am Textilgewebe wurden Flammenschutzmittel auf Cellulosefasern sowie Tosylcellulose-Pulver angewendet, um den Einfluss der Tosylatgruppe bzw. des Schwefels zu untersuchen. Mit dem FSM FR-0 wurden hohe Restmassen erhalten. Jedoch zeigte sich, dass zu hohe Mengen an Schwefel die Dehydratisierung der Cellulose zu stark katalysieren und die Gefahr einer zu schnellen Pyrolyse besteht, wodurch die Phosphorkomponente ihre Wirkung nicht vollständig zeigen kann. Für weitere Vergleiche, und um auch Bezug auf die Versuche mit der Phosphorylierung nehmen zu können, folgten erneut Modifizierungen an Baumwoll-Gewebe. Eine Sulfatierung mit Amidosulfonsäure wurde nach der Phosphorylierung als zweiter Derivatisierungsschritt durchgeführt. Die Kombination aus System Cell-PN und der Sulfatierung erbrachte vielversprechende Ergebnisse. Es wurden sehr hohe LOI-Werte (> 50) erreicht, welche auch eine gute Permanenz aufwiesen. Korrelationen zwischen Phosphor-, Schwefel- und



Stickstoffgehalt zeigten sich in Bezug auf LOI und die Restmassen als konträr. Die besten LOI-Werte wurden mit hohen Schwefel- und Stickstoff- und niedrigen Phosphorwerten erhalten. Hohe Phosphorwerte waren insbesondere für hohe Restmassen verantwortlich. Demnach besitzt Schwefel eine sehr effektive Wirkung in den niedrigeren Temperaturbereichen (bis ~400 °C), welche bei den LOI-Tests eine Rolle spielen. In Bezug auf die Restmasse besitzt Schwefel einen geringeren Effekt, da dieser bei höheren Temperaturen zum größten Teil in die Gasphase übergeht (SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>). Dadurch entsteht auch ein etwas brüchiges Kohlegerüst. Der Masseverlust wäre bei sehr hohen Schwefelwerten zu hoch. Eine Kombination aus Schwefel und Phosphor ist besonders im Hinblick auf den Flammenschutz sinnvoll. Im Falle eines Brandes können schnell Temperaturen bis 1000 °C erreicht werden, da meist nicht jedes Objekt in der Umgebung den Flammchutzanforderungen entspricht. Schwefelwerte im Bereich von 1.0 Gew.-% sind, was die Restmassen angeht, in einem tolerierbaren Bereich. In Kombination mit Phosphorwerten  $\geq 2.0$  Gew.-% liegt auch ein guter flammhemmender Effekt vor. Das P/S Verhältnis sollte bei Werten über 1.0 liegen. Je nach Fragestellung ist es daher notwendig die Konzentration an Schwefel und Phosphor anzupassen. In Bezug auf den Flammschutz sollten immer Komponenten, wie z.B. die Phosphorsäure, welche zur Verkohlungsbeiträgt, im System enthalten sein. Allein die Dehydratisierung katalysierende Verbindungen wie die Tosylate oder Sulfonsäuren sind nicht zielführend. Zudem treten bekannte Wirkungsweisen, wie der P/N-Synergismus, nicht bei jedem phosphor- und stickstoffbasierten System ein. Vielmehr ist es notwendig jedes FSM-System detailliert auf die einzelnen Zusammenhänge hin zu untersuchen, nur so ist eine sinnvolle Beurteilung der Synergismen möglich.

## Abstract

Cellulose materials are highly flammable in the presence of fire resulting in the release of a huge number of highly reactive radical species. These species lead to a further increase of the fire scenario because of the exothermal reactions during the pyrolysis. Fortunately, there are chemical opportunities for enhancing the inflammability of these flammable polymers <sup>[1]</sup>.

Halogen-containing flame retardants (FRs) are of great importance in the field of flame retardancy. Mainly, brominated compounds were and are still frequently applied <sup>[2]</sup>. Polybrominated FRs such as polybrominated diphenylether (PBDE) are used in consumer products, e.g., polymers like polyurethane, needed for mattresses, furniture and car seats, but they are also used for textiles. With increasing temperature, PBDEs tend to release bromine radicals, which can act as radical scavengers in the gas phase and therefore inhibit the fire propagation. The brominated FRs serve as additives for the polymers but are not bound covalently to them, so they can be easily released to the environment and can be absorbed by human beings. These FRs are clearly identified as thyroid hormone disruptors and potential developmental neurotoxicants and strongly influence the reproductive system <sup>[3]</sup>.

A wide range of currently applied halogen-free FRs are insufficient regarding permanence and are nonresistant against one or more washing cycles. These compounds are useful for objects which are barely washed or in case there is the possibility to repeat the application of FRs after washing. For some time, ammonium phosphates are used as effective FRs, achieving phosphorus amounts between 1.0-2.0 wt.-%. The increase of the accessibility and swelling of cellulose by addition of urea leads to an improved flame retardant effect <sup>[4]</sup>.

Nowadays, the applied procedures to achieve permanent flame retardant effects are limited to a few chemical methods. For more than 40 years, cellulosic textiles like cotton are treated with resin-based finishings ("Proban<sup>®</sup>-Finish") or formaldehyde-based systems ("Pyrovatex<sup>®</sup>"). Continuously intensified regulations, especially the EU-REACH regulation <sup>[5]</sup>, force companies to invest into new chemical developments. Moreover, costs reduction is of great importance. The objective is to improve existing flame retardant systems and replace the forbidden ones or to use old-known systems in a new

way<sup>[6]</sup>. The most important reason for the development of new modern FRs is the avoidance of halogen containing FRs and of formaldehyde-based and organophosphorus reactive FRs.

The objective of this doctoral thesis was to implement a reactive binding of the element phosphorus to cellulose as well as to achieve a permanence going beyond this covalent linkage. This was performed via a second modification by the sol/gel technique (so-called "ultrathin coating"). In this second step, the incorporation of other flame retardant elements such as nitrogen, silicon or aluminum was accomplished. The characterization of these systems was carried out by using modern analytical tools, like e.g. Py-GC/MS, STA-FTIR/MS or ATR-FTIR, in order to evaluate synergistic effects. The study focused on the interactions between single elements. Therefore, analysis of the diverse systems was necessary. Besides, the influence of sulfur in combination with phosphorus on the flame retardancy was considered. The results of this work in terms of the element correlations should function as a guide for the further development of new flame retardant systems.

Cotton fabrics were modified with phosphoric acid-based systems and subsequently coated by sol/gel with silicon-, nitrogen- or aluminum-based compounds. Thereby, the comparison of different sol/gel precursors showed that tetraethylorthosilicate was the most suitable silicon-based compound. The fiber surface structures and the flame retardant effect were convincing. The combination between phosphorylation and sol/gel-coating (based on TEOS) was promising. Correlations between the single elements were analyzed in order to understand the underlying mechanisms. Within this work, the influence of specific elements was assessed. The nitrogen, which was introduced in form of urea for the phosphorylation process does not affect the flame retardant effect, also no synergism could be determined between nitrogen and phosphorus. However, an increased accessibility and reactivity of cellulose as well as a change of the CO<sub>2</sub>/CO ratio by pyrolysis was observed. Interestingly, this influence was solely indicated by regarding the single element combinations and not by analyzing the main systems, like Cell-P, Cell-PN or Cell-PNSi in total. This illustrated the importance of analyzing the single systems in detail.

On the contrary, silicon was found to be an excellent synergist for phosphorus, also increasing the permanence of the phosphorylation. Moreover, the P/N ratio should be sufficiently high for an optimal flame retardant effect. By the additional sol/gel coating, a decrease of the nitrogen amount can be achieved and the synergism between silicon and phosphorus lead to higher LOI-values and residual masses. The two-step system (Cell-PNSi) is the perfect element combination. Studies of the pyrolysis behavior in terms of the Limiting Oxygen Index (LOI), Py-GC/MS, STA-MS/FTIR or ATR-FTIR showed significant differences between the systems Cell-P, Cell-PN and Cell-PNSi. The synthetically limitation of the phosphorylation concentration (1.0 wt.-%) without urea (Cell-P) resulted in a fast pyrolysis compared to Cell-PNSi, but also Cell-PN showed a faster combustion. Comparing the three systems, Cell-PNSi was identified as the best system. The silicate, which was formed during combustion, allows the formation of an additional protective layer on the fiber surface, enhancing the flame retardant effect. Nevertheless, it is mentionable, that all three systems showed a great charring effect. By EDX-mapping of the char of Cell-PNSi, an observation of a glassy pyrophosphate-based coating was possible. The other systems did not show such a coating. Apart from that, all char surfaces showed crystals on their surface, which could be identified as potassium phosphates. Py-GC/MS revealed the formation of decreased amount of levoglucosan (LG) for all systems. In contrast, the amount of levoglucosenone (LGO) was increased. With increasing P-amount the LGO/LG ratio also increased. This confirmed the catalytic effect of the phosphoric acid and the influence on the pyrolytic mechanism of cellulose. Higher amounts of furans and phenol derivatives also enhanced the changed combustion mechanism, resulting in stable char and increased residual masses. Because of these results, Cell-PNSi was found to be the most effective FR. The investigation of the specific optical density was of special interest. The major difficulty was to get convincing results out of the very thin cotton fabrics. The systems Cell-PN and Cell-PNSi reduced the specific optical density about 75%, which is significant. Again, the phosphorus amount was crucial. Investigations were also made concerning the structure elucidation of the phosphorylated samples. The analyses showed the formation of cellulose carbamate. Besides cellulose phosphates, the formation of other species are possible, but there is no evidence for that until now. Next to the experiments on cotton fabrics,

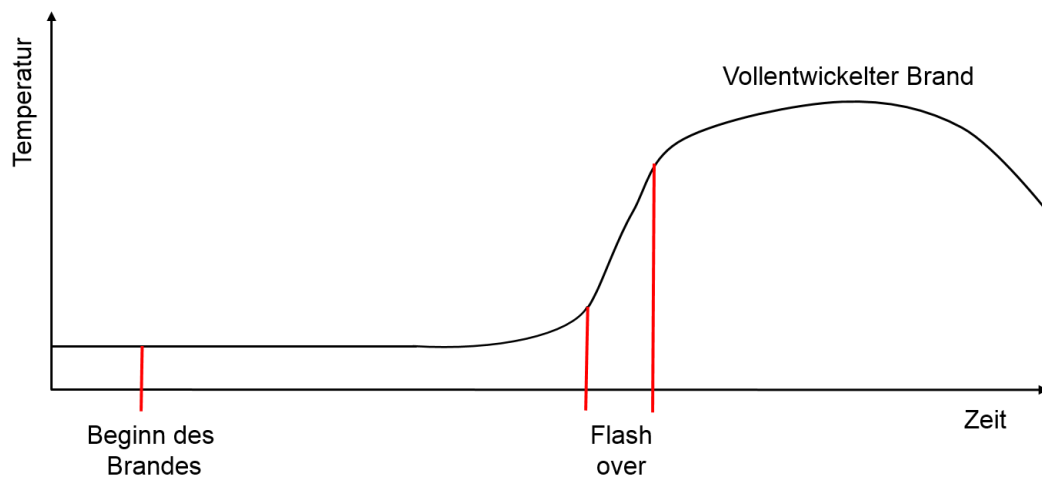
also modified cellulose and cellulose tosylate powders, were analyzed regarding the influence of tosylate and sulfur, respectively. High residual masses could be achieved with the use of the flame retardant FR-0, but it could also be determined that too high sulfur amounts significantly catalyze the dehydration and therefore lead to a very fast pyrolysis, whereby the phosphorus compound is not able to develop its effectiveness completely. For sulfur-containing modifications, sulfamic acid was applied on the cotton fabrics in a second step after phosphorylation. This system was very promising, leading to very high LOI values ( $> 50$ ) and to a good permanence. Correlations between phosphorus, sulfur and nitrogen were contrary to the LOI values and residual masses. Best LOI values were received at high sulfur and nitrogen amounts, but at low phosphorus amounts. Increased phosphorus amounts resulted in high residual masses. This means that sulfur is very effective in the lower temperature area (until  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), which is important for the LOI test. In terms of residual mass, sulfur is of little importance, because most of it transforms into gaseous  $\text{SO}_2$  or  $\text{SO}_3$  at higher temperatures, resulting in a brittle char. A combination of sulfur and phosphorus is meaningful for a good flame retardancy. In case of a fire, temperatures over  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  can be easily reached, because not every object meets the flame retardant requirements. A sulfur amount around  $1.0\text{ wt.-%}$  is ideal for sufficient residual masses. Combined with phosphorus amounts of  $\geq 2.0\text{ wt.-%}$ , a great flame retardant effect is observed as well. The perfect ratio of P/S should be around  $1.0$  for good flame retardancy. The sulfur and phosphorus amounts should be adapted according to the issue. Compounds like phosphoric acid are crucial for the charring effect and necessary for flame retardant systems. Compounds like tosylates or sulfonic acids, with their strong catalytic effect on the dehydration of cellulose, are not conducive to reach good flame retardancy. Furthermore, not every phosphorus- and nitrogen based system shows a P/N synergism. In reality, every single FR systems has to be analyzed in order to understand the relations between the single elements for evaluating the synergisms.



## Theoretische Grundlagen

### 1 Entwicklung eines Brandes

Die Entwicklung eines Brandes kann in drei Stufen eingeteilt werden. Diese wären der beginnende, der vollentwickelte und der abnehmende Brand. Bei polymeren Materialien kommt es dabei typischer Weise immer zu einem vollentwickelten Brand. Die drei Stufen sind in Abb. 1 schematisch dargestellt.



**Abb. 1: Phasen eines Brandes. Temperaturentwicklung über die Zeit <sup>[7]</sup>.**

Zur Unterbindung oder Inhibierung eines Brandes ist es wichtig die Phasen bis zum Flash-over zu betrachten <sup>[7]</sup>. Da durch einen Brand eine Flucht aus dem betroffenen Gebiet erschwert ist und somit die Gesundheit gefährdet wird, ist es von großer Bedeutung das Brandrisiko zu minimieren, so dass ein Feuer gar nicht erst entstehen kann oder zumindest der Flash-over nicht erreicht wird. Das Verhindern eines vollentwickelten Brandes ermöglicht den betroffenen Personen eine längere Zeitspanne für die Flucht <sup>[7]</sup>. Realisiert werden kann das Ganze mit sogenannten Flamschutzmitteln (FSM). Sie können gezielt in die Zersetzung der polymeren Materialien eingreifen und das Pyrolyseverhalten dieser verändern, daraus resultiert ein flammhemmender Effekt.

### 2 Einsatz von Flammenschutzmitteln (FSM)

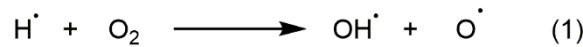
Die Verwendung von Polymeren nimmt in der heutigen Zeit einen immer höheren Stellenwert ein. Dabei sind gerade diese Materialien hoch entflammbar [8]. Eine US Statistik der National Fire Protection Association (NFPA) [9] zeigte, dass im Zeitraum von 1999-2002 bei 500 Bränden 44% textilbasierte Materialien involviert waren, Feuer durch getragene Kleidung wurden hier nicht berücksichtigt [10-11]. Begleitet wird der Brand meist von der Freisetzung korrosiver und toxischer Gase sowie der Entwicklung von Rauch [8]. Todesursache ist bei nahezu 80% der Fälle das Einatmen des toxischen Rauches [12]. Besonders das Inhalieren von freigesetztem Cyanwasserstoff oder CO stellt eine große Gefahr dar, da bereits wenige Atemzüge zum Tode führen können [13-15]. Die Herausforderung ist es daher, das flammhemmende Verhalten von Polymeren so zu entwickeln, dass von ihnen keine bzw. eine geringere Gefahr bei den einzelnen Anwendungen ausgeht [8].

#### 2.1 Zersetzung von Polymeren

Wie bereits erwähnt, sind Polymere hochentflammbar. Grund dafür ist ihre Struktur, welche überwiegend aus Kohlen- und Wasserstoff besteht [8, 16]. Das Brandverhalten von Polymeren ist von vielen Parametern, wie z.B. dem Sauerstoffgehalt, der Entzündungstemperatur oder auch von der freigesetzten Wärmemenge der Verbrennungsprodukte, abhängig [17-19]. Bei der Zersetzung sind zwei Faktoren von besonderem Interesse. Zum einen, das brennbare Material (Reduktionsmittel) und zum anderen die Zündquelle (Oxidationsmittel). Bei letzterem handelt es sich um den Sauerstoff aus der Luft. Beginnt die thermische Zersetzung unter der Freisetzung von Gasen, wird von Pyrolyse gesprochen. Im weiteren Verlauf kommt es zu einer Temperaturerhöhung, was wiederum zu Bindungsspaltungen im Polymer führt. Die freigesetzten Gase werden in der Gasphase zu einem entflammbaren Gemisch angereichert (Brennstoff/ Brenngase). Dieses Gemisch entzündet sich, sobald die Auto-Entzündungstemperatur (Aktivierungsenergie für die Zersetzung) erreicht wurde, unter Wärmefreigabe. Das Ganze kann in Anwesenheit zusätzlicher Zündquellen wie Feuer oder Funken auch bei niedrigeren Temperaturen initialisiert werden [8, 20]. Im Lauf der Pyrolyse kommt es zur Spaltung organischer Ver-

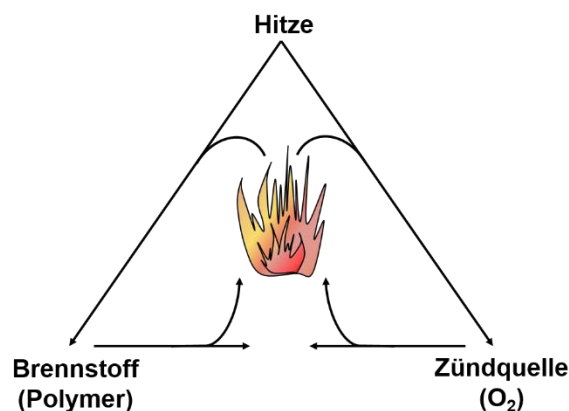


bindungen in radikalische Bruchstücke, woraufhin weitere Radikalkettenreaktionen folgen. Die Radikale reagieren mit der Luft (Sauerstoff) wodurch die Verbrennung weiter entfacht wird, was zu Reaktionen wie in Abb. 2 zu sehen führt. Die höchste Energie liefert dabei Reaktion (3) <sup>[20-21]</sup>.



**Abb. 2: H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Schema.** Radikale die bei der Pyrolyse entstehen <sup>[21]</sup>.

Je nach Art des Brennstoffes, werden zudem nicht brennbare und kohleartige Stoffe gebildet <sup>[20]</sup>. Das Andauern der Zersetzung hängt davon ab, wie viel Hitze freigesetzt wird und wie hoch die thermische Rückkopplung auf das Substrat ist. Ein Schema des sogenannten Brennzyklus, ist in Abb. 3 dargestellt. Die notwendige Energie für den Beginn der Zersetzung von polymeren Materialien hängt von den physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen ab. Bei teilkristallinen Thermoplasten kommt es bei der Zersetzung zur Erweichung, Schmelzen und Tropfen des Polymers. Die Fähigkeit Wärme zu speichern, hängt wiederum von der Wärmespeicherkapazität, der Schmelzenthalpie sowie dem Kristallinitätsindex des Polymers ab. Daher ist die resultierende Temperaturzunahme im Polymer von der Heizrate, den Temperaturunterschieden in Bezug auf die Exothermie der involvierten Reaktionen und der spezifischen Wärme und Wärmeleitfähigkeit der zumeist teilkristallinen Faserpolymere abhängig <sup>[8]</sup>.



**Abb. 3: Der Brennzyklus.** Schematische Darstellung der wichtigen Parameter für die Zersetzung von Polymeren <sup>[8]</sup>.

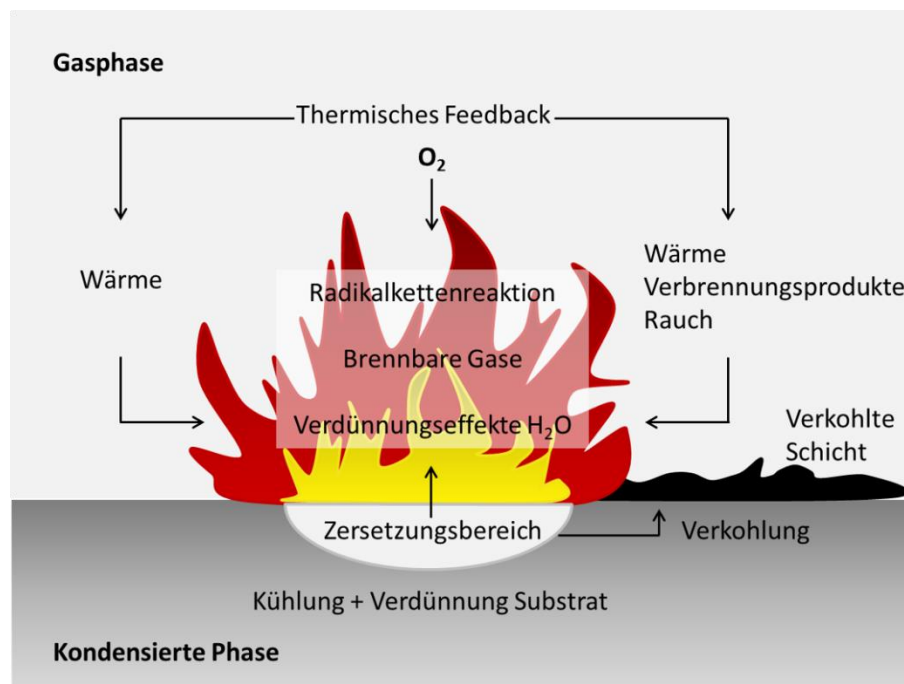
Amorphe Thermoplaste sowie die meisten Duroplaste zeigen, aufgrund des fehlenden Schmelzpunktes, eine direkte Zersetzung bei Zunahme der Temperatur <sup>[8]</sup>.

Die thermische Zersetzung eines Polymers unterliegt endothermen Reaktionen, d.h. für diesen Prozess muss, wie bereits erläutert, Energie zugeführt werden. Die zugeführte Energie muss höher sein, als die Bindungsenergien der schwächsten Bindungen (meist 200-400 kJ/Mol bei C-C Polymeren). Demnach ist die Zersetzung gebunden an die schwächsten Bindungen im Polymer sowie der Anwesenheit bzw. Abwesenheit von Sauerstoff in der Fest- oder Gasphase. Die Zersetzung kann generell als ein Resultat der Kombination von Wärme und Sauerstoff angesehen werden, wobei es eine Unterteilung in oxidierende und nicht-oxidierende Zersetzung gibt <sup>[8, 16]</sup>. Die thermische Zersetzung unter nicht-oxidierenden Bedingungen beginnt mit der Spaltung der Ketten im Polymer (Pyrolyse). Diese Spaltung variiert je nachdem, ob Sauerstoff oder Katalysatorreste vorhanden sind oder Rückstände vorheriger Oxidation und schwache Bindungen entlang der Kette vorliegen. Bei der oxidativen Spaltung reagiert das Polymer mit dem Sauerstoff in der Luft, wobei eine Vielzahl an niedermolekularen Verbindungen, wie Ketone, Alkohole, Carbonsäuren, Aldehyde, etc. entstehen. Dabei bilden sich sehr reaktive Radikalspezies wie  $H^{\bullet}$  und  $OH^{\bullet}$ . Durch Rekombinationen dieser Radikale, kommt es zur Quervernetzung im Polymer. Dennoch stellt die Bindungsspaltung den dominanten Part der Reaktionen dar. Vorangetrieben wird diese von der Abspaltung von H-Atomen, denn die Oxidationsstabilität hängt von der C-H Bindungsenergie ab <sup>[8]</sup>. Durch komplexe Radikalkettenmechanismen werden die Pyrolysegase unter Sauerstoff zu  $H_2O$ , Kohlenoxiden und Wärme oxidiert. Die durch diesen exothermen Prozess frei werdende Energie führt zu einer weiteren Pyrolyse unverbrauchter Feststoffe, wodurch immer mehr brennbare Gase erzeugt werden. Daher wird von einem selbst erhaltenden Verbrennungsvorgang – dem Brennzyklus, gesprochen <sup>[18, 20, 22]</sup>. Auf die genauen Mechanismen wird später noch eingegangen.

## 2.2 Wirkung von Flammenschutzmitteln

Die primäre Aufgabe von FSM ist das Vorbeugen, Minimieren, Eindämmen bzw. Verhindern der Zersetzung von Polymeren <sup>[8, 23]</sup>. Sie agieren dabei, indem sie den selbst erhaltenden Zersetzungskreislauf unterbrechen (Abb. 4). Dadurch wird die Verbrennungsge-

schwindigkeit reduziert oder die Flammen gelöscht und es kommt zu einer geringeren Wärmeentwicklung [24-25]. Dabei können diese auf zwei unterschiedliche Weisen wirken. Kommt es zu kühlenden Effekten, Ausbildung von Schutzschichten oder Verdünnungseffekten, wird von einer physikalischen Wirkung gesprochen. Chemisch wirken die FSM, indem sie in der Gas- oder Kondensationsphase aktiv sind [8, 26]. Meist korrelieren die Flammfestigkeit und die gesteigerte Kohlerückstandsbildung miteinander. D.h. wird mehr Kohle gebildet, nimmt die Brennbarkeit eines Polymers ab [27-28]. Die Verkohlung entsteht durch Verknüpfungsreaktionen, wobei die Freisetzung an brennbaren Pyrolysegasen reduziert wird. Zudem isoliert der Kohlerückstand das Polymer von der Hitze der Flamme und die Barrierschicht verhindert die Freisetzung gebildeter Gase sowie das Vordringen von Sauerstoff zum Polymer [28-30].



**Abb. 4: Eingriff von Flamschutzmitteln in den Zersetzungsmechanismus**  
(Grafik angelehnt an [17, 31]).

### 2.2.1 Physikalische Wirkung

Einige FSM führen bei der endothermen Zersetzung zu einer Temperaturabnahme durch Wärmeverbrauch. Dieser kühlende Effekt wiederum senkt die Temperaturwerte unterhalb der Polymerzersetzungstemperatur. Fällt die Wärme unterhalb des Grenzwert-

tes zur Erhaltung des Brennzyklus, erlischt die Flamme. Die Verdünnung des Brennstoffs resultiert aus der Freisetzung von Gasen wie  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  oder  $\text{NH}_3$  durch die FSM. Dadurch kommt es zu einer Verdünnung der Brenngase in der Atmosphäre und die Konzentration an Reagenzien sowie die Möglichkeit einer Entflammung werden reduziert [7-8, 20, 23]. Beispiele für solche Additive, mit dieser Wirkungsweise, wären Magnesium- oder Aluminiumhydroxid (ATH). Ihnen ist es möglich zwischen 200-300 °C bereits Wasserdampf freizusetzen [7-8, 23, 32].

Des Weiteren können FSM eine feste Schutzschicht (z.B. Phosphor oder Borverbindungen) oder einen gasförmigen Film auf der Substratoberfläche ausbilden, wo die thermische Zersetzung stattfindet. Auf diese Weise werden brennbare Gase und vor allem auch die fortlaufende Diffusion des Sauerstoffs zu der Substratoberfläche abgehalten. Als Konsequenz wird die Menge an Zersetzungsgasen signifikant reduziert, die Brenngase physikalisch vom Sauerstoff separiert und eine anhaltende Zersetzung des Polymers verhindert [7-8, 23, 33-35].

### 2.2.2 Chemische Wirkung

Die chemische Wirkung tritt sowohl in der Gas- als auch Kondensationsphase auf. In der Gasphase führt die Ausbildung von Radikalen (bei halogenhaltigen FSM z.B.  $\text{Cl}^*$ ,  $\text{Br}^*$ ), zu einem entgegenwirken des Radikal-Mechanismus der Polymerzerersetzung. Die durch FSM gebildeten Radikale, reagieren mit hochreaktiven Spezies wie  $\text{H}^*$  oder  $\text{OH}^*$ , wobei weniger reaktive Verbindungen oder inerte Moleküle entstehen. Dies führt zum Stillstand der exothermen Reaktionen, sowie einer Abkühlung des Systems und Reduktion der brennbaren Gase.

In der Kondensationsphase führen FSM zu einem dazu, dass die Polymerketten einfacher gespalten werden können und es somit zu einem Tropfen des Polymers kommt. Zum anderen führen FSM zur Bildung von kohlehaltigen oder glasartigen Schichten auf der Polymeroberfläche, durch chemische Umwandlungen der zersetzten Polymerketten. Diese Schutzschichten dienen als physikalische Isolierschicht zwischen der Gas- und Kondensationsphase, womit eine Barriere für die Diffusion von Gasen, vor allem Sauerstoff, geschaffen wird [7-8, 20, 23, 32-34].

## 2.3 Arten von Flammschutzmitteln

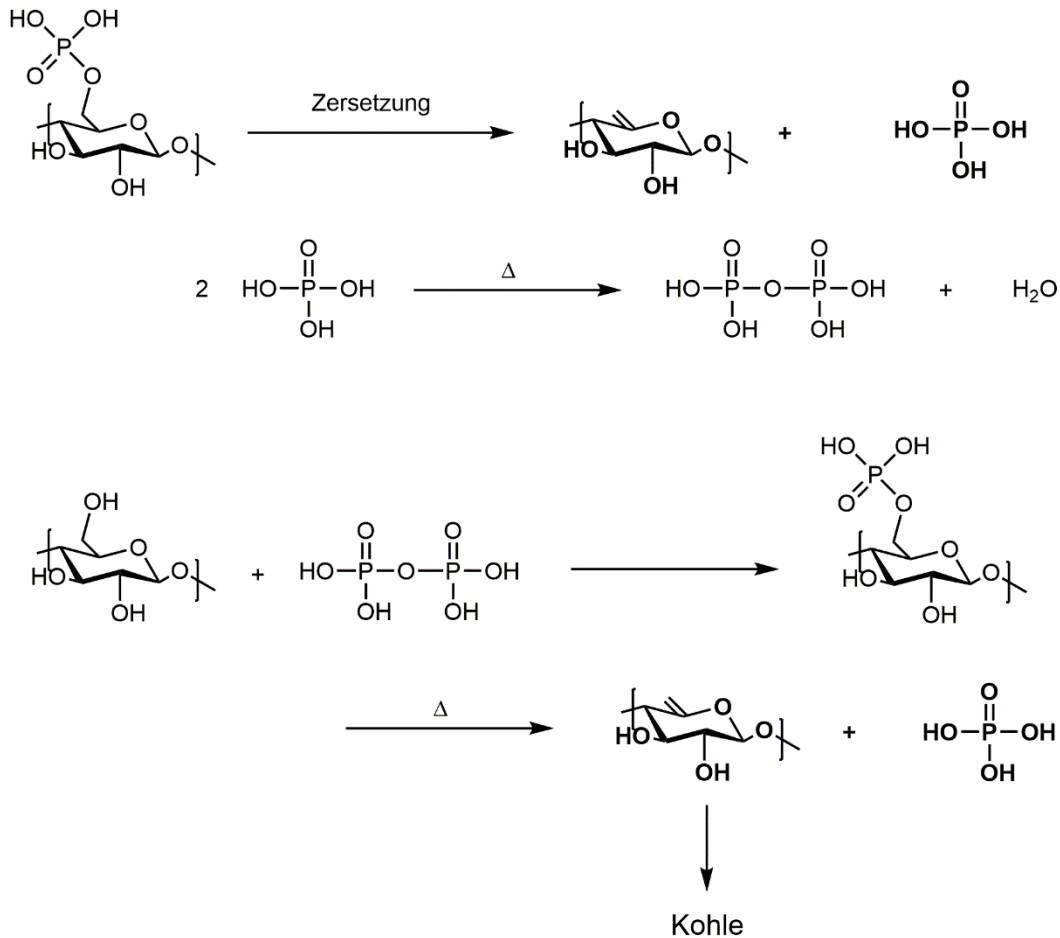
Es gibt eine Vielzahl an verschiedenen Arten von FSM. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf phosphor-, stickstoff-, schwefel-, silizium- und aluminiumbasierten FSM. Prinzipiell wird zwischen Additiven und reaktiven FSM unterschieden. Additive sind in das Polymer integriert und nicht chemisch gebunden, erst bei einer Temperaturerhöhung kommt es zur Reaktion. Die Reaktiv-FSM sind durch die Polymersynthesen oder Modifizierungsreaktionen in der Polymerkette verankert [8].

### 2.3.1 Phosphorbasierte FSM

Sowohl organische als auch anorganische Phosphorverbindungen dienen als FSM. Dabei werden sie in verschiedensten Oxidationsstufen wie 0, +III oder +V eingesetzt. Die Bandbreite reicht von Phosphaten, Phosphonaten, Phosphinaten, Phosphinoxiden bis hin zu rotem Phosphor. Sie können sowohl als Additive zugesetzt oder direkt am Polymer gebunden werden, wobei sie in der Gas- und/oder Kondensationsphase aktiv sind. Die Effizienz in der Kondensationsphase tritt vor allem bei sauerstoffhaltigen Polymeren wie Polyester, Polyamiden und Cellulose auf [8, 23, 36]. Die meisten phosphorhaltigen FSM führen zur Bildung von Phosphorsäure, welche wiederum zu Pyrophosphaten kondensiert und Wasser freisetzt. Dadurch wird die oxidierende Gasphase verdünnt. Zusätzlich unterstützen Phosphorsäure und Polyphosphorsäure die Dehydratisierung, indem sie die Pyrolysetemperatur reduzieren. Die Dehydratisierung wird durch die Säuren katalysiert [37-38]. Dadurch wird der Pyrolysepfad über die Dehydratisierung bevorzugt, was zur Verkohlung und zur Bildung von C=C Bindung führt. Bei hohen Temperaturen kommt es zu vernetzten oder carbonisierten Strukturen. Ein Schema für den Zersetzungsmechanismus von Cellulosephosphat ist in Abb. 5 dargestellt [8, 23, 39-40]. Bei Temperaturen von 200 °C, dem Bereich des ersten Masseverlusts, wird Phosphat in Form einer  $\beta$ -Eliminierung von der Cellulose abgespalten. Steigt die Temperatur weiter, erfolgt eine erneute Veresterung der Cellulose mit der gebildeten Phosphorsäure [41-42].

Bei hohen Temperaturen wird Metaphosphorsäure (OPOOH) und die resultierenden Polymere  $(\text{PO}_3\text{H})_n$  gebildet. Phosphatanionen sind am „charring“ involviert, wobei die carbonisierte Schicht das Polymer vor den Flammen schützt und isoliert. Des Weiteren werden die Freisetzung von weiteren Brenngasen und die Bildung freier Radikale unter-

bunden. Die fortlaufende Diffusion von Sauerstoff zum Polymer wird erschwert, was die Zersetzung verlangsamt. Zudem erfolgt eine Abschirmung des Polymers von der Hitze [8, 23].



**Abb. 5: Schema zum Zersetzungsmechanismus von Cellulosephosphat.** Über die Bildung von Phosphorsäure und Polyphosphorsäure kommt es zur Ausbildung von C=C Bindungen und letztendlich zum Kohlerückstand [43].

Eine weitere Möglichkeit der phosphorbasierten FSM besteht darin, in die Gasphase freigesetzt zu werden und dort Radikale zu bilden ( $\text{PO}_2^\bullet$ ,  $\text{PO}^\bullet$  und  $\text{HPO}^\bullet$ ), um dort als Radikalfänger von z.B.  $\text{H}^\bullet$  oder  $\text{OH}^\bullet$  fungieren zu können. Diese Fähigkeit macht die FMS sehr effektiv, dabei sind die phosphorbasierten FSM fünfmal effektiver als brom- und zehnmals effektiver als chlorhaltige FSM [8, 23, 44]. Als konzentrierteste Phosphorverbindung gilt der rote Phosphor. Er kann sowohl in der Gasphase als auch in der Kondensationsphase wirken [45] und ist zudem bereits in sehr geringen Mengen ein sehr ef-

fektives FSM (z.B. < 10%). Es überwiegt die Meinung, dass roter Phosphor durch Sauerstoff- und/oder Stickstoff in den Polymeren primär durch thermische Oxidation zu Phosphorsäure oder Phosphorsäureanhydrid reagiert und folglich durch Temperaturerhöhung Polyphosphorsäure entsteht. Es folgt die Katalyse der Dehydratisierung des Polymers und der Endketten, resultierend in der Bildung von Kohle [8, 23, 46]. Demnach ist roter Phosphor bei hohen Temperaturen effektiver in sauerstoff- und/oder stickstoffhaltigen Polymeren [2].

Die Wirkung von rotem Phosphor besteht auch bei nicht-oxydischen Polymeren wie z.B. PE. Der rote Phosphor depolymerisiert dabei zu weißem Phosphor ( $P_4$ ). Bei höheren Temperaturen verflüchtigt sich dieser um in der Gasphase als Radikalfänger zu wirken oder aber er gelangt vom Innern des Polymers an die Polymeroberfläche, um dort oxidiert zu werden. Bei Kontakt von  $P_2O_5$  mit  $H_2O$  wird Phosphorsäure gebildet. Dies wiederum führt zum Verkohlen der Polymeroberfläche, wodurch geringere Mengen an Brenngasen und eine Abschirmung des Sauerstoffs vom Polymer entstehen [8, 23]. Nachteil des roten Phosphors ist die Freisetzung des giftigen Phosphins ( $PH_3$ ). Dies geschieht bei Reaktionen mit Feuchtigkeit aufgrund seiner geringen thermischen Stabilität. Dem kann durch die Einkapselung von rotem Phosphor oder der Reaktion des Phosphins mit Metallsalzen ( $AgNO_3$ ,  $CuO$ ,  $MoS_2$ ) bei hohen Temperaturen entgegen gewirkt werden [8, 23, 47].

### 2.3.2 Stickstoffbasierte FSM

Stickstoffbasierte FSM stellen eine umweltfreundliche und ungiftige Alternative zu halogenhaltigen Verbindungen dar [48]. Eine häufig für den Flammenschutz verwendete Verbindung ist Melamin. Es ist thermisch sehr stabil und schmilzt erst ab Temperaturen > 345 °C. Der hohe Anteil an Stickstoff (67%) ist zudem interessant für den Flammenschutz [8, 49]. Melamin wird dabei in verschiedenster Form eingesetzt z.B. als Melamincyanurat in Nylon [50], Melamin-Phosphat in Polyolefinen, Melamin und Melamin-Phosphat oder Dicyandiamide (Cyanguanidin) in Intumeszenzfarben, Guanidiniumphosphat für Textilien oder Holz [51-52] sowie Guanidinium-Sulfamat für Tapeten (Abb. 6) [53]. Die größten Vorteile der Verbindungen liegen darin, dass es sich um Feststoffe mit geringer Toxizität handelt, im Brandfall kein Dioxin oder Halogensäuren sowie wenig Rauch freigesetzt

werden. Ihre Wirksamkeit liegt zwischen der von Halogenen und ATH oder Magnesiumhydroxid [48, 53]. Metallsalze von Dialkylphosphonsäure oder auch Calciumhypophosphit zeigen synergistische Effekte mit phosphor- und stickstoffhaltigen Verbindungen, wie z.B. Melaminsalzen [2].

Da der flammhemmende Effekt von stickstoffbasierten Flammenschutzmitteln limitiert ist, wird häufig eine Kombination mit phosphorbasierten FSM herangezogen um die Effektivität durch den Synergismus zu steigern. Denn der alleinige Einsatz von stickstoffbasierten FSM zur Ausbildung eines ausreichenden Oberflächenschutzes steht weiterhin zur Diskussion [54]. Wie sich in dieser Arbeit herausstellte, kann grundsätzlich nicht von einer synergistischen Wirkung zwischen Stickstoff und Phosphor ausgegangen werden.

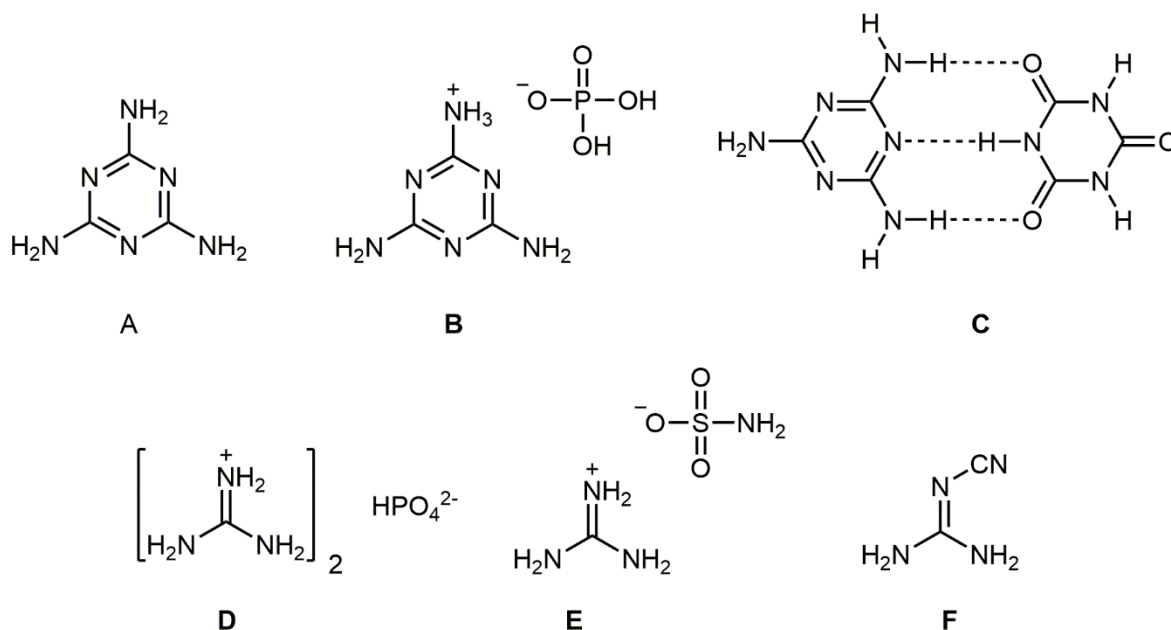


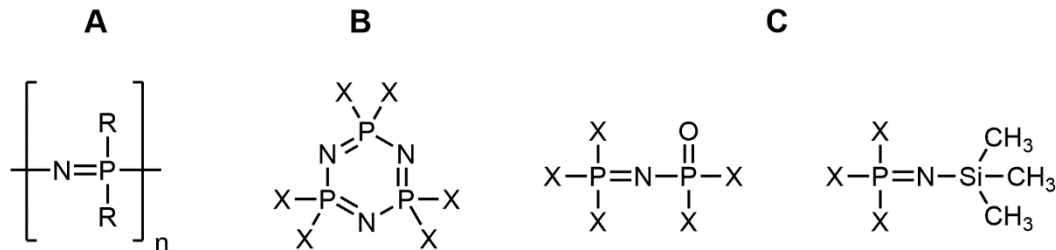
Abb. 6: N-basierte FSM: (A) Melamin, (B) Melamin-Phosphat, (C) Melamincyanurat, (D) Guanidiniumphosphat, (E) Guanidinium-Sulfamat und (F) Dicyanodiamid.

### 2.3.3 P/N-basierte FSM

Wichtige Vertreter dieser FSM Klasse sind die sogenannten Phosphazene. Sie entstehen durch die Aminolyse von Phosphor-(V)-Halogeniden und besitzen dabei die charakteristische Wiederholungseinheit  $R_2P=N$  [55]. Phosphazene sind dabei in diversen Strukturen vertreten, welche aus monomeren Strukturen wie z.B. Phosphiniminen oder Phos-



phoraniminen erhalten werden <sup>[56]</sup>. Die Bandbreite reicht von hochmolekularen Polymeren bis hin zu niedermolekularen Oligomeren. Einige Beispiele sind in Abb. 7 dargestellt <sup>[57-58]</sup>. Sie werden als FSM in Form von Additiven eingesetzt oder sind inhärent flammhemmend <sup>[59]</sup>.



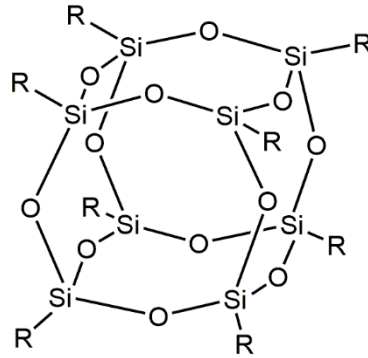
**Abb. 7: Grundstrukturen von (A) linearen Poly(organophosphazenen), (B) Cyclischen Phosphazene-Oligomeren und (C) linearen Phosphazene-Oligomeren <sup>[57-58]</sup>.**

Cyclophosphazene können verschiedenste Reaktionen eingehen, was wiederum die Herstellung zahlreicher flammhemmender Materialien ermöglicht. Zudem besitzen sie einen thermostabilisierenden Effekt. Thermogravimetrische Untersuchungen belegten, dass ihre Wirkungsweise primär in der Gasphase liegt <sup>[56]</sup>. Lineare Polyphosphazene sind anorganische-organische Hybridpolymere in welchem sich der anorganische Anteil im Polymerbackbone oder in der organischen Seitenkette befindet <sup>[58, 60]</sup>. Durch die sich wiederholende Einheit  $-P=N-$  entstehen hochmolekulare Moleküle mit linearen Ketten, verzweigten, vernetzten oder dendritischen Strukturen. Die Reaktion wird durch eine ringöffnende Polymerisation von Hexachlorocyclotriphosphazenen und eine sich anschließende Substitutionsreaktion mit verschiedenen Nucleophilen, induziert. Daneben bilden sich Homopolymere oder Copolymere mit anderen Monomeren oder Polymerblends. Der in der Polymerkette vorhandene Phosphor macht das Polymer flammhemmend, zeigt eine hohe thermische Stabilität, führt zu hohen LOI-Werten und einer geringen Rauchentwicklung. Funktionelle Gruppen wie Alkyle, Aryle, Hydroxyde, Amine, Sulfonsäuren, usw. steigern die Einsatzmöglichkeiten der Phosphazene enorm <sup>[58]</sup>.

### 2.3.4 Siliziumbasierte FSM

Silikone besitzen eine geringe Wärmeabgaberate (HRR), setzen wenig CO frei und sind unempfindlich gegenüber externem Wärmefluss. Außerdem verfügen sie über eine geringe Brennrate ohne beim Verbrennen zu Tropfen, dabei entsteht ohne weitere Additive kein toxischer Rauch. Aufgrund dieser Eigenschaften stellten sich Silikone als geeignete FSM heraus. Polydimethylsiloxan (PDMS) findet primäre Anwendung bei Kabeln und elektrischen Leitungen im höheren Temperaturbereich. Anders als bei organischen Polymeren zersetzen sich Silikone bei hoher Temperatur durch Oxidation der z.B. Methylgruppen unter der Freisetzung von CO<sub>2</sub> und CO zu anorganischen Silikaten [61-62]. Dieser abschirmende Effekt stellt das Grundgerüst für die Entwicklung siliziumbasierter FSM dar. Denn durch diese isolierende Schutzschicht werden die freigesetzten Zersetzungsprodukte aufgehalten. Dadurch gelangen weniger Gase in die Gasphase um den Brand weiter zu entfachen, es entsteht eine geringere thermische Rückkopplung zur Polymeroberfläche, zudem gelangt durch die Silikatschicht weniger des Wärmestroms an die Oberfläche [62]. Es wurde gezeigt, dass die Silikat-Ascheschicht die Effizienz der Diffusionsbarriere der Brenngase in die Brennzone und den Zugang von Sauerstoff zum nicht verbrannten Substrat steuert [62-63].

Die polyedrischen oligomeren Silsesquioxane (POSS) stellen eine weitere Möglichkeit dar Silizium an das Polymer zu binden und für einen flammhemmenden Effekt zu sorgen. Es handelt sich um dreidimensionale oligomere Organosilikonverbindungen mit der generellen Struktur (RSiO<sub>1.5</sub>)<sub>n</sub> (Abb. 8) mit n als gerade Zahl und R als Wasserstoffatom oder variable organische funktionelle Gruppe (häufig Alkyl, Alkenyl, Halogen, Vinyl, Phenyl, Epoxid) [17, 58, 64-66]. POSS bestehen aus einem anorganischen Kern (Silizium und Sauerstoff), umgeben von organischen polaren oder unpolaren Bestandteilen. Hergestellt werden sie durch die Hydrolyse von Organotrichlorsilanen [67-69]. Die POSS Moleküle können sowohl mit reaktiven als auch unreaktiven funktionellen Gruppen modifiziert werden, wodurch ein leichtes Einbringen in das Polymer möglich wird. Dadurch können die Entflammbarkeit oder die thermischen und mechanischen Eigenschaften der Polymere verbessert werden [70]. POSS stellt einen guten Präkursor dar, welcher bei hohen Temperaturen thermisch stabile keramische Materialien ausbildet [8, 71].



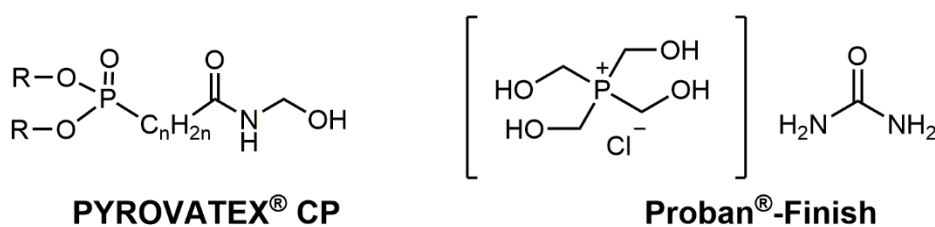
**Abb. 8: Struktur eines polyedrischen oligomeren Silsesquioxanes (POSS) [65].**

Eine weitere aktuelle und häufig verwendete Methode zur Generierung umweltfreundlicher, siliziumbasierter Schichten auf Polymeren für den Flammenschutz ist die Sol/Gel-Technik [54, 72-89]. Der Prozess wird üblicherweise dazu verwendet, polymere Netzwerke von Hybriden aus organischen und anorganischen Verbindungen zu generieren [54, 90]. Die Sol/Gel-Technik ist auch für andere Anwendungen von Interesse. So werden Eigenschaften wie Hydrophobizität, Antistatik, antimikrobielles Verhalten oder UV-Schutz erhalten [72, 74, 91-94]. Detaillierte Informationen zum Sol/Gel-Prozess folgen zu einem späteren Zeitpunkt.

### 2.3.5 Kommerzielle FSM

In den letzten Jahrzehnten wurde eine Vielzahl an FSM auf den Markt gebracht [4, 95-96]. Viele basieren auf einem P/N-Synergismus. Die effektivsten FSM sind diejenigen, welche reaktiv an die Cellulose angebunden werden und in der Kondensationsphase wirken [97-98]. Unter anderem bietet Huntsman mit Pyrovatex® [99-100] und Derivaten eine entsprechende Bandbreite an Systemen für die Modifizierung von Baumwolle an, deren Wirksamkeit bereits in vielen Arbeiten untersucht und bestätigt wurde [101-106]. Das System basiert auf Dialkylphosphonocarbonsäureamiden (siehe Abb. 9). Allerdings handelt es sich um kein formaldehydfreies System (< 75 ppm) [99]. Mit den strengeren Auflagen der REACH-Verordnung sind solche Werte in Zukunft nicht mehr zulässig. Rhodia bietet mit dem Proban®-Finish [4, 107] ein effektives System, das primär in der Kondensationsphase aber teilweise auch in der Gasphase aktiv ist [108]. Allerdings wird das FSM aus dem giftigen Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid hergestellt. Das 2-stufige Sys-

tem Pekoflam® ECO und SYN wurde von Clariant (Archroma) auf den Markt gebracht [109]. Pekoflam® ECO beinhaltet die Phosphorkomponente (Phosphorige Säure) und Pekoflam® SYN die Stickstoffkomponente. Die zweite Stufe ist allerdings noch nicht ausgereift. Bezüglich der Haptik der modifizierten Proben und der flammhemmenden Eigenschaften bestehen noch Defizite. Es wird deutlich, dass der Bedarf an neuen FSM, trotz vieler auf dem Markt zur Verfügung stehender Systeme, bei weitem noch die ausgeschöpft ist.



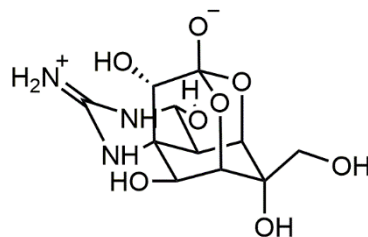
**Abb. 9: Allgemeine Struktur von PYROVATEX® CP [99-100] sowie die Ausgangsverbindungen des Proban®-Finishes [4, 107].**

### 2.3.6 Weitere Anwendungen von FSM

FSM finden neben dem Brandschutz auch in weiteren Bereichen Einsatz. Durch die katalysierenden Eigenschaften von Schwefelverbindungen (z.B. in schwefelhaltigen ILs) können diese in die Pyrolyse von Cellulose eingreifen und zu einer größeren Mengen an Levoglucosenon führen [110]. Diese Eigenschaft ist neben dem Flammschutz auch für andere Anwendungen nützlich. Levoglucosenon stellt einen wichtigen chiralen Synthon dar, welcher für die Synthese diverser natürlicher und synthetischer Verbindungen eingesetzt wird. Ein nennenswertes Beispiel ist die Synthese von optisch aktivem (-)-Tetrodotoxin, das Nervengift eines Kugelfisches. Dabei ist die Substanz nicht aufgrund seiner Toxizität von Interesse, sondern durch seine neuartige und komplexe Molekülstruktur (Abb. 10) [111-112].

FSM werden auch bei der Carbonisierung eingesetzt. Sie führen dazu, dass die Pyrolyse bei niedrigeren Temperaturen beginnt und höhere Restmassen mit höherer C-Ausbeute erhalten werden [113-114]. Meist werden dazu phosphor- und schwefelbasierte

Verbindungen verwendet. FSM führen zwar zu einer Reduktion der Pyrolysegase und der Pyrolysegeschwindigkeit, allerdings wird beim Carbonisierungsprozess die Temperatur stetig erhöht und dadurch der Pyrolysezyklus am Laufen gehalten. Für hohe C-Ausbeuten (Kohlerückstand) muss das  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Verhältnis reduziert <sup>[39]</sup> und zum Schutz vor weiterer Oxidation und Freisetzung der Pyrolysegase eine Barrierschicht auf der Faser gebildet werden (siehe dazu auch 2.2). Systeme, die solche Schichten nicht ausbilden können, wie z.B. Systeme welche ausschließlich auf Schwefelsäure basieren, eignen sich weniger für die Carbonisierung. Zudem sollte berücksichtigt werden, dass z.B. Phosphorsäureester oder Phosphonate genügend Zeit benötigen, um bei Eintritt der Pyrolyse quantitativ Phosphorsäure freizusetzen, um auch bei höheren Temperaturen zu einer ausreichenden Schutzschicht aus Pyrophosphaten beitragen zu können (siehe dazu 3.2). Die Wirkungsweisen und Effizienz der FSM dürfen daher nicht 1:1 auf die Carbonisierung übertragen werden.



**Abb. 10: Struktur von (-)-Tetrodotoxin <sup>[111]</sup>.**

### 3 Pyrolysemechanismen der Cellulose

#### 3.1 Pfade der Pyrolyse

Die Pyrolyse der Cellulose bzw. Baumwolle stellt eine komplexe Aneinanderreihung von Mechanismen dar, welche wiederum auch parallel zueinander ablaufen. Eine Übersicht der ablaufenden Reaktionen ist in Abb. 11 vereinfacht und in Abb. 12 detaillierter dargestellt. Zunächst sollte aber verdeutlicht werden, dass nicht die Baumwolle an sich brennt, sondern der Zersetzungsmechanismus in der Gasphase stattfindet. Durch Abbau und Freisetzung von flüchtigen Gasen aus der Festphase entsteht mit der Zeit ein brennbares Gemisch, welches wiederum entzündet werden kann. Die freigesetzte Energie führt zu einer weiteren Zersetzung, der Pyrolyse des Gewebes <sup>[41]</sup>.

Eine Einteilung der Pyrolyse erfolgt in zwei Temperaturbereiche. Bei Temperaturen < 300 °C kommt es über die „Aktive Cellulose“ zunächst zu einer Reduktion des Molekulargewichtes, Freisetzung von H<sub>2</sub>O, CO und CO<sub>2</sub> sowie zur Bildung von Kohle („Char“). Werden Temperaturen zwischen 300-500 °C erreicht, tritt eine schnelle Zersetzung bzw. Depolymerisation zu Anhydroglukoseeinheiten und Levoglucosan (1,6-anhydro-β-glukopyranose), welche durch weitere Reaktionen zu einem teerigen Rückstand führen, ein. Schreitet die Zersetzung bei noch höheren Temperaturen voran, kommt es zur Spaltung, Dehydratisierung, Disproportionierungs- und Decarboxylierungsreaktionen der Anhydroglukoseeinheiten, was wiederum in der Bildung von niedermolekularen flüchtigen Verbindung resultiert <sup>[40, 97, 102, 115-118]</sup>. Nachfolgend wird genauer auf die einzelnen Pyrolysepfade eingegangen.

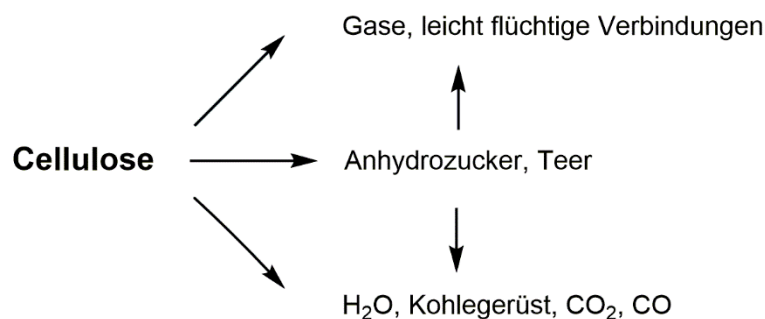


Abb. 11: Konkurrierende Pyrolysepfade bei der Zersetzung von Cellulose <sup>[115, 119-120]</sup>.

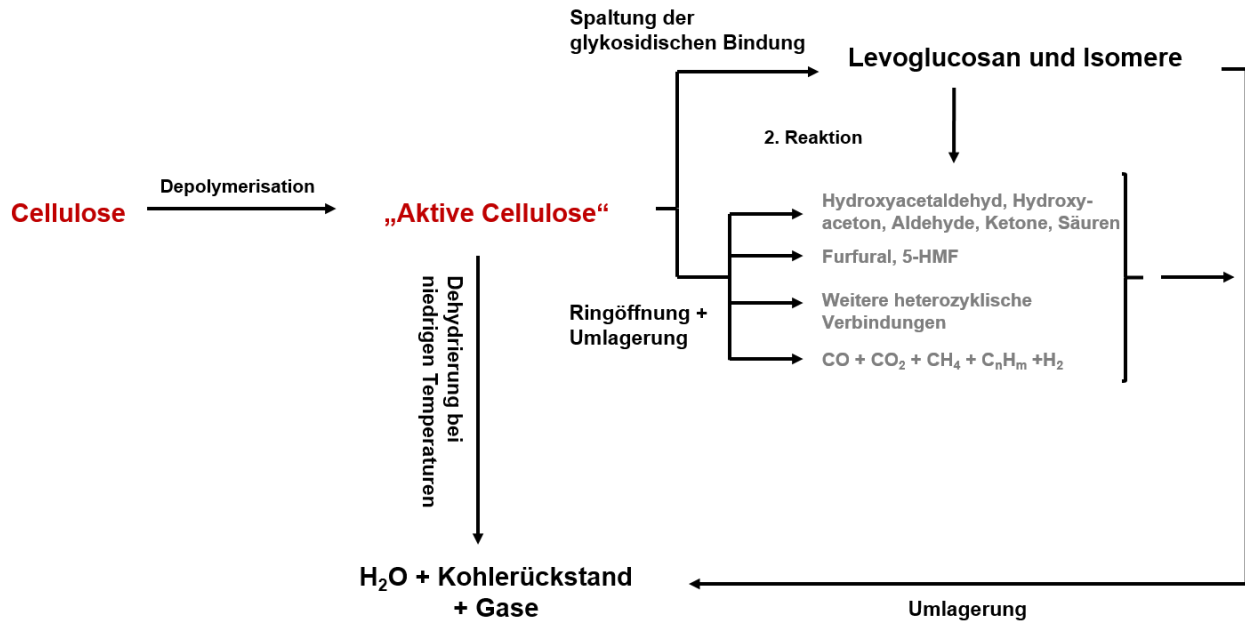


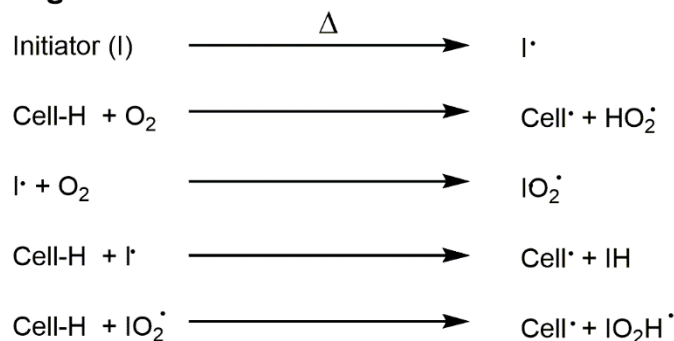
Abb. 12: Schema des Broido-Shafizadeh Mechanismus der Pyrolyse von Cellulose <sup>[116, 121]</sup>. Die Komplexität der Pyrolyse wird hier veranschaulicht.

### 3.1.1 Reaktionen bei niedrigen Temperaturen (< 300 °C)

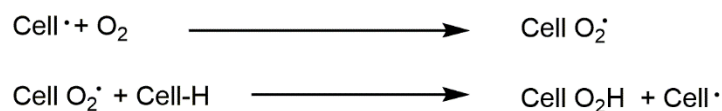
Cellulose verhält sich gegenüber moderaten Temperaturen über einen kurzen Zeitraum sehr stabil. Nichtsdestotrotz tritt eine thermische Zersetzung und Verschlechterung der physikalischen Eigenschaften ein, sobald die Temperatur erhöht wird und sich die Cellulose diesen Bedingungen über einen längeren Zeitraum aussetzen muss <sup>[120]</sup>. Wie bereits erwähnt, kommt es im Bereich von  $T < 300 \text{ °C}$  zu einem Masseverlust bzw. zu einer Reduktion des Polymerisationsgrades der Cellulose, bedingt durch Spaltungsreaktionen, Freisetzung von  $H_2O$ , Auftreten von freien Radikalen, Bildung von Carboxyl-, Carbonyl- und Hydroperoxidgruppen, Freisetzung von  $CO$  und  $CO_2$  sowie der finalen Entstehung von Kohle <sup>[115, 122]</sup>. Die Bildung von Hydroperoxidgruppen tritt vor allem bei der Pyrolyse unter Luftatmosphäre auf <sup>[122]</sup>. Es wird vermutet, dass die Zersetzung von Cellulose einem Mechanismus über die Bildung von freien Radikalen unterliegt, Shafizadeh und seiner Forschungsgruppe war es aber nicht möglich, diese Radikale zu beobachten, jedoch war es ihnen möglich die Entstehung von Hydroperoxiden beim Erhitzen von Cellulose in Luft zu analysieren <sup>[115, 122]</sup>. Die Hydroperoxide werden ähnlich wie beim Mechanismus der freien Radikale gebildet und zersetzt. Kinetik-Messungen bei  $170 \text{ °C}$

zeigten einen konstanten Anstieg der Hydroperoxid-Konzentration bis zu einem gleichbleibenden Niveau. Der Zerfall wiederum erfolgt in einer Kinetik erster Ordnung unter Stickstoffatmosphäre. Beim Vergleich der Reaktionsraten für die Bildung als auch den Zerfall wurde ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Hydroperoxid-Bildung und der Bindungsspaltung erkannt. Anhand dieser Aussagen und durch Erkenntnisse bei der Bestrahlung von Kohlenhydraten wurde ein 3-stufiger Pyrolysemechanismus bei niedrigen Temperaturen angenommen (siehe Abb. 13). Die Initiierung führt dabei zur Entstehung der Radikale, unterstützt durch die Anwesenheit von Sauerstoff oder anorganischen Verunreinigungen. In Folge kommt es zu Radikalkettenreaktionen und somit Fortsetzung des Zersetzungsmechanismus der Cellulose. Dabei treten Bindungsspaltungen, Oxidationen und Zersetzungen der Moleküle ein, welche in der Bildung von H<sub>2</sub>O, CO und CO<sub>2</sub> sowie Kohlerückständen resultieren [115].

### Initiierung



### Übertragung



### Produktbildung

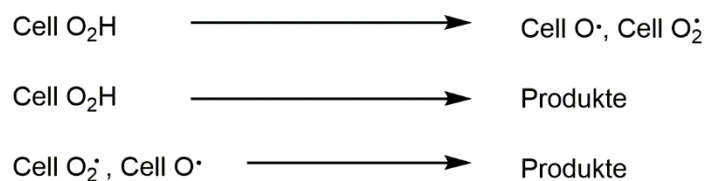


Abb. 13: Thermisch induzierte Autoxidation von Cellulose unter Luftatmosphäre [115].



### 3.1.2 Reaktionen bei hohen Temperaturen (> 300 °C)

Werden Temperaturwerte über 300 °C erreicht, folgt die Zersetzung der Cellulose einem zweiten Pyrolysepfad. Dieser beinhaltet die Spaltung glykosidischer Bindungen. Hierbei werden Levoglucosan, weitere Anhydroglukose-Verbindungen, willkürlich verknüpfte Oligosaccharide sowie Glukose-Zersetzungsprodukte gebildet [123]. Die Pyrolyse der Cellulose beginnt mit der Spaltung der glykosidischen Verbindung und der Kondensation einer Zuckereinheit, welche durch weiteres Erhitzen einer weiteren Zersetzung unterliegt [115]. Es wurde zudem gezeigt, dass es sich bei der Reaktion um einen heterolytischen Mechanismus handelt, da sie durch die Elektronendichte der Substituenten am Aglycon beeinflusst wird [119, 124]. Glukoside mit besseren Abgangsgruppen zersetzen sich bei niedrigeren Temperaturen [124]. Diese Erkenntnis schließt einen homolytischen Prozess aus, obwohl die weiteren Zersetzungen sowie die Verkohlung der Zuckereinheiten radikalische Prozesse beinhalten. Zudem ist es ein Indiz dafür, dass die Thermolyse empfindlich auf Säuren und alkalische Reagenzien reagiert [115]. Weitere Versuche von Shafizadeh zeigten, dass Glukoside mit verschiedenen Substituenten, wie z.B. Aminogruppen, zusätzlich zum induktiven Effekt der glykosidischen Bindung, die Zugänglichkeit und Reaktivität der Transglykosylierungsseite verändern. Dabei sind die acetylierten Verbindungen stabiler als diese mit freien Hydroxylgruppen [115, 124]. Als maßgebender exothermer Prozess bei der Zersetzung der Cellulose gilt die Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub>. Bei der Zersetzung wird Levoglucosan in der Gasphase vollständig oxidiert, was in einer erhöhten Wärmeproduktion resultiert und somit aktiv den Verbrennungsvorgang sowohl durch die Freisetzung von Gasen als auch durch die Wärmeabgabe aufrechterhält [39].

### 3.2 Einfluss der Cellulosestruktur auf die thermische Zersetzung

Die Struktur der Cellulose hat einen immensen Einfluss auf die Wirkungsweise von Flammschutzmitteln bei der Pyrolyse. Das lineare Homopolymer besteht aus D-Glukopyranose-Einheiten (Anhydroglukose-Einheiten) die über  $\beta$ -1,4-glykosidische Bindungen miteinander verknüpft sind [125]. Die parallelen, linearen Kettenstrukturen der Cellulose sind durch inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken stabilisiert. Von Natur aus weist die Cellulose kristalline Regionen, mit inter- und intramolekularen Wasser-

stoffbrücken, auf. Zudem besitzt sie amorphe Strukturen von höherer Energie [126-127]. Die kristallinen und amorphen Bereiche der Cellulose unterscheiden sich bei der Pyrolyse. Studien zur Pyrolyse zeigten, dass bis zu einer Temperatur unterhalb von 250 °C der DP stetig abnimmt und schließlich bei einem Wert von 200 konstant bleibt. Entsprechende Werte weisen die Mikrokristallite der Cellulose auf, woraus sich schließen ließ, dass die thermische Zersetzung zuerst im amorphen, weniger geordneten Bereich der Cellulose beginnt [41, 128]. Auch Basch et al. kamen zu dem Erkenntnis, dass der Anteil an amorphen Strukturen der Cellulose maßgebend für die Pyrolyse ist, zumal die Aktivierungsenergie für die Pyrolyse dieser Strukturen mit 30 kcal/Mol nur halb so hoch ist, wie für die Pyrolyse kristalliner Bereiche [129].

Die Orientierung und Vernetzungen beeinflussen die Pyrolyse ebenso wie die Kristallinität. So zeigten Basch et al., dass die Kettenspaltung durch Bruch der glykosidischen Bindungen (1,4- Verknüpfungen) der Geschwindigkeit bestimmende Schritt der Pyrolyse darstellt. Der DP bestimmt daher über die Pyrolysegeschwindigkeit [41, 129]. Rodrig et al. stellten bei einer durch Formaldehyd vernetzten Cellulose fest, dass durch geringer vernetzte Cellulose eine deutlich einfachere Spaltung der Wasserstoffbrückenbindungen eintritt, als bei höher vernetzter Cellulose. Aufgrund der vielen Verknüpfungsstellen tritt eine Stabilisierung ein und der Verlust an Wasserstoffbrücken wird unterdrückt. Folglich reduziert sich die Pyrolysegeschwindigkeit immens im Vergleich zur weniger verknüpften Cellulose [41, 130]. In diesem Zusammenhang zeigten Rodrig und Mitarbeiter auch, dass sich regenerierte Cellulose im Vergleich zur nativen Cellulose mit einer höheren Pyrolysegeschwindigkeit zersetzt. In Bezug auf die Wirkung von Flammenschutzmitteln wirken sich diese bisher aufgezeigten Einflüsse der Cellulosestruktur auch aus. Studien von Basch und Lewin, über die Unterschiede von schwefel- und phosphorhaltigen FSM in Abhängigkeit der Strukturen der Cellulose, verdeutlichten dies [131]. So zeigten die schwefelbasierten FSM sowohl bei höherkristalliner Baumwolle als auch bei der weniger kristallinen Regeneratcellulose vergleichbare Ergebnisse. Die phosphorbasierten FSM erwiesen sich bei der Baumwolle allerdings als wirksamer im Vergleich zu den Regeneratfasern. Sie führten dies auf die Unterschiede in der Stabilität der intermediär gebildeten Säureester zurück. Phosphorsäureester weisen eine höhere thermische Stabilität auf, wodurch die Freisetzung der wirksamen Phosphorsäure erst bei höherer Tempera-

tur ermöglicht wird. Die wenig kristalline und dadurch thermisch empfindlichere Regeneratcellulose zersetzt sich schon bei niedrigeren Temperaturen. Daher ist der Anteil an bereits freigesetzter Phosphorsäure noch sehr gering, demzufolge steht nur ein geringer Anteil an Phosphorsäure für die Bildung von Polyphosphorsäuren zur Verfügung. Folglich entsteht auch ein geringerer flammhemmender Effekt im Vergleich zur nativen, höher kristallinen und thermisch stabileren Baumwolle. Durch ihre Stabilität können die Phosphorsäureester quantitativ zu Phosphorsäure gespalten werden und den flammhemmenden Effekt der gebildeten Phosphorsäure vollständig nutzen. Im Gegensatz dazu sind Schwefelsäureester weniger temperaturstabil und werden daher bereits bei geringeren Temperaturen abgespalten. Daher wurde in diesem Fall kein merklicher Unterschied zwischen den beiden Strukturtypen festgestellt <sup>[41, 131]</sup>.

#### **4 Der Sol/Gel-Prozess**

Um den Sol/Gel-Prozess genau zu verstehen, bedarf es zunächst der Auseinandersetzung mit einigen Begrifflichkeiten. Ein Kolloid ist eine Suspension, in welcher die dispergierten Teilchen so klein sind (1-1000 nm), dass Gravitationskräfte vernachlässigbar sind. Wechselwirkungen zwischen den Teilchen resultieren aufgrund ihres geringen Abstandes, durch Van-der-Waals-Kräfte oder Oberflächenladungen. Ihre Trägheit ist dabei groß genug, dass eine Brown'sche Molekularbewegung durch Kollision der Teilchen entsteht. Das Sol ist eine kolloidale Suspension, bestehend aus Feststoffpartikeln in einer Flüssigkeit <sup>[132]</sup>. Ihre Wechselwirkungen sind dabei sehr gering, sodass es zu einer Stabilisierung der Teilchen kommt. Würde keine Stabilisierung bestehen, würde es aufgrund der großen Oberflächen der Partikel zu einer Agglomeration dieser führen. Die Partikelgrößen liegen in einem Bereich von 70-100 nm, in welchem die Rayleigh-Streuung noch keine Rolle spielt, was bedeutet, dass bei Solen nanopartikuläre Dispersionen vorliegen. Gele sind in vielen Bereichen wie der Kosmetik, in Lebensmitteln, der Medizin aber auch der Natur zu finden. Sie weisen eine sehr geringe mechanische Stabilität auf und liegen dabei mindestens 2-phasig vor. Die Festphase bildet dabei das weitmaschige Netzwerk, welches wiederum mit einer Flüssigkeit oder einem Gas gefüllt ist. Je nach Porenfüllung wird unter Hydrogelen (wässrige Phase), Alkogelen (alkoholi-

sche Phase) und Xerogelen (gasförmige Phase) differenziert. Das Netzwerk kann dabei aus einem organischen Polymer (Organogel) oder aus einem anorganischen Netzwerk bestehen <sup>[133]</sup>.

Die primär für den Sol/Gel-Prozess verwendeten Präkursoren sind Metallalkoxide. Sie gehören zur Familie der metallorganischen Verbindungen, bei denen der organische Ligand am Metall- bzw. Halbmetallatom gebunden ist. Obwohl Metallalkoxide mit ihrer Metall-Sauerstoff-Kohlenstoff Verknüpfung eigentlich nicht zu den organometallischen Verbindungen (Metall-Kohlenstoff-Verbindung), gezählt werden dürfen, wird diese Einordnung in der Literatur oft vorgenommen. Ein wichtiger Vertreter der Metallalkoxide ist Tetraethylorthosilikat (TEOS). Metallalkoxide unterliegen einer raschen Hydrolyse bei Anwesenheit von Wasser (Abb. 14, Gl. (1) und (2)). Dabei kann es zu einer partiellen als auch zu einer kompletten Hydrolyse kommen. Tritt keine vollständige Hydrolyse ein, kommt es zu Kondensationsreaktionen wie in Gl. (3) und (4) (Abb. 14) zu sehen ist <sup>[132]</sup>.

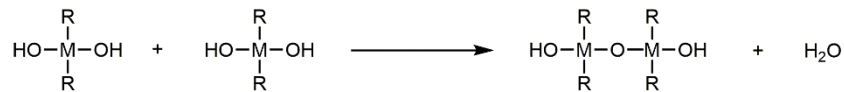


**Abb. 14: Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen des Sol/Gel-Prozesses.** R=Alkylrest, \*OR=Alkoxy, ROH= Alkohol <sup>[132]</sup>.

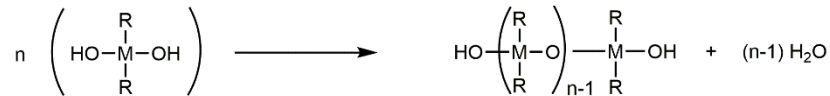
Die Kondensationsreaktionen führen wiederum zu Dimeren, Polymerketten oder Vernetzungen (Ringbildung) (Abb. 15). Siliziumalkoxiden [Si(OH)<sub>4</sub>], mit ihrer Tetrafunktionalität, ist es möglich, komplexe Vernetzungen auszubilden <sup>[132]</sup>. Der Herstellung von Solen verläuft recht simpel. Flüssige Alkoxidpräkursoren (Si(OR)<sub>4</sub>) werden in Wasser hydrolysiert. Die entstehenden Silikatetraeder können durch Kondensationsreaktionen Si-O-Si Netzwerke bilden. Die Partikelgröße und Vernetzung zwischen den Partikeln ist dabei von pH-Wert und dem Rest R abhängig <sup>[134]</sup>. Mit Hilfe eines Dispergiermittels und Aufschlagen der Dispersion mittels Ultra Turrax (siehe Schema Abb. 16), wird die

Bildung des Sols unterstützt. Durch z.B. HCl als Katalysator wird die Sol/Gel-Bildung beschleunigt. Die wässrige Konsistenz des Sols ermöglicht ein einfaches und homogenes Auftragen auf das Textil. Die Kondensationsreaktion tritt unter Temperaturerhöhung und Verdampfen der wässrigen und alkoholischen Phase ein.

Dimer



Kette



Ring

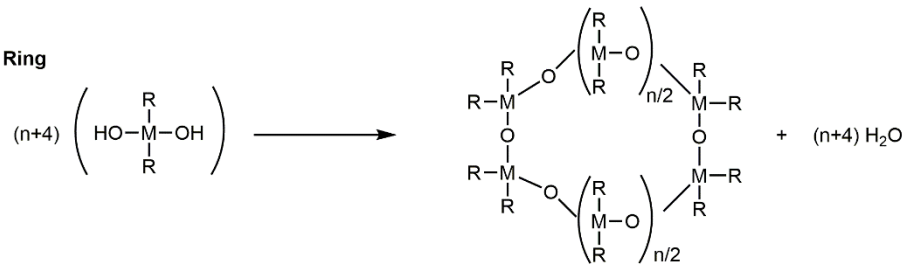


Abb. 15: Kondensationsreaktionen zu Dimeren, Ketten und Ringen <sup>[132]</sup>.

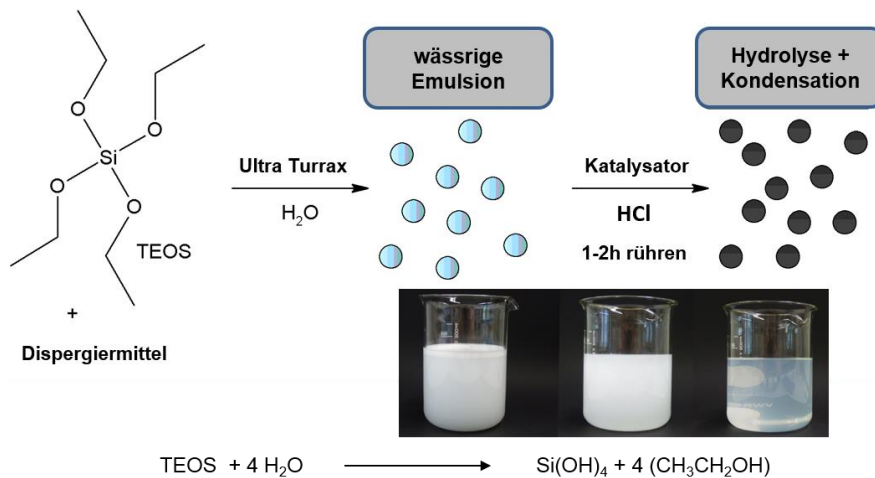


Abb. 16: Schema der Sol/Gel-Bildung mit TEOS als Präkursor.

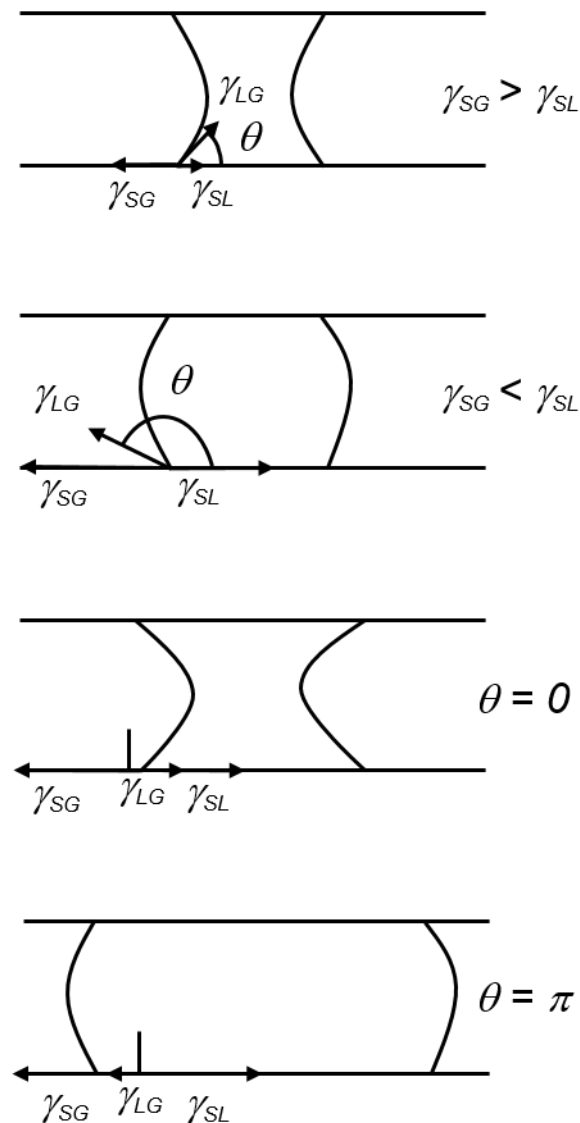
Der Trocknungsschritt stellt einen sehr kritischen Teil des Sol/Gel-Prozesses dar, denn die Trocknung wird vom Kapillardruck bestimmt. Dieser führt zu einem Schrumpfen des Gels unter einer Volumenabnahme des Faktors 10. Ein Gradient des Kapillardrucks innerhalb der Poren ist Grund für diese mechanische Schädigung. Der sich während der Trocknung entwickelnde kapillare Unterdruck erreicht dabei Werte zwischen 100-200 MPa [135-136]. Eine Vorhersage über das Ausmaß des Schrumpfens ist aufgrund der vielen involvierten Faktoren sehr schwer. (1) Die Porengröße verändert sich bei der Trocknung, (2) Der Modulus des Gels verändert sich drastisch beim Schrumpfen, (3) Gele haben eine Partikelgrößenverteilung, (4) die Porenform ist unbekannt, (5) die Porenflüssigkeit ist in der Sol/Gel-Chemie involviert und (6) chemische Reaktionen schreiten während der Trocknung voran, was eine Stärkung oder Schwächung des Gel-Netzwerkes bedeuten kann [137]. Eine Möglichkeit zur Bestimmung des Ausmaßes des Schrumpfens kann anhand des Verhältnisses aus Kapillardruck  $P_c$  und dem Modulus der Festkörpermatrix erfolgen:  $P_c = -2\gamma_{(LV)} \cos \theta / r_h$  und  $P_c = -2(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / r_h$

Dabei handelt es sich bei  $\gamma_{(LV)}$ ,  $\gamma_{(SV)}$ ,  $\gamma_{(SL)}$  um die Oberflächenspannungen zwischen der Flüssigkeit und dem Gas, dem Feststoff und dem Gas sowie dem Feststoff und der Flüssigkeit in der Pore. Das negative Vorzeichen gibt an, dass sich die Flüssigkeit unter Spannung befindet. Bei  $\theta$  handelt es sich um den Kontaktwinkel der Flüssigkeit und  $r_h$  ist der Porenradius:  $r_h = 2V_p / S_p$

$V_p$  und  $S_p$  stehen für das Porenvolumen und die Oberfläche [135-136, 138].

Beim Sol/Gel-Prozess liegen drei Phasen vor: Flüssigkeit (L), Feststoff (S) und Gas (G). Entsteht beim Verdampfen der Flüssigkeit aus den Poren zwischen der Flüssigkeit und dem Netzwerk ein Kontaktwinkel von  $< 90^\circ$ , bilden sich konkave Menisken an der äußeren Oberfläche wodurch die Flüssigkeit unter Spannung gerät und das Gel-Netzwerk zusammengedrückt wird. Ist  $\gamma_{(SG)} > \gamma_{(SL)}$  dringt die Flüssigkeit durch Kapillarkräfte aus den Poren, dadurch wird die Feststoff/Gas-Oberfläche von der Feststoff/Flüssigkeits-Oberfläche verdrängt. Es wird ein konkaver Meniskus gebildet. Bei einem Kontaktwinkel  $\theta = 0$  oder  $\rightarrow 0$  wird die Flüssigkeit in den Kapillarräumen beansprucht, sodass das Festkörper-Netzwerk zusammengedrückt wird. Gilt  $\gamma_{(SL)} > \gamma_{(SG)}$  wird ein konvexer Meniskus ausgebildet. Ist der Kontaktwinkel  $\theta = \pi$  oder  $\rightarrow \pi$  wird das Gel nicht komprimiert.

Die geringe Porengröße und die enormen kapillaren Kräfte führen dazu, dass während der Trocknung Risse im Gel-Netzwerk entstehen. Um den Schrumpf zu kontrollieren bzw. die Inhomogenität und die Rissbildung zu reduzieren, erfolgt die Trocknung langsam. Zudem führt die langsame Trocknung zu einer minimierten Schüttdichte woraus eine Erhöhung der Porengröße und des -volumens resultieren [136, 138].



**Abb. 17: Bildung der Menisken während der Trocknung eines Sol/Gels.**  $\gamma_{LV}$ : Oberflächenspannung (Flüssigkeit/Gas);  $\gamma_{SG}$ : Oberflächenspannung (Feststoff/Gas);  $\gamma_{SL}$ : Oberflächenspannung (Feststoff/Flüssigkeit);  $\theta$ : Benetzungswinkel [136].





## Ergebnisse und Diskussion

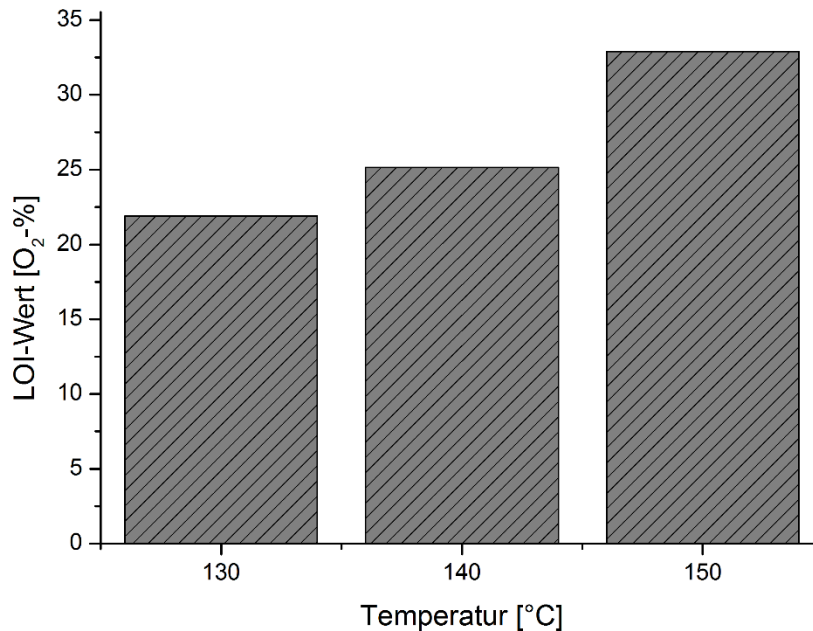
### 5 Phosphorbasierte Systeme

#### 5.1 Entwicklung eines geeigneten phosphorbasierten Systems

##### 5.1.1 Phosphorylierung nach Yurkshtovich et al. [139]

Zu Beginn der Arbeit wurde die Phosphorylierung nach Yurkshtovich et al. [139] angewendet. Dabei wird ein Phosphorsäure/ Harnstoff-Gemisch herangezogen um einen flammhemmenden Effekt auf Cellulose zu generieren. Bei vergleichbaren Versuchen zeigte sich schnell, dass für eine erfolgreiche Phosphorylierung verschiedene Parameter wichtig sind. Als ein sehr wichtiger Punkt stellte sich die Trocknungs- bzw. Kondensationstemperatur heraus. Erste Versuche zeigten, dass die dort postulierte Trocknungstemperatur von 80 °C über 30 min sowie die sich anschließende Behandlung bei 145 °C für 1 h auf Dauer für das gewählte System nicht anwendbar sind. Vielmehr musste eine deutliche Reduktion der Verweildauer erreicht werden, um die Cellulose nicht zu sehr zu schädigen und prozesstechnische Vorteile zu erzielen. Im Hinblick auf die Kondensationstemperaturen erwies sich, dass mit steigender Temperatur mehr Phosphorsäure kovalent an die Cellulose gebunden werden konnte, da die LOI-Werte nach dem Auswaschen weniger stark abnahmen, als bei niedrigeren Temperaturen. Des Weiteren muss berücksichtigt werden, dass bei zu hohen Temperaturen sowie stark sauren Bedingungen (hier pH~ 1.3) ein Abbau der Cellulose eintreten kann. Dies geschieht schon bei Behandlung bei 160 °C über einen längeren Zeitraum. Für die weiteren Versuche stellte sich daher eine Kondensationstemperatur von 150 °C (siehe Abb. 18) sowie eine durchschnittliche Verweildauer von 3-4 min als ausreichend dar. Bei diesen Versuchen wurde bereits die Sol/Gel-Ausrüstung als zweite Modifizierung angewendet. Die Ausrüstung erfolgte beim Temperaturscreening immer mit derselben Konzentration (1.0 Gew.-%), um eine Beeinflussung durch das Sol/Gel auszuschließen. Bei den ersten Versuchen wurde ein Baumwollgewebe mit einem Flächengewicht von 187 g/m<sup>2</sup> verwendet. Zu einem späteren Zeitpunkt wurde auf ein schwereres Material gewechselt. Dies muss für spätere Vergleiche berücksichtigt werden, da die flammhemmende Wirkung durch die Webdichte des Substrats beeinflusst wird. Bei leichterem Gewebe sind die Maschen

meist größer, daher kann mehr Luft eingeschlossen werden. Demnach verläuft das Verbrennen von leichterem Gewebe in der Regel schneller.



**Abb. 18: Abhängigkeit des LOI-Wertes von der Kondensationstemperatur.**

Die Permanenz der Phosphorylierung sowie der Sol/Gel-Ausrüstung wurde durch unterschiedliche Waschmethoden geprüft (Wäsche mittels Labomat oder Jet). Generell kam es nach dem Waschen der Proben zu einer deutlichen Abnahme der flammhemmenden Wirkung. Wie bereits erwähnt, konnte auch nach den Wäschen ein Trend zu höheren LOI-Werten in Bezug auf die erhöhte Kondensationstemperatur ermittelt werden. Nach fünf Wäschen sank der LOI jedoch auf 20. Dies bedeutet, dass bei diesem System keine ausreichende Permanenz über mehrere Waschzyklen gegeben war. Weitere Wäschen in dieser Arbeit wurden mit einem LAB Jumbo Jet durchgeführt. Dieser ermöglichte das Einstellen eines definierten Volumens an Waschflotte sowie eines Temperaturprogrammes.

### 5.1.2 Phosphorylierung nach Hawkes et al. <sup>[140]</sup>

Da anhand der Phosphorylierung nach Yurkshtovich et al. <sup>[139]</sup> keine ausreichende Permanenz erzielt werden konnte, wurde als nächster Schritt die Phosphorylierung nach Hawkes et al. (Patent WO 2009/030947) <sup>[140]</sup> näher betrachtet. Dort wird die Phosphorylierung von Cellulose anhand von Phosphonsäure, Harnstoff, Kaliumhydroxid sowie Ammoniak und Natriumxylolsulfonat als Katalysator beschrieben. Dieses System ermöglichte eine Behandlung der Cellulose bei einem pH-Wert zwischen 10 und 11. Durch das alkalische Milieu quillt die Cellulose leicht auf und wird dadurch für die Modifizierung leichter zugänglich. Zusätzlich können die monovalenten Kaliumionen eine Deprotonierung der Phosphonsäure begünstigen und somit die Reaktivität der noch freien OH-Gruppen erhöhen (siehe Abb. 19). Dies ist auch der Grund, weshalb nur ein kleiner Überschuss an KOH zugesetzt wird. Ansonsten würde das Kaliumsalz (Kaliumphosphat) entstehen. Bei Anwendung der Methode wurden zur Fixierung deutlich höhere Temperaturen gewählt (200 °C), als beim vorherigen System. Durch den leicht alkalischen pH-Wert und die relativ kurze Verweildauer war dies möglich ohne die Cellulose zu sehr zu schädigen. Die Oberflächentemperatur betrug dabei ca. 185 °C für weniger als 30 Sekunden.

Die hergestellten Proben wurden des Weiteren mit einem 2.0 Gew.-% TEOS Sol/Gel-Finish behandelt.

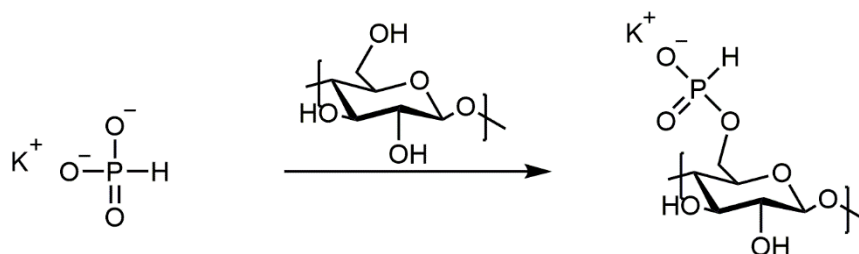


Abb. 19: Reaktionsschema der Phosphorylierung von Hawkes et al. <sup>[140]</sup>.

Vergleichend zum System von Yurkshtovich et al. <sup>[139]</sup> wurden höhere LOI-Werte (~ 25) sowohl vor als auch nach einer Tensidwäsche erhalten. Allerdings kamen auch Nachteile des Systems zum Vorschein. Die aus dem zugesetzten Harnstoff entstehenden Ammoniakdämpfe wurden durch die zusätzlich enthaltene Ammoniak-Lösung sowohl bei

der Auftragung, als auch bei der Kondensation immens verstärkt. Ein weiterer wichtiger Aspekt dieses Systems war, dass es zu einem gelartigen Auflösen der Proben bei längerem Waschen kam. Vermutlich wurde durch die Phosphorylierung eine Struktur erhalten, welche durch den erhaltenen Substitutionsgrad teilweise wasserlöslich wurde, die erhaltenen Phosphorwerte lagen bei 3.1 Gew.-% recht hoch. Es kam auch zu einem nachweisbaren Polymerabbau. Der ursprüngliche DP-Wert nahm von 1940 auf 1520 ab. Da die Phosphonsäure in Bezug auf die Kondensationsreaktionen zu Pyrophosphaten generell weniger effektiv ist als die Phosphorsäure, wurden keine weiteren Versuche durchgeführt mit dem Ziel den Substitutionsgrad zu senken, was dem Auflösen der Cellulose womöglich entgegengewirkt hätte.

Prinzipiell erschien diese Methode der Phosphorylierung jedoch als sehr vielversprechend. Um die negativen Faktoren zu beseitigen, sollten beide Methoden von Yurkshtovich und Hawkes <sup>[139-140]</sup> zu einem neuen, vielversprechenden System kombiniert und untersucht werden. Die Verwendung von Phosphorsäure, die Anpassung der KOH-Konzentration sowie der Verzicht auf Ammoniak-Lösung sollten zu einem geeigneten System führen.

### **5.1.3 Neues Phosphorylierungs-System (Cell-PN)**

Für das neue System wurden die Konzentrationen an Phosphorsäure und Harnstoff wie durch Yurkshtovich et al. <sup>[139]</sup> beschrieben beibehalten. Die Konzentration an Kaliumhydroxid wurde verringert, jedoch weiterhin im geringen Überschuss zugegeben, sodass ein pH-Wert von ungefähr 6.0-6.9 erhalten wurde. Die Zugabe von 0.002 Mol an Katalysator blieb unverändert.

Durch dieses Kombinationssystem sollte die Reaktivität der Phosphorsäure gesteigert, ebenso wie durch Zusatz von Harnstoff und KOH die Zugänglichkeit der Baumwolle verbessert werden. Durch den nahezu neutralen pH-Wert wurde zudem eine weniger strukturschädigende Modifizierung der Baumwolle ermöglicht.

Die ersten erhaltenen LOI-Werte erfüllten die Erwartungen. Auch die Waschpermanenz verbesserte sich (siehe Tab. 1). Der Griff der Proben war weicher im Vergleich zu den Proben welche nach Angaben des Patents von Hawkes et al. <sup>[140]</sup> hergestellt wurden. Generell wiesen die Proben, hergestellt nach dem Patent oder die Proben des Kombina-

tionssystem, eine höhere Steifigkeit auf als beim einfachen Phosphorsäure/Harnstoff System.

**Tab. 1: Übersicht der ersten Versuche mit dem neuen Phosphorylierungs-System und die erhaltenen LOI-Werte.**

| Probe   | LOI Wäsche*<br>nach P. | LOI<br>nach Sol/Gel   | LOI Wäsche**<br>nach Sol/Gel |
|---|------------------------|-----------------------|------------------------------|
| <b>Neue Phosphorylierung<br/>(Cell-PN)</b>                            | 26.85                  | -                     | -                            |
|   | $\sigma_{LOI} = 0.21$  |                       |                              |
| <b>Neue Phosphorylierung mit Sol/Gel (4.0 Gew.-%)<br/>(Cell-PNSi)</b> | 26.85                  | 27.75                 | 27.06                        |
|   | $\sigma_{LOI} = 0.21$  | $\sigma_{LOI} = 0.24$ | $\sigma_{LOI} = 0.24$        |

\*(2x 10 min dest. H<sub>2</sub>O)

\*\* (1x 40 °C, 12 min, Jet 4.0 g/L ECE (P-frei))

$\sigma_{LOI}$ : n= 6

Dieses System wurde nun für die weiteren Versuche als Phosphorylierungsmethode gewählt. Das System wird im Verlauf der Arbeit noch detaillierter beschrieben und analysiert. Nachfolgend wird noch kurz auf den Einfluss der Siliziumkonzentration, die Auswahl des Katalysators und der Präkursoren beim Sol/Gel-Verfahren eingegangen. Die folgenden Versuche wurden primär mit dem schweren Gewebe (230 g/m<sup>2</sup>) durchgeführt. Ausnahmefälle wurden deklariert.

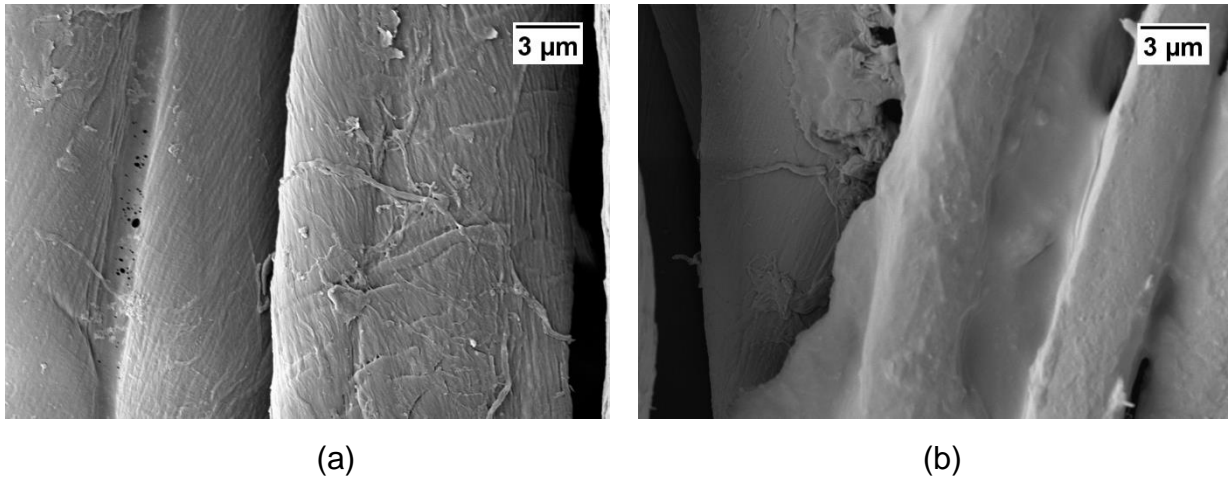
## 6 Sol/Gel-Systeme

### 6.1 Sol/Gel-Technik: Einfluss verschiedener Parameter

#### 6.1.1 Einfluss des Katalysatorsystems

Bei der Kombination des Sol/Gel-Systems mit einer vorherigen Phosphorylierung wurde zunächst Tetraethylorthosilikat als Präkursor verwendet, da dieser sich bei früheren Arbeiten bereits als geeigneter Präkursor erwies. Das System war wie unter 12.4 beschrieben wasser-basiert. Wie auch durch M. Tretter im Zuge seiner Dissertation <sup>[141]</sup> festgestellt wurde, verhalten sich sauer oder alkalisch katalysierte Sol/Gele unterschiedlich auf der Faser. Für die Etablierung eines geeigneten Sol/Gel-Finish, wurden sowohl

sauer als auch alkalisch katalysierte Proben hergestellt und nach der Applikation auf das Textil (leichtes Gewebe 187 g/m<sup>2</sup>) mittels REM analysiert.



**Abb. 20: 1.0 Gew.-% TEOS (a) katalysiert mit NH<sub>3</sub> und (b) katalysiert mit HCl.**

Die Aufnahmen (Abb. 20) der sauer katalysierten Sol/Gele zeigten eine sehr glatte Umhüllung der Fasern, wobei die einzelnen Fasern teilweise miteinander verbunden wurden (b). Die alkalisch katalysierten Systeme (a) hingegen führten dazu, dass die Fasern von einer sehr viel dünner wirkenden Schicht umhüllt waren. Dadurch entstand der Eindruck einer sehr viel raueren Oberfläche der Faser. Anhand dieser Ergebnisse wurden die weiteren Versuche mit sauer katalysierten Sol/Gelen fortgesetzt.

### 6.1.2 Einfluss der Präkursorkonzentration

Es war von Interesse den Einfluss der Konzentration an eingesetztem Präkursor zu ermitteln, um eine mögliche Auswirkung der Siliziumkonzentration bezüglich des Flamm-schutzes heraus zu finden. Als vorherige Phosphorylierung wurde das System Cell-PN verwendet. Die Ergebnisse der Thermoanalyse und LOI-Werte in Abhängigkeit von der TEOS-Konzentration sind in Tab. 2 dargestellt. Mit steigender Konzentration an eingesetztem Präkursor konnte eine Zunahme des Rückstandes beobachtet werden, was auf eine erhöhte Ausbildung an Silikaten als Schutzschicht [72, 79] zurück zu führen war. Da bei Konzentrationen von 12.0 Gew.-% (aber auch schon ab 6.0 Gew.-%) die Herstellung eines stabilen Sols nicht möglich war, wurde das 4.0 gew.-%ige Sol dreimal in Folge appliziert. Auffällig war, dass in diesem Fall zwar die Restmasse weiter stieg, jedoch der

LOI-Wert wiederum abnahm. Durch die mehrfache Beschichtung wurde die Wirkung der Phosphorylierung beeinflusst, sodass diese bei niedrigeren Temperaturen die Dehydratisierung weniger effizient katalysieren konnte, was sich im LOI-Wert auswirkte.

**Tab. 2: Ergebnisse der Untersuchung des Einflusses der Präkursorkonzentration auf die flammhemmenden Eigenschaften.**

| Probe                           | Restmasse<br>[Gew.-%] | LOI<br>[O <sub>2</sub> -%] | $\sigma_{LOI}$ |
|---------------------------------|-----------------------|----------------------------|----------------|
| Cell-PN                         | 8.2                   | 26.85                      | 0.21           |
| Cell-PN + 2.0 Gew.-% TEOS       | 8.2                   | 27.06                      | 0.24           |
| Cell-PN + 4.0 Gew.-% TEOS       | 9.3                   | 27.75                      | 0.24           |
| Cell-PN + 12 Gew.-% TEOS        | 11.2                  | 27.26                      | 0.26           |
| Rohware (187 g/m <sup>2</sup> ) | 0.0                   | 18.2                       | 0.13           |

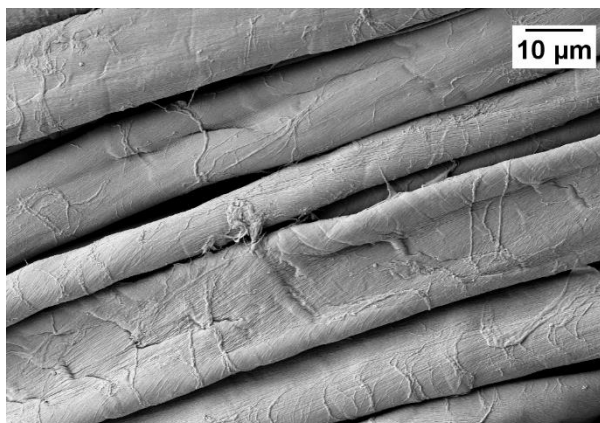
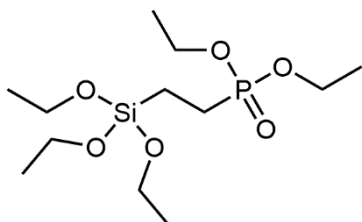
$\sigma_{LOI}$ : n= 6

Somit zeigte sich, dass sich eine zu hohe Präkursorkonzentration negativ auf den LOI-Wert auswirken kann. Für die weiteren Versuche wurde daher das System mit 4.0 Gew.-% TEOS ausgewählt.

### 6.1.3 Einfluss des Präkursors

#### 6.1.4 Diethylphosphatoethyltriethoxysilan

Der Präkursor DEPETEOS enthält sowohl Phosphor als auch Silizium, wodurch ein positiver Einfluss auf den flammenhemmenden Effekt möglich ist. Das Sol/Gel-System (2.5 Gew.-%) wurde sauer katalysiert und als Finish auf Cell-PN (leichtes Gewebe 187 g/m<sup>2</sup>) aufgetragen. Der Präkursor ist gegen Oxidation empfindlich und das Sol daher nicht sehr stabil. Der resultierende LOI-Wert von 22.7 führte zu der Erkenntnis, dass dieses System in seiner Wirkung keine Vorteile gegenüber von TEOS birgt und auch aufgrund der Empfindlichkeit des Präkursors die Verwendung von TEOS sinnvoller erschien. Die nachfolgende Abb. 21 zeigt eine REM-Aufnahme der DEPETEOS beschichteten Probe. Die Beschichtung der Oberfläche ist zum Teil faserübergreifend, jedoch nicht so ausgeprägt wie bei der Beschichtung mit TEOS.



**Abb. 21: Strukturformel von DEPTEOS sowie REM-Aufnahme von Cell-PN + 2.5 Gew.-% DEPTEOS.**

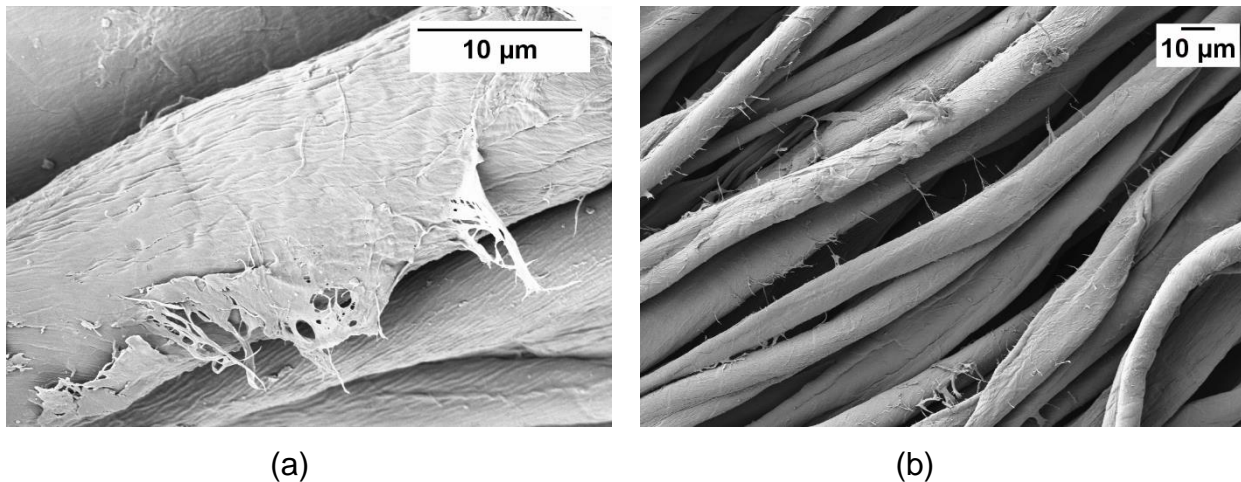
Versuche mit Zusatz von Melamin als zusätzlicher Vernetzer und stickstoffhaltiger Komponente, oder auch Zirkonylchlorid als flammhemmende Substanz, konnten die LOI-Werte nicht erhöhen. Ansätze dieser Art wurden daher nicht weiter verfolgt und analysiert.

### 6.1.5 N-(2-Aminoethyl-3-aminopropyl)trimethoxysilan (Dynasytan Damo)

Die Versuche mit diesem Präkursor sollten einen möglichen Einfluss des zusätzlichen Stickstoffanteils auf die flammhemmenden Eigenschaften zeigen.

Die phosphorylierten Proben (Cell-PN, leichtes Gewebe 187 g/m<sup>2</sup>) wurden mit einem 2.0 Gew.-% Dynasytan Damo Sol/Gel (sauer katalysiert) behandelt. Mit diesem System konnte ein LOI-Wert von knapp 28.0 erreicht werden. Nach einer Wäsche mit nicht-deionisiertem Wasser und Tensid sank der Wert jedoch auf 24.5. Anhand der Elementaranalyse wurde eine Abnahme des Stickstoffs von 4.0 Gew.-% auf 1.1 Gew.-% sowie eine Abnahme des P-Gehalts von 1.7 Gew.-% auf 1.6 Gew.-% verzeichnet. Hinsichtlich der Permanenz konnte Dynasytan Damo daher nicht überzeugen. Auch bei diesem System wurde die Oberflächenmodifizierung mittels REM genauer analysiert.





**Abb. 22: REM-Aufnahmen von Cell-PN + 2.0 Gew.-% Dynasytan Damo.**

Die REM-Aufnahmen in Abb. 22 zeigen, dass mittels Dynasytan Damo eine „fadenförmige“ und ungleichmäßige Umhüllung der Faser entstand. Diese Struktur hatte wenig mit der durch TEOS gebildeten umhüllenden Schicht gemeinsam. Die ungleichmäßige Beschichtung konnte teilweise auch Ursache für die fehlende Waschpermanenz sein. Zwar bildet die Sol/Gel-Beschichtung generell poröse Strukturen auf der Faseroberfläche aus, doch durch eine ungleichmäßige Beschichtung kommt es zu einer zusätzlichen Porosität. Dadurch wird die „darunter liegende“ Modifizierung, d.h. die Phosphorylierung, zugänglicher und somit kann diese dann leichter, z.B. durch mehrfache Wäschen, abgespalten werden. Das verwendete Sol/Gel-System sollte daher nicht nur als Synergist wirken können, sondern auch die gewünschte Permanenz durch eine möglichst gute Umhüllung der Fasern unterstützen.

### 6.1.6 Aluminiumtriisopropoxid (AIP)

Die bisherigen Sol/Gel-Präkursoren basierten alle auf Silanen als Grundgerüst. In der Literatur werden unter anderem auch aluminiumhaltige Präkursoren zitiert, wie z.B. Aluminiumtriisopropylat von Alongi et al. [75], welche die flammhemmende Wirkung unterstützen. Um den Einfluss von Aluminium auf das verwendete Phosphorylierungssystem zu überprüfen, wurden auch Versuche mit Aluminiumtriisopropoxid als Sol/Gel-Präkursor durchgeführt. Für diesen Versuch wurde das schwere Gewebe ( $230 \text{ g/m}^2$ ) verwendet.

Die zwei unterschiedlichen Präkursoren, TEOS und AIP, wurden zunächst durch Bestimmung des LOI- Wertes verglichen. Unten stehende Tabelle (Tab. 3) zeigt die erhaltenen Werte.

**Tab. 3: Vergleich der LOI-Werte TEOS vs. AIP.**

| Probe  | LOI [O <sub>2</sub> -%] | $\sigma_{LOI}$ |
|--|-------------------------|----------------|
| Cell-PN + TEOS ( <b>Cell-PNSi_0</b> )            | 28.6                    | 0.28           |
| Cell-PN + TEOS (1.Wäsche) ( <b>Cell-PNSi_1</b> ) | 28.6                    | 0.41           |
| Cell-PN + AIP ( <b>Cell-PNAI_0</b> )             | 30.8                    | 0.33           |
| Cell-PN + AIP (1.Wäsche) ( <b>Cell-PNAI_1</b> )  | 30.1                    | 0.24           |

0- (2x10min dest. H<sub>2</sub>O)  
 1- (1x 40 °C, 12min, Jet 4 g/L ECE (P-frei))  
 $\sigma_{LOI}$ : n= 6

Anhand der LOI-Messungen zeigte sich, dass die mit AIP ausgerüsteten Proben einen höheren Sauerstoffgehalt benötigten um entflammt zu werden, als diejenigen welche mit TEOS ausgerüstet wurden.

Durch die thermogravimetrischen Untersuchungen von den mit AIP (Cell-PNAI) bzw. TEOS (Cell-PNSi) ausgerüsteten Proben (Abb. 23), konnte ein leichter Unterschied bei den erhaltenen Masseverluststufen festgestellt werden. Die Probe Cell-PNAI\_0 zeigte einen verzögerten Masseverlust zwischen 500-600 °C. Hingegen führte es nach der Wäsche von Cell-PNSi zu höheren Restmassen im Bereich von 500 °C.

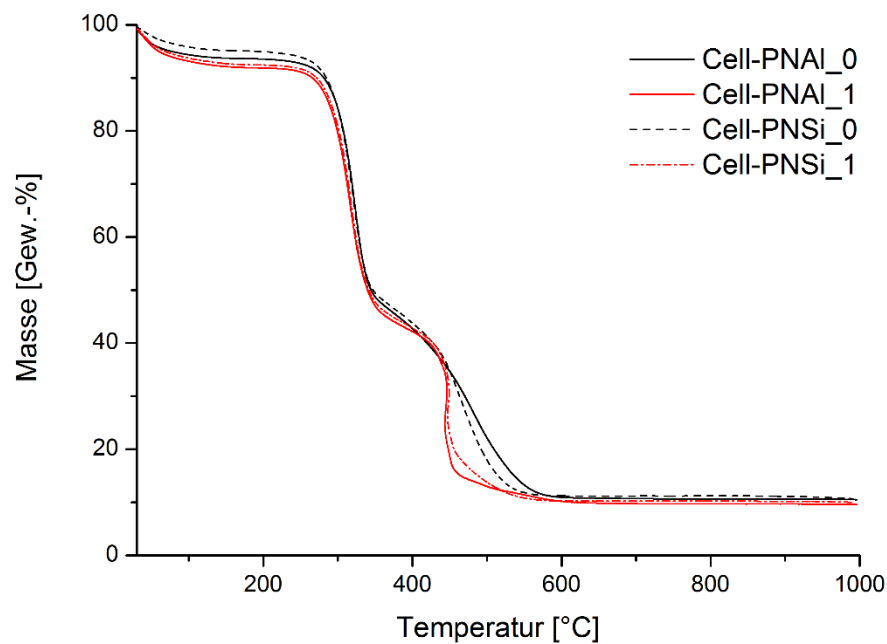


Abb. 23: TGA-Messungen der Proben Cell-PNAI\_0/1 (–) sowie Cell-PNSi\_0/1 (---) im Vergleich.

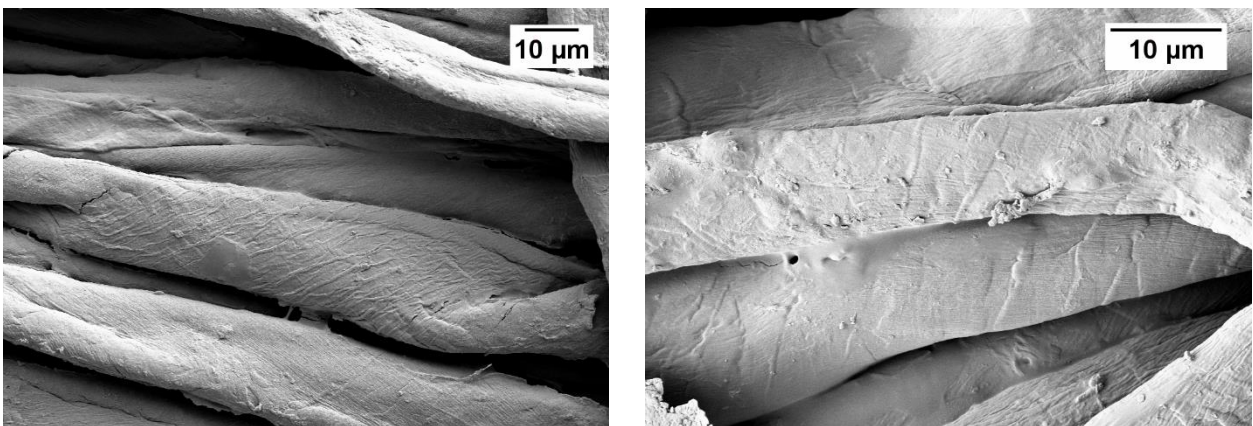
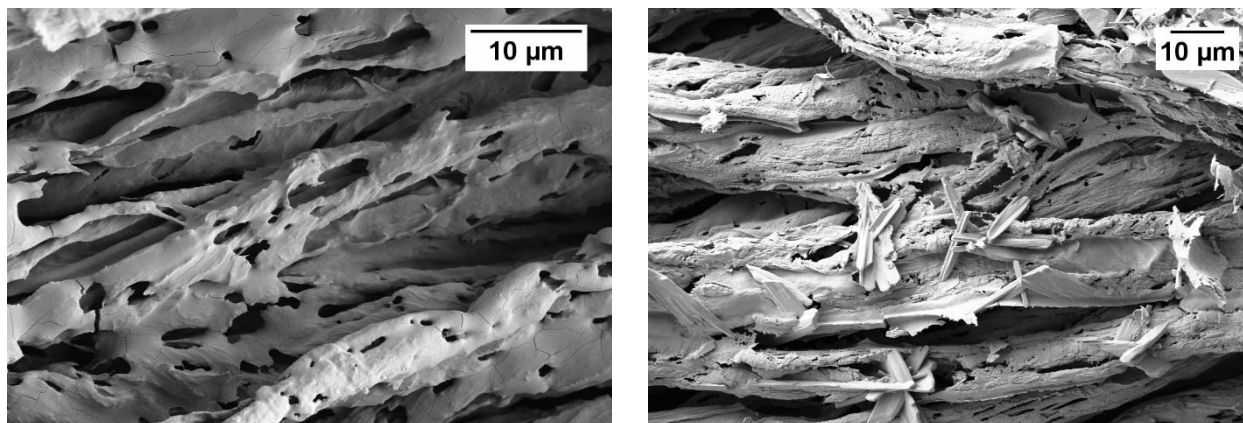


Abb. 24: (Links) mit AIP ausgerüstetes Gewebe vor dem Brenntest, (rechts) mit TEOS ausgerüstetes Gewebe.

Die REM-Aufnahmen vor und nach dem Brenntest sollen die erhaltenen Strukturen im Vergleich mit TEOS (Abb. 24 und Abb. 25 jeweils rechts) ausgerüsteten Fasern betrachtet werden. AIP als auch TEOS umhüllten die Fasern gleichmäßig, wobei teilweise Fasern miteinander verbunden wurden.



**Abb. 25: (Links) mit AIP ausgerüstetes Gewebe nach dem Brenntest, (rechts) mit TEOS ausgerüstetes Gewebe.**

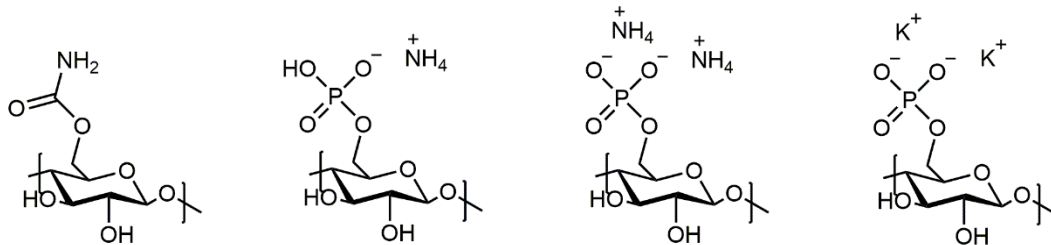
Nach dem Brenntest blieb im Fall von AIP ein Gerüst mit großen Löchern und einer nicht mehr zu erkennenden Faserstruktur zurück. Bei der Modifizierung mit TEOS zeigte sich nach dem Brenntest eine rauer wirkende Struktur mit kleineren Löchern, welche im Vergleich zu Cell-PNAI noch an Fasern erinnern ließ. Zudem konnte eine Ausbildung von Kristallen beobachtet werden. Für die genaue Zusammensetzung wurde EDX-Mapping angewendet. Auf die Resultate wird in Kapitel 7.3.1 genauer eingegangen.

Zusammenfassend wurde AIP als potenzieller Synergist identifiziert. Besonders bei der Bestimmung des LOI-Wertes zeigte sich ein klarer Vorteil von AIP gegenüber TEOS. Beim Vergleich der Faserstrukturen nach dem Brenntest, überzeugte jedoch das System mit TEOS mehr. In Bezug auf die Restmasse gibt es kaum einen Unterschied zwischen den beiden Präkursoren. AIP stellt somit durchaus eine brauchbare Alternative dar; die anderen betrachteten Präkursoren wurden als weniger geeignet eingestuft.

## 7 Detaillierte Untersuchung von Cell-PNSi, Cell-PN und Cell-P

### 7.1 Strukturaufklärung

Für die Untersuchungen von Synergismen verschiedener Elemente in Kombination mit Phosphor wurde als Grundsystem eine Phosphorylierung von Baumwolle mit und ohne Zuhilfenahme von Harnstoff verwendet (Cell-P und Cell-PN).



**Abb. 26: Überblick über die möglichen Strukturen von System Cell-PN.** Cellulosecarbamate, Cellulose-Monoammoniummonohydrogenphosphat, Cellulose-Diammoniumhydrogenphosphat und Cellulose-Kaliumphosphat.

Es stellte sich die Frage inwiefern Harnstoff in die Cellulosestruktur eingebaut wird, da bei den Elementaranalysen stets Stickstoff vorgefunden wurde. Die Vermutung lag nahe, dass sich ein Carbamat bildet (siehe Abb. 26). Dies wurde auch schon von Yurkshtovich et al. sowie weiteren Autoren postuliert [1, 139, 142-143], wobei Yurkshtovich et al. in seiner Veröffentlichung [139] keinen Beweis dafür darlegte. Des Weiteren wurde von der Bildung von Diammoniumhydrogenphosphat gesprochen. Zur Klärung wurden Festkörper-NMR-Messungen durchgeführt, da diese im Vergleich zu NMR-Messungen in Lösung für Baumwolle zu besseren Ergebnissen führten. Zudem dienten ATR-FTIR Messung zur weiteren Identifikation.

Folgend ist das <sup>13</sup>C MAS-NMR-Spektrum (Abb. 27) von Cell-PN dargestellt. Neben den Hauptsignalen der C-Atome der Cellulose bei  $\delta$  (ppm)= 105.9/104.3 (C-1), 89.0/84.3 (C-4), 75.0/74.4/72.5/71.5 (C-2, C-3, C-5) sowie 65.2 (C-6) [144], konnte bei  $\delta$ =159.3 ppm ein weiteres Signal gefunden werden, welches zu der chemischen Verschiebung einer C=O Bindung eines Carbamats (R<sub>2</sub>NCO<sub>2</sub>R) passt. Bei den weiteren Signalen handelte es sich um Rotationsseitenbanden. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von Granja et al. [145] sowie Yin et al. [146]. Demnach sollte es sich tatsächlich um eine Carbamatgruppe handeln.

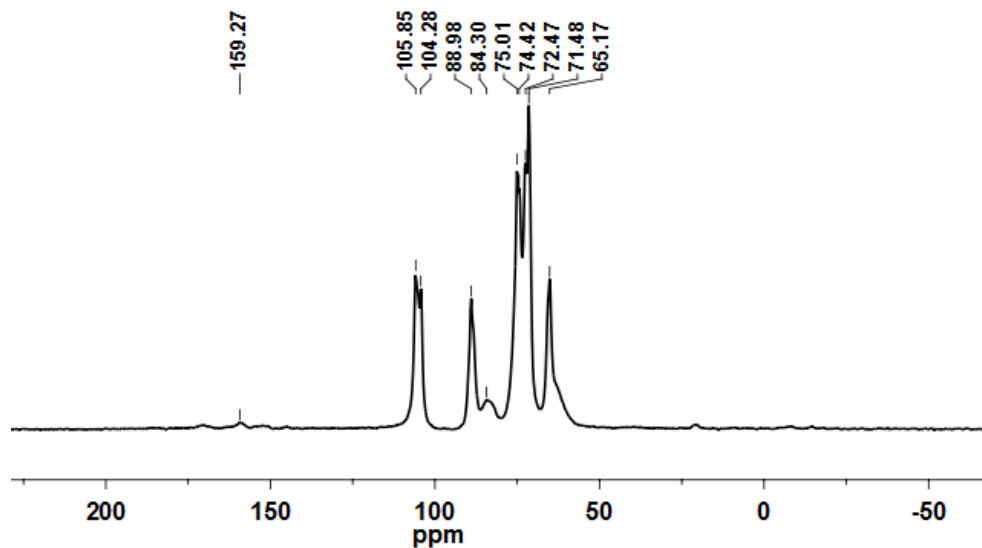


Abb. 27:  $^{13}\text{C}$  MAS-NMR-Spektrum von Cell-PN.

Zur Überprüfung wurde zudem ein ATR-FTIR Spektrum von Cell-PN für die Betrachtungen herangezogen (siehe Abb. 28), denn auch hier müsste ein charakteristisches Signal für die Carbonylgruppe zu finden sein. Dies bestätigte sich auch. Bei einer Wellenzahl von  $1726\text{ cm}^{-1}$  konnte das entsprechende Signal detektiert werden.

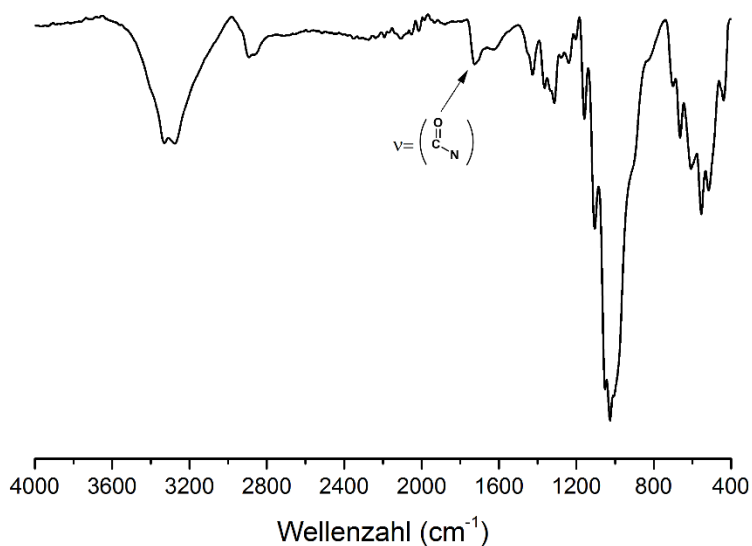
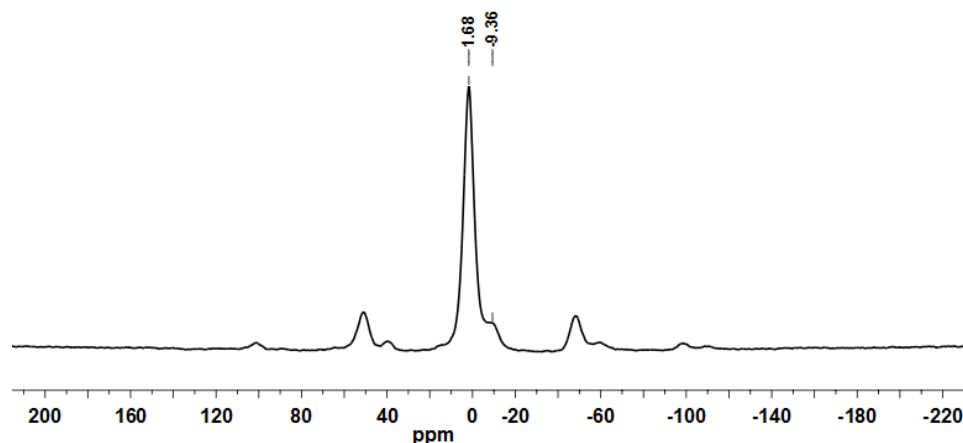


Abb. 28: ATR-FTIR-Spektrum von Cell-PN.

Die Aufnahme von  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR-Spektren (Abb. 29 und Abb. 30) sollten zur Aufklärung vorhandener Strukturen dienen. Yokogawa et al. <sup>[147]</sup> untersuchte die Phosphorylierung von Chitin, welche auf Basis von Phosphorsäure und Harnstoff erfolgte. Er konnte mittels  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR neben dem Hauptsignal bei 0.91 ppm, was dafür spricht dass die  $\text{PO}_4$ -Gruppen sich nahe der C-6 Position befinden, ein Signal bei -9.9 ppm detektieren. Auch in dieser Arbeit wurden zwei Signale mit ähnlicher chemischer Verschiebung gefunden. Es handelte sich bei dem zweiten Signal auch nicht um Rotationsseitenbanden. Das  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR-Spektrum von Cell-P (ohne Harnstoff) (Abb. 30) zeigte auch ein zweites Signal. Da bei Cellulose stets ein Wassergehalt von bis zu 6.0% vorzufinden ist <sup>[148]</sup>, kann es zu einer Wechselwirkung dieser Wassermoleküle mit den Phosphatgruppen kommen. Dadurch tritt im  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum eine unterschiedliche chemischen Verschiebungen oder Signalverbreiterungen ein, obwohl nur eine Spezies vorliegt <sup>[149-150]</sup>. Sekundäre und tertiäre Amine können auch zu einer Verschiebung ins Tieffeld führen. Eine zweite Spezies kann durchaus auch durch eine Phosphorylierung am aciden C-2-Atom <sup>[148]</sup> der Celluloseeinheit entstehen. Proben von System Cell-PN, welche mit einer HCl-Lösung gewaschen wurden, um die Ammoniumionen zu entfernen, zeigten im  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR eine Abnahme des zweiten Signals sowie eine Verschiebung der Signale ins Hochfeld (siehe Anhang).



**Abb. 29:**  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR-Spektrum von Cell-PN.

Phosphorsäure-Harnstoff-Gemische wurden auch von Nuessle et al. untersucht <sup>[151]</sup>, jene die erstmals 1943 von Ford et al. <sup>[152]</sup> sowie 1937 von Groebe et al. <sup>[153]</sup> untersucht wurden. Nuessle et al. stellten fest, dass die Strukturen eine hohe Affinität für den lo-

nen austausch besitzen. Demnach wäre es gut möglich, dass das Kaliumion des Kaliumhydroxids mit dem Phosphat wechselwirkt. Dafür sprechen würde auch das geringe Verhältnis zwischen N/P (~ 0.4, vgl. Tab. 4). Für die Cellulose-Ammoniumphosphat-Komplexe liegen in der Literatur die Verhältnisse von N/P meist zwischen 1.0-3.0. Durch den Ionenaustausch wurde eine Erniedrigung der Stickstoffwerte festgestellt <sup>[151]</sup>, was sich mit den Ergebnissen decken würde.

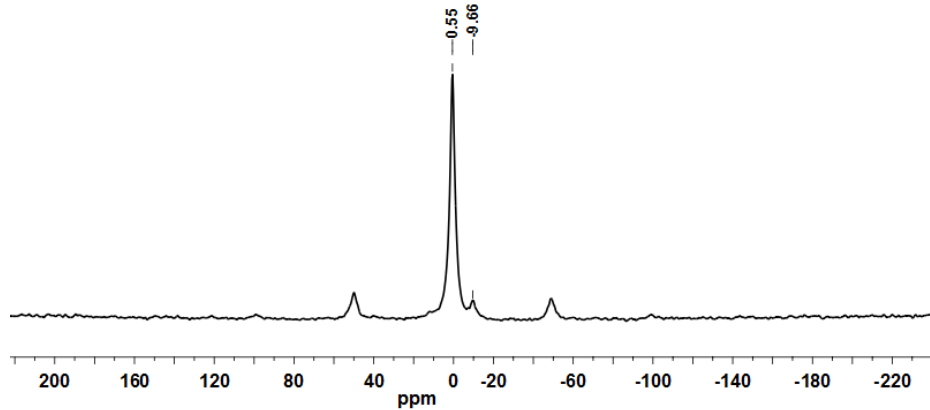


Abb. 30: <sup>31</sup>P MAS-NMR-Spektrum von Cell-P.

Für einen Cellulose-Diammoniumphosphat-Komplex und der damit verbundenen Affinität zum Ionenaustausch spricht auch, dass nach Wäschen mit hartem Wasser eine Reduktion der flammhemmenden Effektivität beobachtet werden konnte (ca. 2.0% geringere LOI-Werte). Wie in Abb. 31 zu sehen, kommt es zum Austausch von NH<sub>4</sub><sup>+</sup> mit Ca<sup>2+</sup> oder Mg<sup>2+</sup> Ionen, wobei stabile Salze entstehen <sup>[154-155]</sup>.

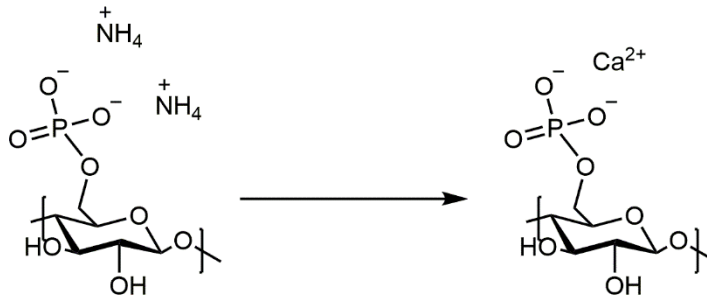


Abb. 31: Ionenaustausch-Effekt in hartem Wasser <sup>[154-155]</sup>.

Anhand der Messungen war es möglich das gebildete Cellulosecarbamat zu identifizieren. Weitere Strukturen konnten nicht eindeutig bestätigt werden.



## 7.2 Untersuchung des Brennverhaltens

### 7.2.1 Thermische Stabilität und Limiting Oxygen Index (LOI)

Mit Hilfe thermogravimetrischer Untersuchungen konnte ein erster Eindruck von den verschiedenen Systemen und ihrem kontrollierten Verbrennen unter Luftatmosphäre gewonnen werden. Die Luftatmosphäre spielte dabei eine wichtige Rolle um die Verbrennung der Realität entsprechend zu simulieren.

Meist war es möglich, anhand des TG-Kurvenverlaufs bereits eine Abschätzung des resultierenden LOI-Bereiches vorherzusagen. Der Fokus lag hierbei auf der Verschiebung von Onset-Temperaturen, dem generellen Kurvenverlauf als auch auf den Restmassen. Nachfolgend wird näher auf die Systeme Cell-PNSi, Cell-PN sowie Cell-P eingegangen.

Im Vergleich zur Rohware zeigte das System Cell-PNSi\_0 eine deutliche Veränderung der Pyrolyse der Cellulose (siehe Abb. 33). Die mit deionisiertem H<sub>2</sub>O ausgewaschene Probe Cell-PNSi\_0 zeigte bei der thermogravimetrischen Untersuchung eine Restmasse von ungefähr 10%. Der Verlauf der Kurven der modifizierten und nicht-modifizierten Cellulose unterschieden sich hauptsächlich in den Bereichen zwischen 200-350 °C (Gasphase, grau) sowie im Bereich zwischen 350-500 °C (Kondensationsphase, rot). Mit Hilfe des Systems Cell-PNSi\_0 wurde eine Reduktion der Pyrolysetemperatur erreicht. So zeigte Cell-PNSi\_0 seinen ersten Onset bei 295 °C, die unbehandelte Cellulose bei 326 °C. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit denen von Alongi et al. [78]. In ihrer Arbeit untersuchten sie die Modifizierung von Cellulose mit phosphorhaltigen Sol/Gel-Systemen. Sie beobachteten eine ähnliche Verschiebung der Onset-Temperatur. Der verwendete Sol/Gel-Präkursor DPTES führte in ihren Versuchen jedoch zu geringeren Restmassen, was eventuell auf eine geringere Aktivität in der Kondensationsphase im Vergleich zur Phosphorsäure schließen lässt. In dieser Arbeit konnte durch die katalytische Aktivität [37-38, 156] der Phosphorsäure bereits bei niedriger Temperatur die Dehydratisierung der Cellulose initiiert werden. H<sub>2</sub>O wurde abgespalten sowie leichtflüchtige Gase wie CO und CO<sub>2</sub>, welche zu Verdünnungseffekten führen, freigesetzt [8]. Dobeles et al. berichtete, dass durch die katalytische Aktivität der Phosphorsäure mehr Levoglucosenon entsteht [156-157]. Ob dies auch hier beobachtet wurde, wird später anhand der Pyrolyse-Experimente diskutiert. Durch die beschleunigte Reaktion trat auch ein frühzei-

tiger und schnellerer Masseverlust ein. Im höheren Temperaturbereich kam es zu einer Kondensation der Phosphorsäure zu Polyphosphorsäure und der Bildung von Pyrophosphaten als Schutzschicht (Kondensationsphase). Das dabei gebildete Wasser wirkt dabei zusätzlich kühlend (Abb. 34) [8, 26, 158]. Die ausgebildete Schutzschicht, wirkt der Zersetzung der Cellulose entgegen [8]. Auf die detaillierten zugrundeliegenden Mechanismen wurde bereits in der Einleitung eingegangen.



Abb. 32: Kohlebildung bei den Brenntests.

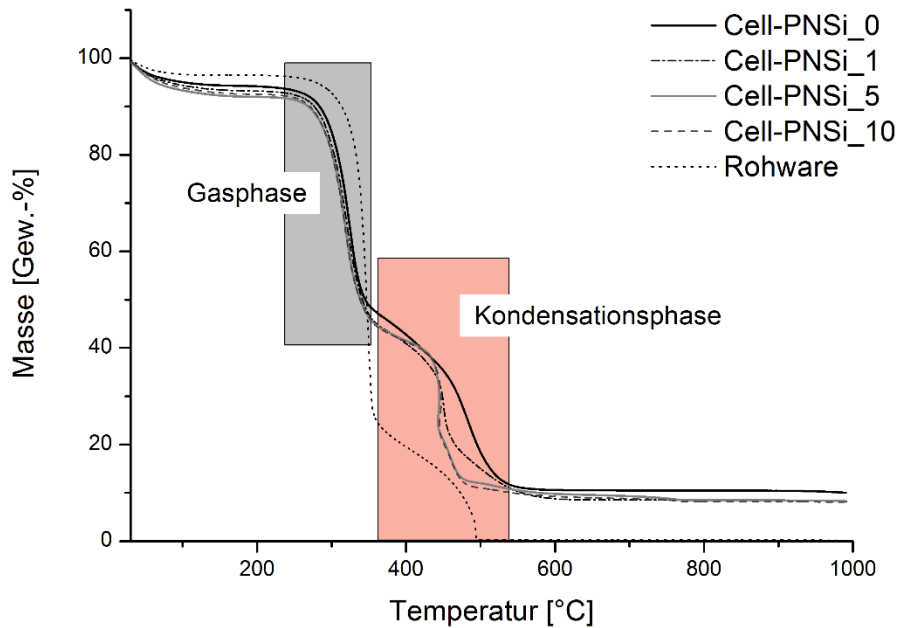


Abb. 33: Thermogravimetrische Analyse von Cell-PNSi nach 0, 1, 5 und 10 Waschzyklen im Vergleich zur Rohware.

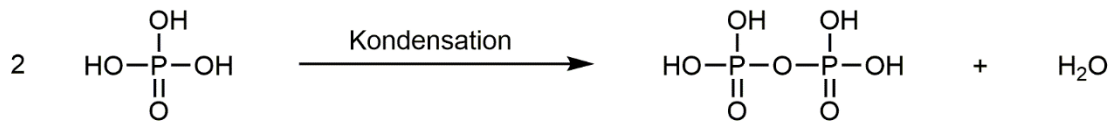


Abb. 34: Kondensation der Phosphorsäure zu Polyphosphorsäure unter Wasserabspaltung <sup>[8]</sup>.

Wurden die Proben mehreren Waschzyklen unterzogen, kam es neben der Abnahme der Restmasse auf 8.0% zu einer Veränderung des Kurvenverlaufs bei der TGA. Überwiegend zeigte sich dieser Unterschied im Bereich der Kondensationsphase. Dies lässt darauf schließen, dass durch die Wäsche ein Teil der Phosphorsäure vom Textil abgespalten wird und dadurch weniger Polyphosphorsäure durch Kondensation entsteht. Durch Bestimmung des LOI sowie des Phosphorgehalts wurde diese Abnahme nachgewiesen (siehe Tab. 4).

Tab. 4: Übersicht der analytischen Daten von System Cell-PNSi, Cell-PN und weiteren Systemen.

| Probe_n                             | LOI<br>[O <sub>2</sub> -%] | σ <sub>LOI</sub> | P<br>[Gew.-%] | N<br>[Gew.-%] | P/N | Si<br>[Gew.-%] | Restmasse<br>[Gew.-%] |
|-------------------------------------|----------------------------|------------------|---------------|---------------|-----|----------------|-----------------------|
| Cell-PNSi_0                         | 28.6                       | 0.28             | 2.0           | 0.38          | 5.3 | < 1            | 10.2                  |
| Cell-PNSi_1                         | 28.6                       | 0.41             | 1.9           | 0.29          | 6.6 | < 1            | 9.2                   |
| Cell-PNSi_5                         | 27.1                       | 0.26             | 1.9           | 0.21          | 9.0 | < 1            | 8.4                   |
| Cell-PNSi_10                        | 26.7                       | 0.28             | 1.8           | 0.20          | 9.0 | < 1            | 8.3                   |
| Cell-PN_0                           | 26.8                       | 0.19             | 2.1           | 0.69          | 3.0 | 0              | 7.3                   |
| Cell-PN_1                           | 27.0                       | 0.59             | 1.9           | 0.60          | 3.2 | 0              | 7.5                   |
| Cell-PN_5                           | 25.2                       | 0.61             | 1.8           | 0.61          | 3.0 | 0              | 7.3                   |
| Cell-PN_10                          | 24.4                       | 0.21             | 1.8           | 0.39          | 4.6 | 0              | 7.3                   |
| Cell-P_0                            | 23.9                       | 0.11             | 1.0           | -             | -   | -              | 3.9                   |
| Cell-N_0                            | 18.3                       | 0.11             | -             | 0.77          | 0   | 0              | 0                     |
| Cell-Si                             | 18.6                       | 0.16             | -             | -             | -   | < 1            | 1.7                   |
| Rohware<br>(230 g/cm <sup>3</sup> ) | 19.0                       | 0.15             | -             | -             | -   | 0              | 0                     |

n = Anzahl der Waschzyklen bei 40 °C mit Tensidzugabe, 0 = zweifache Wäsche mit deionisiertem H<sub>2</sub>O,  
σ<sub>LOI</sub>: n = 6

Genauer untersucht wurde auch der Unterschied zwischen den Systemen Cell-PNSi und Cell-PN, um den Einfluss von Silizium anhand der Thermogravimetrie und LOI-Bestimmung aufzuklären. In Tab. 4 sind die ermittelten Werte aufgelistet. Sowohl Cell-PNSi als auch Cell-PN zeigten vergleichbare Phosphorwerte im Verlauf der Wäschen. Beim Vergleich der LOI-Werte waren die Werte von Cell-PNSi zwischen 1.6-2.3% höher als bei Cell-PN. Bei beiden Systemen war auch noch nach 10 Wäschen ein zufriedenstellender flammhemmender Effekt festzustellen. Auffällig war, dass die Stickstoffwerte bei Cell-PN bereits zu Beginn höher waren. Vermutlich kommt es durch die Sol/Gel-Ausrüstung bei Cell-PNSi zur teilweisen Abspaltung des Stickstoffs, was zu einer Erniedrigung der Werte führt (vgl. dazu Kapitel Strukturuntersuchungen). Auch hier sind die Rückstände bei Cell-PNSi 2.0-3.0% höher als bei Cell-PN. Bei letzteren blieben die Werte nahezu konstant. Der Verlauf der TG-Kurven war auch konform, wobei bei Cell-PN ein etwas früherer Masseverlust beobachtet wurde und somit, wie bereits beschrieben, niedrigere Restmassen resultierten. Diese Ergebnisse ließen zudem bereits auf einen positiven Einfluss von Silizium schließen, wobei auch deutlich wurde, dass die Sol/Gel-Beschichtung keine herausragende Permanenz aufwies. Da die Bestimmung von Silizium generell und vor allem bei sehr geringen Mengen sehr schwierig ist, konnten nur näherungsweise Bestimmungen durchgeführt werden.

Das System Cell-P wurde beim direkten Vergleich nicht berücksichtigt, da bei diesem System nur maximal 1.0 Gew.-% Phosphor an die Cellulose gebunden wird und daher der Vergleich zu den beiden anderen Systemen mit höheren Phosphorwerten nicht sinnvoll war. Zur Vollständigkeit wird das System nachfolgend noch separat diskutiert. Diesbezüglich wurden unterschiedliche Konzentrationen an  $H_3PO_4$  eingesetzt, um das Maximum der Phosphorylierung zu erreichen. Es zeigte sich, dass es nicht möglich war eine höhere Konzentration als 1.0 Gew.-% an Phosphor anzubinden. Auch bei Ansätzen mit 1.4 M und 2.0 M  $H_3PO_4$  wurde kein höherer Wert erhalten. Lediglich durch eine doppelte Phosphorylierung mit zweimaligem Auftrag von 1.4 M  $H_3PO_4$  konnte ein höherer Wert von 1.4 Gew.-% erhalten werden. Im Vergleich zu System Cell-PNSi und Cell-PN war somit ein klarer Unterschied im Hinblick auf die Effektivität der Phosphorylierung ohne Harnstoff zu erkennen. Coppick und Hall erklärten, dass die Wirkung des Harnstoffs sowohl in seinem Quellvermögen für Cellulose liegt, als auch in der Fähigkeit,

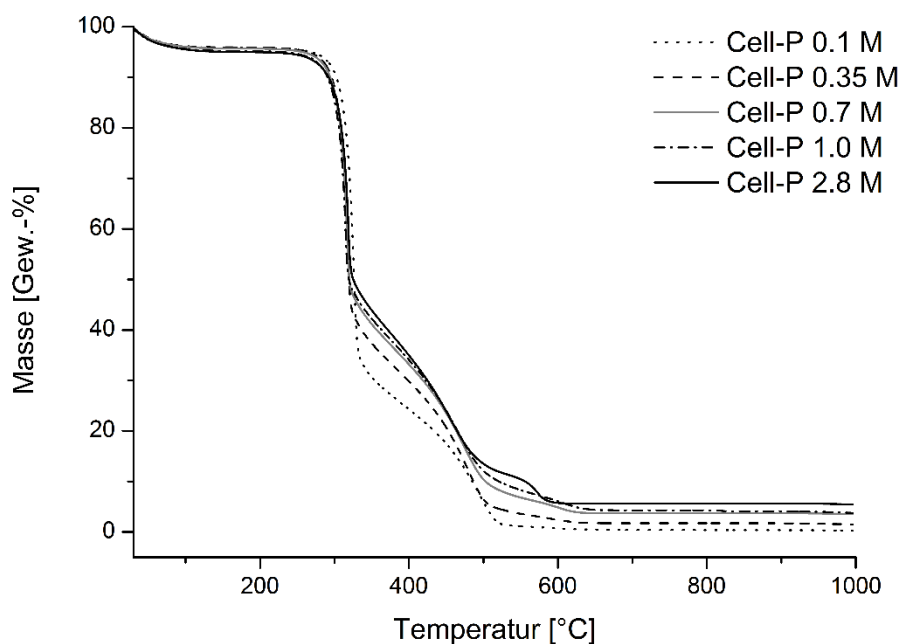
starke Wasserstoffbrücken zu bilden und damit Harnstoff als hydrotropes Agens für Phosphorsäure fungiert <sup>[151]</sup> <sup>[159]</sup>.

In Abb. 35 sind die TG-Untersuchungen zu sehen. Wie zu erwarten war, nehmen die Restmassen mit abnehmender Phosphorkonzentration ab. Auch der Kurvenverlauf verhielt sich entsprechend. Es konnte eine maximale Restmasse von 5.4 Gew.-% (1.4 Gew.-% P) und eine minimale Restmasse von 0.25 Gew.-% (0.19 Gew.-% P) ermittelt werden. Ein Vergleich mit Cell-PNSi und Cell-PN war somit doch noch möglich. Nachfolgend (Tab. 5) sind die drei Systeme bei ungefähr gleichem Phosphorgehalt im Vergleich mit den erhaltenen LOI-Werten und Restmassen dargestellt. Cell-PN zeigte dabei die schlechtesten Resultate. Die Vermutung lag nahe, dass dies durch den verwendeten Harnstoff verursacht wird. Offensichtlich ist aber auch, dass mit Hilfe des Harnstoffs ein Viertel weniger Phosphorsäure benötigt wird, um eine vergleichbare Menge an Phosphor an die Baumwolle anzubinden.

**Tab. 5: Vergleich von Cell-P, Cell-PN und Cell-PNSi bei vergleichbarem P-Gehalt.**

| Probe                   | P [Gew.-%] | LOI [O <sub>2</sub> -%] | $\sigma_{LOI}$ | Restmasse [Gew.-%] |
|-------------------------|------------|-------------------------|----------------|--------------------|
| <b>Cell-P (2x 1.4M)</b> | 1.4        | 25.2                    | 0.18           | 5.4                |
| <b>Cell-PN (0.7 M)</b>  | 1.4        | 24.5                    | 0.11           | 4.3                |
| <b>Cell-PNSi (1.0M)</b> | 1.5        | 26.2                    | 0.18           | 7.5                |

$\sigma_{LOI}$ : n= 6

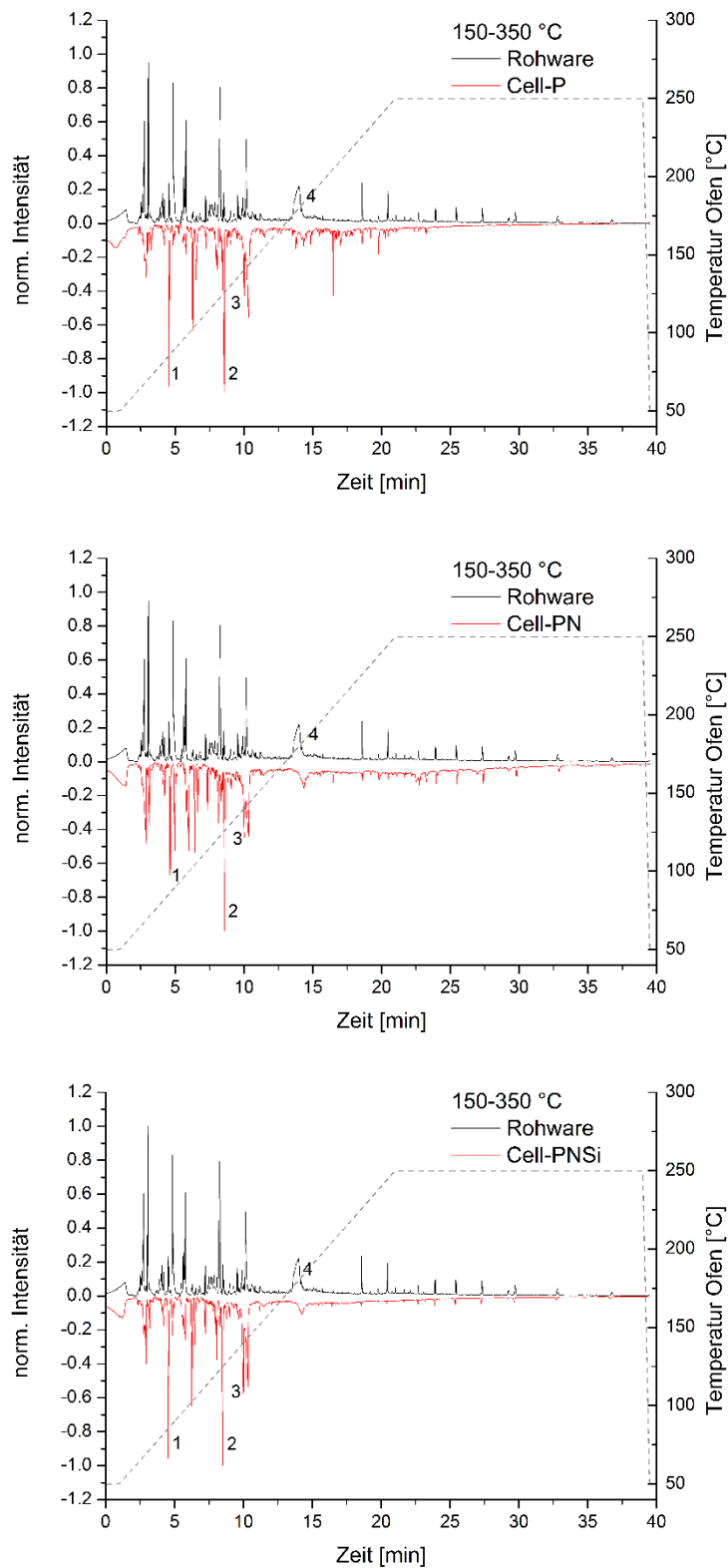


**Abb. 35: Thermogravimetrische Untersuchungen von Cell-P mit unterschiedlichen Konzentrationen an  $H_3PO_4$ .**

Insgesamt konnten anhand der thermogravimetrischen Untersuchungen alle drei Systeme charakterisiert und auch klare Unterschiede zwischen den Systemen ermittelt werden. Vor allem im Hinblick auf die unmodifizierte Baumwolle wurden die Effekte sowohl im Bereich der Gasphase als auch der Kondensationsphase bestens verdeutlicht. Der Einfluss von Stickstoff und Silizium wird bei diesen Analysen offensichtlich. Cell-PNSi überzeigte mit den besten LOI-Werten als auch den höchsten Restmassen. Auf die vorhandenen Synergismen und Korrelationen wird zu einem späteren Zeitpunkt noch genauer eingegangen (vgl. dazu Kapitel 7.5).

### 7.2.2 Pyrolysemechanismen von Cell-PNSi, Cell-PN und Cell-P sowie Freisetzung von H<sub>2</sub>O, CO und CO<sub>2</sub>

Nachfolgend sind die Pyrogramme von Cell-PNSi\_0, Cell-PN\_0 und Cell-P\_0 nach einer Py-GC/MS-Messung dargestellt (Abb. 36). Das obere Pyrogramm zeigt dabei die unmodifizierte Baumwolle, die gespiegelten Pyrogramme die Systeme Cell-PNSi\_0, Cell-PN\_0 und Cell-P\_0. Die ersten aufgeführten Messungen wurden in einem Pyrolysetemperaturbereich von 150-350 °C aufgenommen. Weitere Pyrogramme entstanden bei einer Pyrolysetemperatur zwischen 350-500 °C (Abb. 38). Die Auswertung erfolgte qualitativ mittels Massenspektrometrie unter zur Hilfenahme der NIST-Datenbank. Des Weiteren wurde durch Normierung der Signale eine Gegenüberstellung der Systeme zur Rohware, um die Änderung der Zersetzungsprodukte sowie Verhältnisse von z.B. Levoglucosenon (LGO), Levoglucosan (LG), Furfural (FF) und Dianhydroglykopyranose (DHG) betrachten zu können, realisiert (siehe Abb. 39 und Abb. 40). Dies wurde durch gleiche Einwaage der Proben (jeweils 2 mg) ermöglicht. Das Hauptzersetzungsprodukt der Cellulose, Levoglucosan, wurde zudem als Referenzsubstanz anhand derselben Methode analysiert. Eine eindeutige Auswertung war aber aufgrund der Komplexität sowie starken Signalverbreiterungen nicht möglich. Vergleiche der modifizierten Proben wurden zudem unter Berücksichtigung bereits literaturbekannter Zersetzungsprodukte der Cellulose durchgeführt <sup>[1]</sup> <sup>[115]</sup> <sup>[102]</sup>.



**Abb. 36: Pyrogramme im Temperaturbereich 150-350 °C. Rohware in Gegenüberstellung zu Cell-P\_0, Cell-PN\_0 und Cell-PNSi\_0. 1: Fufural, 2: Levoglucosenon, 3: 1,4;3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glukopyranose, 4: Levoglucosan.**



Nachfolgend sind ausgewählte Retentionszeiten von Zersetzungsprodukten bei der Pyrolyse im Bereich 150-350 °C mit den entsprechenden Verbindungen aufgelistet. Dargestellt sind dabei nur Verbindungen, welche eine hohe Übereinstimmung (> 30% mit der NIST-Datenbank) aufwiesen und eindeutig zugeordnet werden konnten. Auch aufgrund der Komplexität der Zersetzung von Cellulose und der resultierenden hohen Anzahl von Zersetzungsprodukten (mindestens 37 <sup>[160]</sup>) wurde dies so angewendet.

**Tab. 6: Ausgewählte Retentionszeiten sowie die entsprechenden Verbindungen der Rohware zwischen 150-350 °C.**

| Zeit [min] | Verbindung*  |
|------------|--|
| 1.418      | CO <sub>2</sub>                                      |
| 2.537      | Ameisensäure   |
| 2.769      | Essigsäure   |
| 3.054      | 1-Hydroxy-2-propanon (Acetol)                        |
| 4.008      | Butandial  |
| 4.551      | Furfural   |
| 4.849      | 2-Furanmethanol                                      |
| 5.630      | 2(5H)-Furanon  |
| 5.769      | 1,2-Cyclopentandion                                  |
| 6.279      | 5-Methyl-2-furancarboxaldehyd                        |
| 7.219      | 3-Methyl-1,2-cyclopentandion                         |
| 8.279      | Cyclopropylcarbinol                                  |
| 8.491      | Levoglucosenon                                       |
| 8.570      | 3-Ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-on                 |
| 9.895      | 1,4;3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glukopyranose         |
| 10.166     | 5-(Hydroxymethyl)-2-furancarboxaldehyd (5-HMF)       |
| 15.686     | Levoglucosan (1,6-Anhydro- $\beta$ -D-glukopyranose) |
| 18.603     | n-Hexadecansäure                                     |
| 20.457     | Octadecansäure                                       |

\*Daten wurden mit Hilfe von NIST MS Search 2.0 ermittelt.

**Tab. 7: Ausgewählte Retentionszeiten sowie die entsprechenden Verbindungen von Cell-P\_0 zwischen 150-350 °C.**

| Zeit [min] | Verbindung*  |
|------------|--|
| 0.724      | CO <sub>2</sub>                                      |
| 2.896      | Essigsäure   |
| 2.982      | 1-Butanol  |
| 3.154      | 1-Hydroxy-2-propanon (Acetol)                        |
| 4.008      | Butandial  |
| 4.551      | Furfural   |
| 4.849      | 2-Furanmethanol                                      |
| 5.531      | Acetylfuran  |
| 5.776      | 1,2-Cyclopentandion                                  |
| 6.273      | 5-Methyl-2-furancarboxaldehyd                        |
| 6.525      | Isomaltol  |
| 7.240      | 3-Methyl-1,2-cyclopentandion                         |
| 7.988      | 3-Methylphenol                                       |
| 8.074      | Furylhydroxymethylketon                              |
| 8.279      | Cyclopropylcarbinol                                  |
| 8.412      | 2,3-Dimethylfumarsäure                               |
| 8.544      | Levoglucosenon                                       |
| 8.783      | Allomaltol   |
| 10.008     | 1,4;3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glukopyranose         |
| 10.359     | 5-(Hydroxymethyl)-2-furancarboxaldehyd (5-HMF)       |
| 14.180     | Levoglucosan (1,6-Anhydro- $\beta$ -D-glukopyranose) |

\*Daten wurden mit Hilfe von NIST MS Search 2.0 ermittelt.

**Tab. 8: Ausgewählte Retentionszeiten sowie die entsprechenden Verbindungen von Cell-PN\_0 zwischen 150-350 °C.**

| Zeit [min] | Verbindung*                   |
|------------|-------------------------------|
| 1.398      | CO <sub>2</sub>               |
| 2.869      | Essigsäure                    |
| 3.114      | 1-Hydroxy-2-propanon (Acetol) |
| 4.233      | 2-(5H)-Furanon                |
| 4.623      | Furfural                      |
| 4.961      | 2-Furanmethanol               |
| 5.829      | 2-(5H)-Furanon                |
| 5.974      | 1,2-Cyclopentandion           |
| 6.438      | 5-Methyl-2-furancarboxaldehyd |

Fortsetzung von Tab. 8.

| Zeit [min] | Verbindung*  |
|------------|--|
| 7.345      | 3-Methyl-1,2-cyclopentandion                         |
| 8.120      | Furylhydroxymethylketon                              |
| 8.438      | 2-Methyl-1,3-cyclohexandion                          |
| 8.074      | Furylhydroxymethylketon                              |
| 8.590      | Levoglucosenon                                       |
| 8.828      | Allomaltol   |
| 10.034     | 1,4;3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glukopyranose         |
| 10.318     | 5-(Hydroxymethyl)-2-furancarboxaldehyd (5-HMF)       |
| 14.358     | Levoglucosan (1,6-Anhydro- $\beta$ -D-glukopyranose) |

\*Daten wurden mit Hilfe von NIST MS Search 2.0 ermittelt.

**Tab. 9: Ausgewählte Retentionszeiten sowie die entsprechenden Verbindungen von Cell-PNSi\_0 zwischen 150-350 °C.**

| Zeit [min] | Verbindung*  |
|------------|--|
| 1.202      | CO <sub>2</sub>                                      |
| 2.943      | Essigsäure   |
| 3.182      | 1-Hydroxy-2-Propanon (Acetol)                        |
| 4.533      | Furfural   |
| 4.851      | 2-Furanmethanol                                      |
| 5.771      | 1,2-Cyclopentandion                                  |
| 6.248      | 5-Methyl-2-Furancarboxaldehyd                        |
| 7.221      | 3-Methyl-1,2-cyclopentandion                         |
| 8.513      | Levoglucosenon                                       |
| 8.771      | Allomaltol   |
| 9.996      | 1,4;3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glukopyranose         |
| 10.327     | 5-(Hydroxymethyl)-2-furancarboxaldehyd (5-HMF)       |
| 14.261     | Levoglucosan (1,6-Anhydro- $\beta$ -D-glukopyranose) |

\*Daten wurden mit Hilfe von NIST MS Search 2.0 ermittelt.

Nach dem Broido-Shafizadeh-Mechanismus kommt es bei niedrigen Temperaturen zunächst zur Bildung von aktivierter Cellulose bzw. „Anhydrocellulose“<sup>[161]</sup>, d.h. der Polymerisationsgrad sinkt (Depolymerisierung). Bleibt die Temperatur nun weiterhin niedrig, kommt es aufgrund von Dehydratisierung zur Bildung von Kohle, Wasser und Gasen. Steigt die Temperatur, bestehen zwei mögliche Pyrolyse-Pfade. Zum einen kommt es

zur Ringöffnung und Umlagerung der Struktur, dabei entstehen Verbindungen wie Hydroxyaceton, Furane, Ketone, 5-(Hydroxymethyl)-2-furancarboxaldehyd, CO, CO<sub>2</sub> sowie weitere heterozyklischen Verbindungen. Zum anderen tritt eine glykosidische Spaltung ein, wobei Levoglucosan sowie Isomere davon entstehen (siehe Einleitung Abb. 12). Durch Folgereaktionen entstehen wiederum die zuvor beschriebenen Verbindungen und schlussendlich werden Kohle, Wasser und Gase gebildet [115-116].

Sowohl die Pyrogramme als auch die Auflistungen zeigten klare Unterschiede bei den freigesetzten Produkten. So kommt es im Vergleich zur Rohware bei den verschiedenen Systemen zur Bildung einer größeren Anzahl an Furanen (150-350 °C). Dadurch, dass bei diesen Temperaturen Dihydrogenphosphat vom Cellulosephosphat abgespalten wird und sich Phosphorsäure bzw. Polyphosphorsäuren bilden, findet eine Katalyse der Dehydratisierung und Zersetzung der Cellulose statt. Dabei treten unter den aciden Bedingungen sowie höheren Temperaturen sowohl intermolekulare (Quervernetzung) als auch intramolekulare Dehydrierungen (Cyclodehydrierung, Furanring-Bildung) [102, 162] auf.

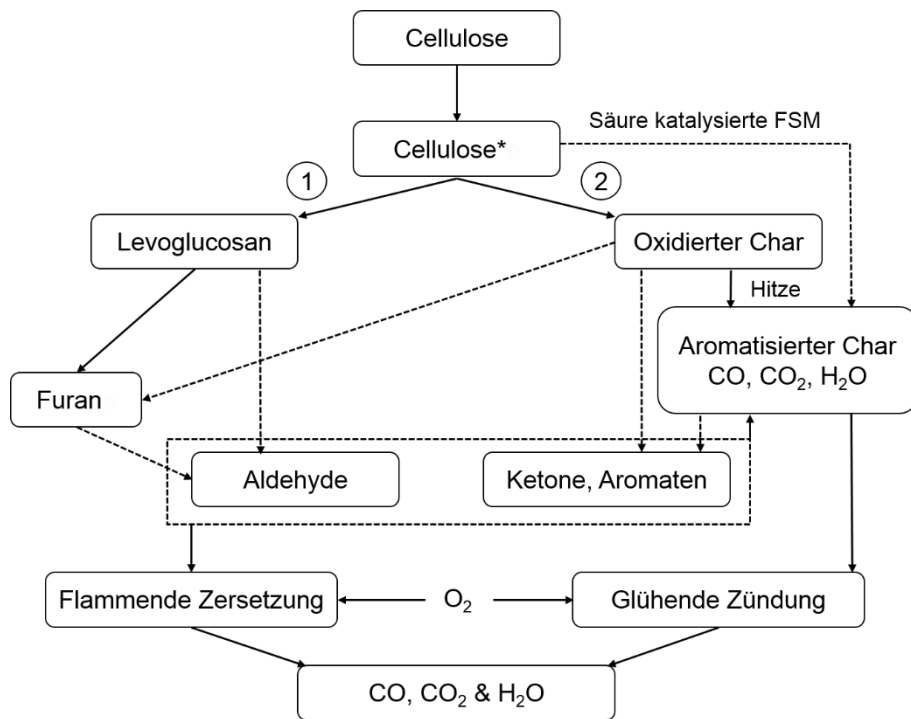
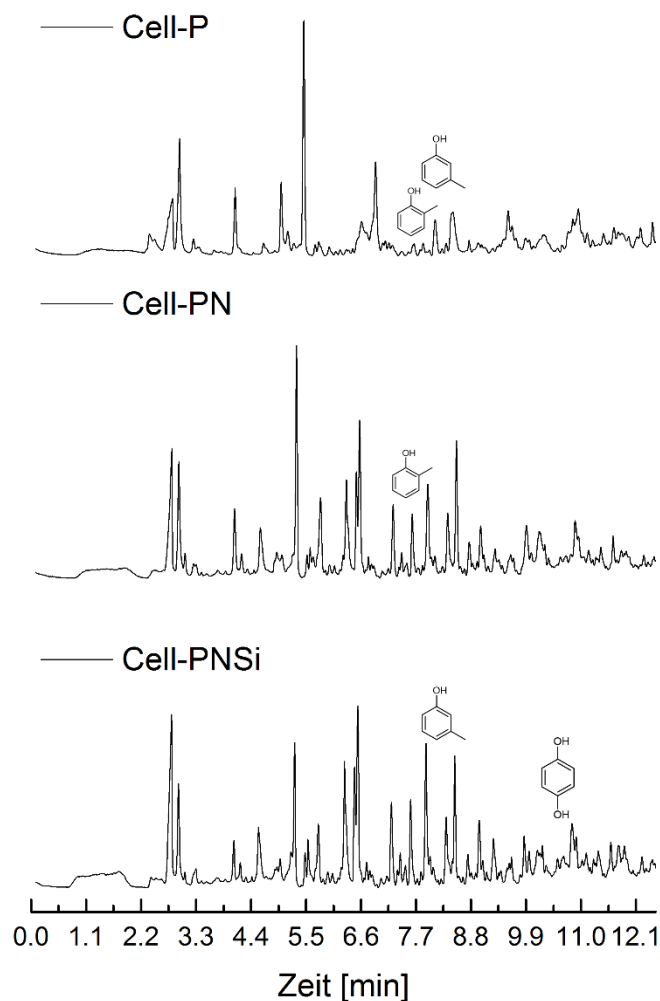


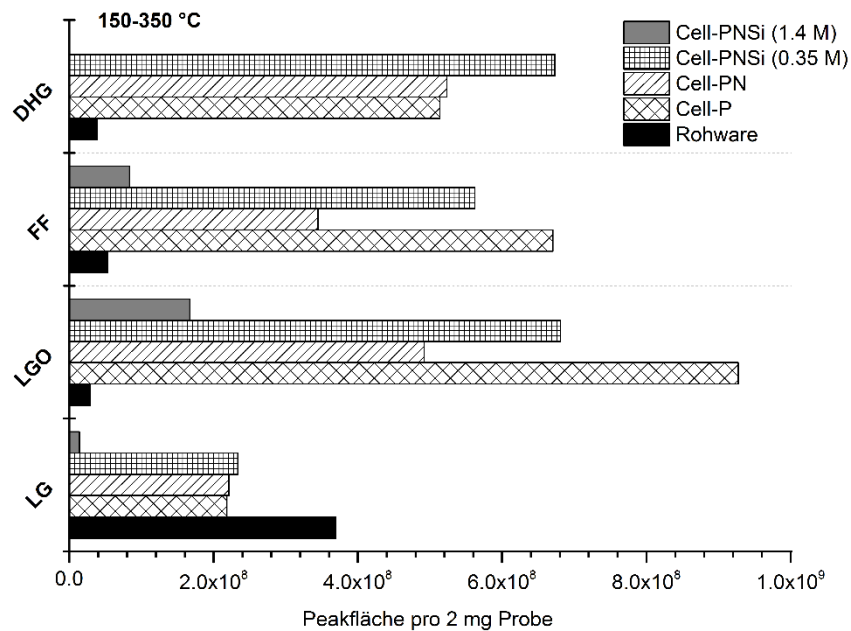
Abb. 37: Detailliertes Modell der Pyrolyse von Baumwolle an Luft [102].

Im Temperaturbereich von 350-500 °C war bei allen drei betrachteten Systemen die Freisetzung von aromatischen Verbindungen wie z.B. Phenolderivaten sowie Hydrochinon zu beobachten (siehe Abb. 38). Bei der unmodifizierten Cellulose waren diese Verbindungen im betreffenden Temperaturbereich nicht zu finden. Grund hierfür ist, dass es bei Zusatz des FSM anstelle der Bildung von Levoglucosan es zu einer favorisierten Oxidation des aliphatischen „Vorkondensats“ kommt (siehe Abb. 37). Folglich kommt es zur Ausbildung der genannten aromatischen Verbindungen. Laut Literatur treten diese Verbindungen vermehrt bei höherer Temperatur auf (400-800 °C) [102]. Beim Vergleich der Systeme wurde bei Cell-PNSi eine ausgeprägte Bildung der Verbindungen beobachtet, was wiederum die bessere Effizienz bezüglich des „charrings“ bestätigt.



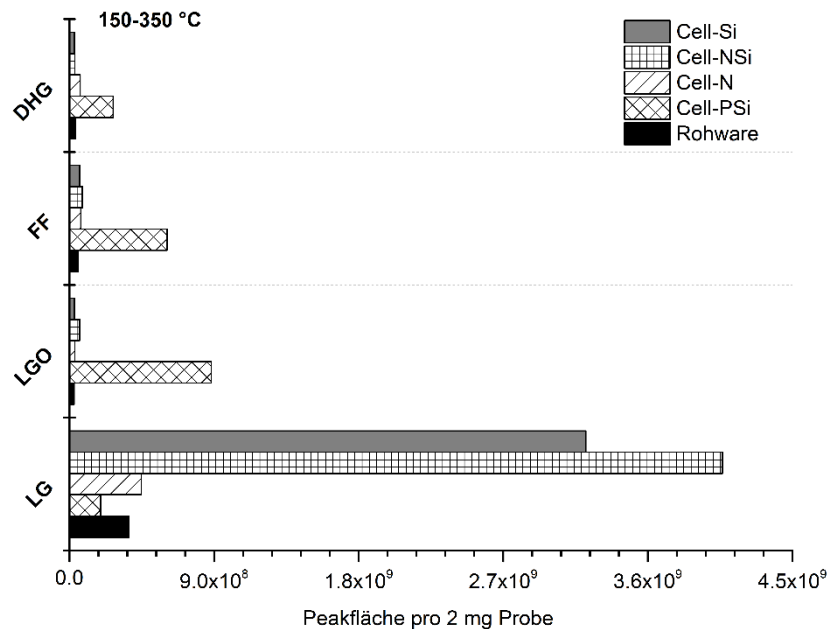
**Abb. 38: Ausschnitte der Pyrogramme im Temperaturbereich von 350-500 °C. Gegenüberstellung von Cell-P\_0, Cell-PN\_0 und Cell-PNSi\_0.**

Ebenfalls entstanden im Bereich von 150-350 °C sowie 350-500 °C im Vergleich zur Rohware deutlich geringere Mengen an Levoglucosan. Dies kann auf die Inhibierung der C6-Position der Cellulose zurückgeführt werden, welche reaktiver als die anderen OH-Positionen ist und somit meistens die Derivatisierung eingeht [163-164]. Ist diese Position nun durch eine anspruchsvollere Abgangsgruppe besetzt, wird die Bildung von Levoglucosan unterdrückt bzw. verzögert (siehe Abb. 41 [165]). Die Bildung über das Glukoseintermediat [166] oder ein Glukoseintermediat mit freiem Radikal[161] [167] oder ein ionischer Übergangszustand der Glukoseeinheit [168] werden als mögliche Routen zur Bildung von Levoglucosan genannt. Spaltprodukte wie z.B. leicht flüchtige Gase von Levoglucosan sind hoch entflammbar, daher ist es für den Flammenschutz von höchster Priorität, die Levoglucosan-Bildung zu unterdrücken bzw. zu reduzieren [169]. Gleichzeitig zu der Inhibierung von Levoglucosan konnte ein signifikanter Anstieg von Levoglucosenon festgestellt werden. In Abb. 39 sind die ermittelten Peakflächen verschiedener Pyrolyseprodukte normiert auf die Einwaage von 2 mg dargestellt. Die Systeme zeigen alle eine Zunahme der Verbindungen DHG, FF und wie bereits erwähnt LGO. Zudem konnte in Bezug auf das LGO:LG Verhältnis eine Zunahme von ursprünglich 0.1 (Rohware) auf 12 (System Cell-PNSi (1.4M)) erreicht werden.



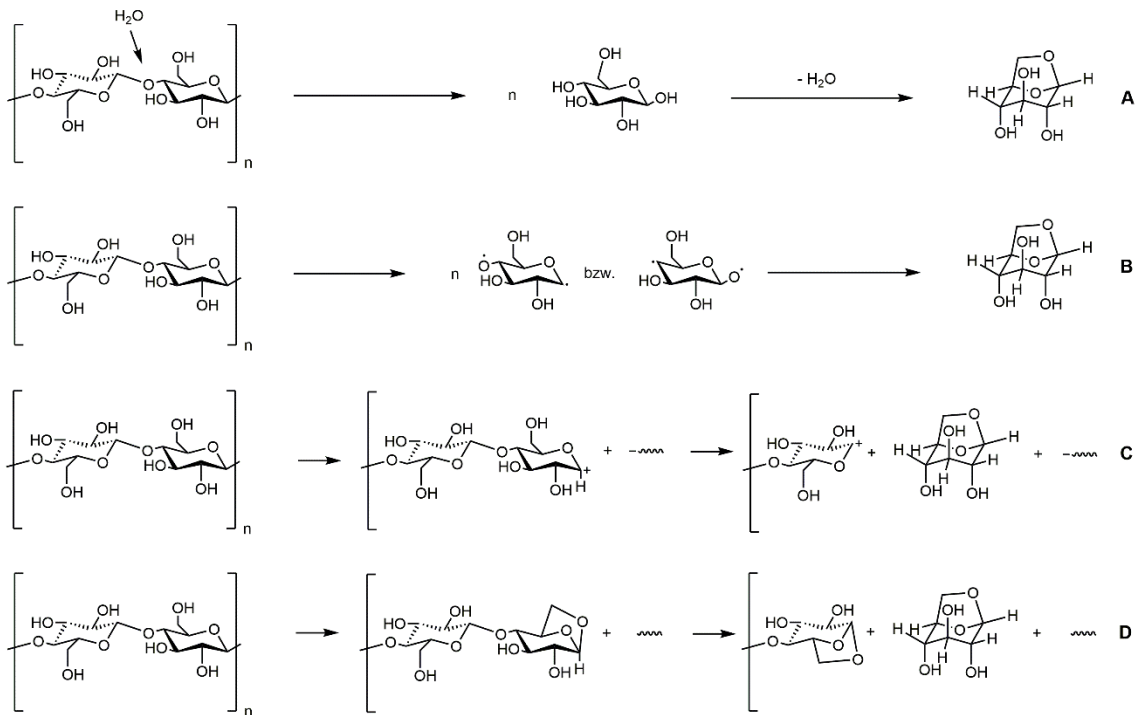
**Abb. 39: Peakflächen relevanter Produkte bei der Zersetzung von Cellulose von Cell-P, Cell-PN, Cell-PNSi (2 Konz.) und der Rohware, gemessen mittels Py-GC/MS. Peakflächen normiert auf 2 mg Probe.**

Diese signifikante Steigerung steht im Zusammenhang mit der katalytischen Wirkung der Phosphorsäure. Bei einem Phosphorgehalt von 1.0 Gew.-% kam es bereits zu einer Steigerung des Verhältnisse auf einen Wert von  $> 4.0$ . Bei einer Verdoppelung der P-Konzentration wurde das Verhältnis von LGO:LG verdreifacht.



**Abb. 40: Peakflächen relevanter Produkte bei der Zersetzung von Cellulose weiterer Systeme und der Rohware, gemessen mittels Py-GC/MS. Peakflächen normiert auf 2 mg Probe.**

Zur Überprüfung wurden auch die Peakflächen von Cell-Si, Cell-NSi, Cell-N sowie Cell-PSi betrachtet (Abb. 40). Bei allen Systemen ohne Phosphor kam es zu einer Erhöhung von LG. Vor allem bei der Gegenüberstellung mit der Rohware zeigen Cell-Si und Cell-NSi eine Zunahme an LG um den Faktor 9 bzw. 11. Die Bildung von LGO war verschwindend gering. Es wurde eindeutig nachgewiesen, dass durch Zusatz von Phosphor eine Umkehrung der Verhältnisse eintritt. LG wurde reduziert, bei LGO sowie FF und DHG konnte eine Zunahme beobachtet werden. Zudem wurde nochmals gezeigt, dass mit den phosphorhaltigen Systemen, die Pyrolyse, primär über die Pyrolyseroute 2 (Abb. 37) abläuft.



**Abb. 41: Bildungsmechanismen von Levoglucosan bei der Pyrolyse von Cellulose** <sup>[165]</sup>. Dargestellt sind die vier Hauptmechanismen. (A) Glukoseintermediat Mechanismus, (B) Mechanismus über Intermediat mit freiem Radikal, (C) ionischer Mechanismus, (D) Levoglucosan Kettenenden-Mechanismus.

Die Pyrolyse von Levoglucosan wurde betrachtet, um den durch die Inhibierung veränderten Pyrolysemechanismus genauer verstehen zu können. Nun ist es so, dass die Pyrolyse von Levoglucosan zu sehr vielen Zersetzungsprodukten führt und bekanntermaßen viele davon flüchtig und hochentzündlich sind <sup>[169]</sup>. Das erhaltene Pyrogramm gab daher keinen zufriedenstellenden Aufschluss über die Pyrolyse. Als geeignetere Methode sollte daher die STA-FTIR/MS Kopplung angewendet werden, um eben diese Verbindungen detektieren zu können und auch quantitative Vergleiche mit den flammhemmend modifizierten Proben zu ermöglichen. Die Resultate werden nachfolgend diskutiert.

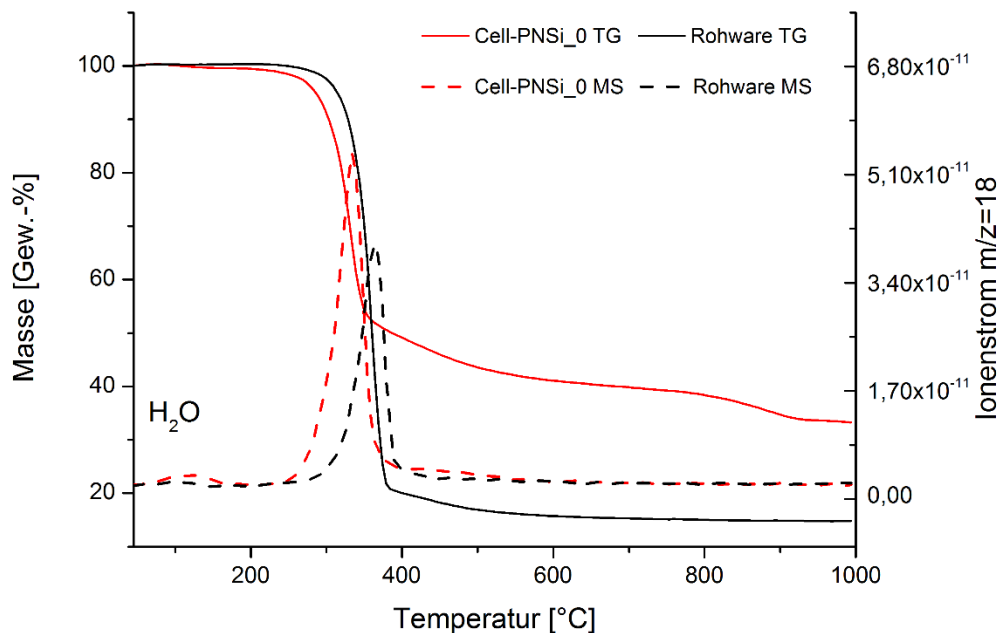
Anhand der Py-GC/MS-Studien zeigte sich eine signifikante Abnahme von LG mit Hilfe von phosphorhaltigen FSM-Systemen, zudem konnte mit steigendem Phosphorgehalt eine Zunahme des LGO:LG Verhältnisses beobachtet werden, was die katalytische Aktivität der Phosphorsäure nochmals verdeutlicht. Durch die vermehrte Entstehung von Furanen und Phenolderivaten konnte zudem der favorisierte Pyrolysepfad über die Ausbildung von aromatischen Kohlerückständen belegt werden.



Die verschiedenen Systeme zersetzten sich auf unterschiedliche Art und Weise. So wurden durch die Py-GC/MS-Messungen zwar Informationen über zwei wichtige Temperaturbereiche der Pyrolyse von Cellulose erhalten. Dabei konnten jedoch nur bestimmte Zersetzungsprodukte identifiziert werden. Mit Hilfe der STA-FTIR/MS Kopplung war es möglich sehr leicht flüchtige Komponenten zu analysieren, um auch diesen Bereich der Pyrolyse abzudecken. Es wurden unter anderem Verbindungen wie CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O erfasst, auf die hier nun der Fokus gelegt wurde. Gleichzeitig wurden die freigesetzten Mengen der flüchtigen Verbindungen quantitativ über massenselektive Messungen und auf Basis von Kalibriergeraden mit Hilfe von Calciumoxalat-Monohydrat ermittelt.

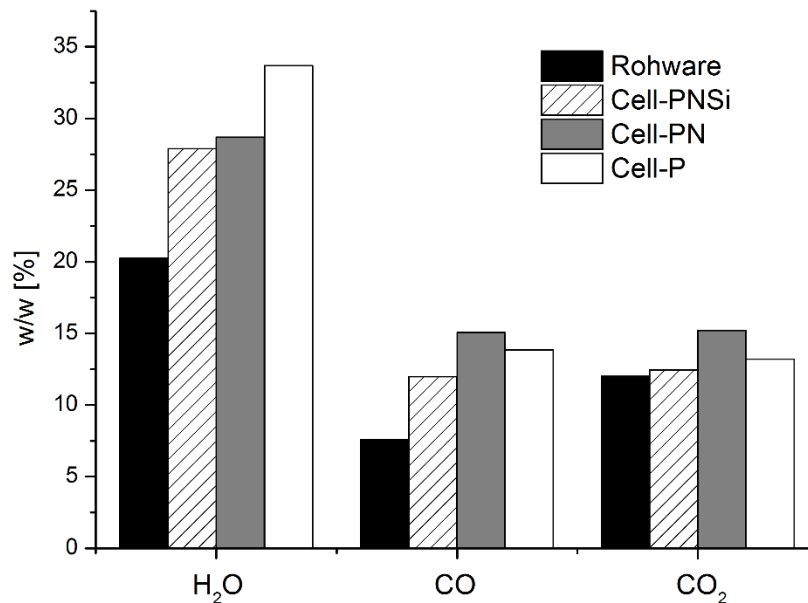
Gerade der Temperaturbereich  $> 300$  °C war für die Verbindungen H<sub>2</sub>O, CO und CO<sub>2</sub> von großem Interesse, denn in diesem Bereich kommt es zur Depolymerisation der glykosidischen Strukturen der Cellulose sowie zur Bildung von Kohlerückständen unter gleichzeitiger Freisetzung der besagten Verbindungen <sup>[170]</sup>.

Bei den zuvor beschriebenen thermogravimetrischen Messungen (Kapitel 7.2.1) zeigte sich bereits deutlich der Unterschied zwischen unmodifizierter Baumwolle und den Derivaten. Die Onset-Temperatur war bei der Rohware zwar zu höheren Temperaturen verschoben, jedoch kam es bereits viel früher im Vergleich zu den Systemen Cell-PNSi\_0, Cell-PN\_0 sowie Cell-P\_0 zu einer deutlich geringeren Restmasse. Bei der gekoppelten TG-Messung waren die Restmassen generell höher, da aufgrund der vorgesehenen Detektion von H<sub>2</sub>O Helium als Probenspülgas verwendet wurde und somit keine oxidierenden Bedingungen vorhanden waren, was zu diesen höheren Restmassen führte <sup>[79]</sup>. Wurden nun die Daten des MS gegen die Temperatur aufgetragen, war analog zur Masseverlustkurve eine Verschiebung der modifizierten Proben zu niedrigeren Temperaturen zu verzeichnen (siehe Abb. 42). Dies korreliert mit dem Verlauf der TG-Kurven. Bei allen drei Systemen kommt es bereits bei niedriger Temperatur zur Freisetzung von H<sub>2</sub>O.



**Abb. 42: Verlauf der TG-Kurven von Cell-PNSi\_0 und der Rohware unter Helium sowie die MS-Spuren für H<sub>2</sub>O.**

Auch die IR- und MS-Signale für CO<sub>2</sub> und CO zeigten eine Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen. Dies war ein weiterer Beweis dafür, dass mit Hilfe von Flammschutzmitteln die Dehydratisierung der Cellulose bei niedrigeren Temperaturen stattfindet. Die Mengen der freigesetzten Verbindungen sind in Abb. 43 grafisch dargestellt. Für den Vergleich wurden Proben mit nahezu identischem Phosphorgehalt herangezogen.



**Abb. 43: Quantitative Bestimmung von H<sub>2</sub>O, CO und CO<sub>2</sub> anhand der Kalibrierung über die Flächen der MS-Signale mittels Calciumoxalat-Monohydrat als Referenzmaterial.**

Für alle drei Systeme zeigte sich eine Zunahme an H<sub>2</sub>O, CO und CO<sub>2</sub>. Diese Zunahme wurde auch von anderen Arbeitsgruppen <sup>[120, 171]</sup> beobachtet, insbesondere bei säurekatalysierten Systemen oder auch bei Verwendung von anorganischen Salzen <sup>[1]</sup>. Cell-P\_0 setzte mit knapp 34 Gew.-% die größte Menge an H<sub>2</sub>O frei. Aber auch Cell-PNSi\_0 und Cell-PN\_0 konnten mit 8.0-9.0% mehr an freigesetztem H<sub>2</sub>O im Vergleich zur Rohware überzeugen. Die hohe Menge an H<sub>2</sub>O ließ auf einen gut funktionierenden Flammenschutz schließen, welcher die Dehydratisierung merklich beeinflusst. Durch diese Dehydratisierung wird ein kohlenstoffreicher Rückstand gebildet. Dadurch nimmt die Menge an CO, welche zu CO<sub>2</sub> oxidiert werden kann, ab. Es resultiert eine Abnahme des exothermen Prozesses bei der Zersetzung <sup>[39]</sup>. Die Verteilungen an CO und CO<sub>2</sub> waren bei den FSM relativ vergleichbar. In beiden Fällen wurden bei Cell-PN\_0 die größten Mengen freigesetzt. Vergleichend zur Rohware nahm das Verhältnis CO<sub>2</sub>/CO ab, was für eine Reduktion der Oxidationsreaktionen spricht. CO<sub>2</sub> wirkt im Brandfall zusätzlich verdünnend auf die Brenngase und kann somit die Brandausbreitung eindämmen. Der Einsatz von anorganischen Verbindungen für den Flammenschutz führt zu einer Erhöhung der H<sub>2</sub>O- wie

auch der CO<sub>2</sub>-Menge <sup>[170, 172]</sup>. Die Bildung von CO tritt bei der Pyrolyse vor allem auch bei Temperaturen von 800 °C auf, wenn es zur Spaltung der Aldehyde kommt <sup>[173]</sup>. Zudem wird die Menge an entstehendem CO und CO<sub>2</sub> durch die Heizrate beeinflusst. Höhere Heizraten führen zu höheren Werten <sup>[174]</sup>. In diesem Fall werden die Kohlenoxide durch die weitere Zersetzung von Levoglucosan (Bildung von H<sub>2</sub> und CO aus Formaldehyd <sup>[173]</sup>) oder direkt zu Beginn durch Aufbrechen der D-Glukose-Ringstrukturen gebildet.

Ein weiterer Untersuchungspunkt war die quantitative Bestimmung von H<sub>2</sub>O, CO und CO<sub>2</sub> in Abhängigkeit der Phosphorkonzentration. In Abb. 44 sind die für die drei Systeme gemessenen Mengen gegen die Phosphorkonzentrationen aufgetragen. Bei Cell-PNSi\_0 konnte in Bezug auf H<sub>2</sub>O sowie CO<sub>2</sub> eine kaum merkliche Zunahme verzeichnet werden, nur die CO Konzentration nahm deutlich zu (P > 1.0 Gew.-%). Dies bedeutet, dass die exotherme Zersetzung reduziert und weniger CO zu CO<sub>2</sub> oxidiert wird. Auf diese Weise entsteht ein kohlenstoffreicher Rückstand <sup>[39]</sup>. Cell-PN\_0 zeigte generell einen leichten Trend zu höheren Werten der H<sub>2</sub>O Entwicklung (26.5-31.8%), jedoch kam es bei P > 2.0 Gew.-% zu einer leichten Abnahme von CO (von 20.1 auf 17.5%) und CO<sub>2</sub> (16.6 auf 14.9%). Schließlich wurde bei Cell-P\_0 ein leichter Anstieg der H<sub>2</sub>O-Menge unter gleichbleibender CO- und CO<sub>2</sub>-Konzentration gefunden. Daraus ließ sich ableiten, dass die Phosphorkonzentration keinen signifikanten Einfluss auf die resultierende Freisetzung an H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> hat, die CO-Konzentration aber durchaus beeinflusst wird. Zudem wird verdeutlicht, dass die Elementkombinationen einen Einfluss haben. So wird bei Cell-P\_0 sehr viel Wasser freigesetzt, was wie bereits beschrieben für eine sehr gute Dehydratisierung der Cellulose spricht. Die CO<sub>2</sub>-Werte sind hingegen geringer im Vergleich zu Cell-PN\_0. Dies bedeutet, dass hier primär der erste Pfad der Pyrolyse (Broido-Shafizadeh-Mechanismus) stattfindet <sup>[172]</sup>. Dies wäre auch mit den geringeren Restmassen konform. Cell-PNSi\_0 zeigt im Vergleich zu Cell-PN\_0 niedrigere Werte an CO und CO<sub>2</sub>. Die Freisetzung der Gase und die Oxidationsreaktionen konnten somit reduziert werden. Die Wirkung von Silizium unterstützt dies: kommt es zur Ausbildung der Schutzschicht aus SiO<sub>x</sub>-Netzwerken <sup>[72, 79]</sup>, wird die Cellulose vor weiterer Zersetzung und Oxidation geschützt. Dies resultiert wieder in größeren Restmassen und kann auch für die geringere Menge an gebildetem CO<sub>2</sub> verantwortlich sein.

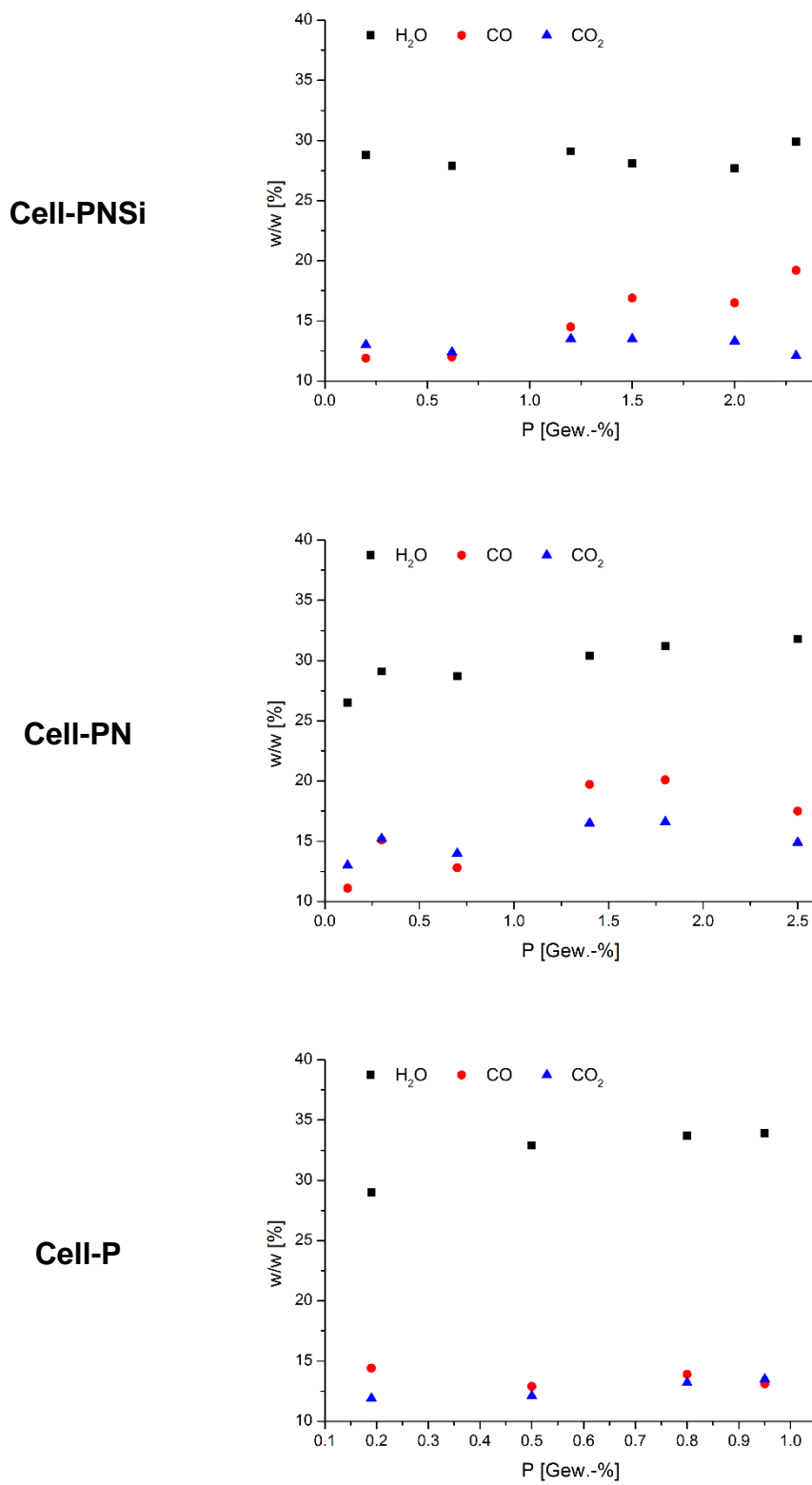
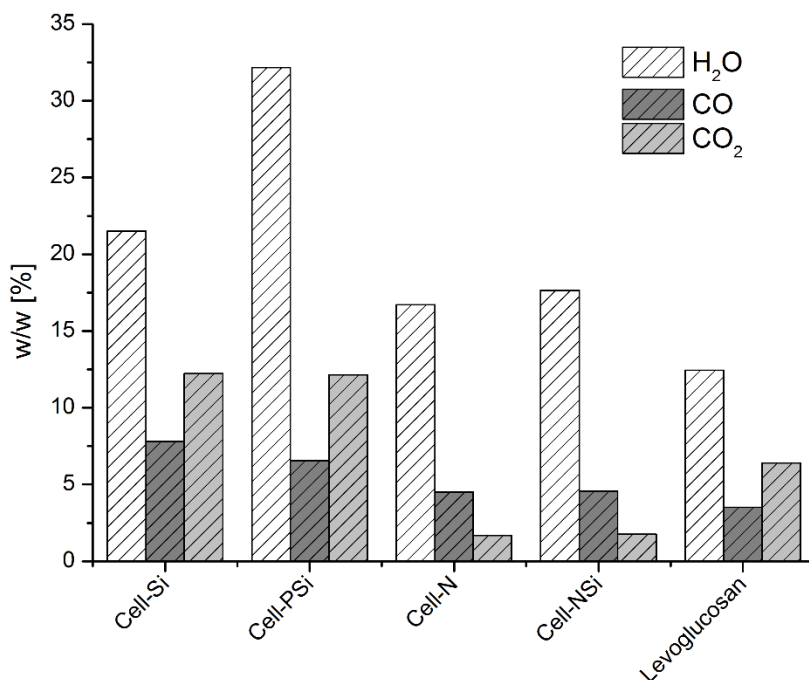


Abb. 44: Bildung von H<sub>2</sub>O, CO und CO<sub>2</sub> in Abhängigkeit des P-Gehalts der verschiedenen Systeme.

7.2.2.1 Vergleich der freigesetzten Gase bei den Referenzsystemen

Um ein tiefergehendes Verständnis der genauen Zusammenhänge der Elementkombinationen mit der resultierenden Freisetzung von H<sub>2</sub>O, CO und CO<sub>2</sub> zu bekommen, wurden auch die Referenzsysteme Cell-Si, Cell-PSi, Cell-N, Cell-NSi sowie Levoglucosan mittels STA-FTIR/MS Kopplung untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 45 dargestellt. Für die Referenzsysteme wurde für Cell-Si, Cell-PSi und Cell-NSi ein 4.0 gew.-%iger Sol/Gel-Ansatz eingesetzt. Die Phosphorylierung bei Cell-PSi wurde mit 1.4 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> durchgeführt. Die Konzentration an Harnstoff betrug 4.17 M.



**Abb. 45: Darstellung der freigesetzten Mengen an H<sub>2</sub>O, CO und CO<sub>2</sub> der Referenzsysteme bzw. -verbindungen.**

Eine deutlich erhöhte Freisetzung an H<sub>2</sub>O wurde beim Cell-PSi System beobachtet. Bei Cell-Si wurde ebenfalls mehr H<sub>2</sub>O detektiert, jedoch war der Wert im Vergleich zur Rohware nur leicht erhöht (~ 20%, siehe Abb. 43). Die gebildete Menge an CO und CO<sub>2</sub> waren bei beiden Systemen vergleichbar, wobei mehr CO<sub>2</sub> als CO gebildet wurde (CO<sub>2</sub>/CO: 1.6 (Cell-Si) und 1.8 (Cell-PSi)). Die stickstoffbasierten Systeme Cell-N und Cell-NSi zeigten deutlich geringere Werte an H<sub>2</sub>O (16-18%) auf. Auch wurde eine deutliche Reduktion an CO (4.5%) und CO<sub>2</sub> (2.0%) festgestellt, wobei im Vergleich zu Cell-Si

und Cell-PSi nun mehr CO und weniger CO<sub>2</sub> (Reduktion von ~12% auf 2.0%) gebildet wurde. Die Produktverteilung bei reinem Levoglucosan sah ähnlich zum Cell-Si und Cell-PSi System aus, wobei sich bei der Zersetzung H<sub>2</sub>O, CO und CO<sub>2</sub> in reduzierten Mengen bildeten. Wurden diese Ergebnisse nun mit den Hauptsystemen in Verbindung gebracht, konnten die Zusammenhänge besser nachvollzogen werden. Bereits beim System Cell-P zeigte sich eine signifikante Erhöhung der Freisetzung von H<sub>2</sub>O, vor allem in Bezug auf die Rohware. Auch bei der Gegenüberstellung der anderen Systeme (Cell-PN und Cell-PNSi) wurde dies deutlich. Das Referenzsystem Cell-PSi zeigte einen vergleichbaren Wert, Cell-Si hingegen führte nur zu einer leichten Erhöhung im Vergleich zur Rohware. Es war nun von großem Interesse den Grund herauszufinden, weshalb die Systeme Cell-PN und Cell-PNSi, trotz ihrer besseren Effektivität als Flamm- schutzmittel, geringere Mengen an H<sub>2</sub>O produzierten. Dies lässt sich anhand der Systeme Cell-N sowie Cell-NSi beantworten. Der Zusatz von Harnstoff führte zu einer deutlichen Reduktion der entstandenen Wassermenge, da das entstandene Cellulose- carbamat die Dehydratisierung der Cellulose nicht wie Phosphorsäure katalysieren kann und somit zu einer geringeren Freisetzung von Wasser führt. Durch Zusatz von Silizium wurde der Wert wieder leicht erhöht, entsprechend der Ergebnisse für Cell-Si. Harnstoff trug also, wie bereits vermutet, tatsächlich zu dieser Reduktion bei. Interessant ist auch, dass die Verhältnisse von CO und CO<sub>2</sub> bei den Hauptsystemen relativ ausgeglichen waren. Bei den Referenzsystemen konnte entweder vermehrt CO<sub>2</sub> gefunden werden (Cell-Si und Cell-PSi) oder aber überwiegte CO (Cell-N und Cell-NSi). Nazaré et al. beschrieben, dass eine Abnahme des CO<sub>2</sub>/CO-Verhältnisses für eine Inhibierung der Zersetzung des Polymers spricht, was wiederum in höheren Restmassen resultiert <sup>[175]</sup>, was wie bereits beschrieben der Reduktion der exothermen Reaktionen zugrunde liegt <sup>[39]</sup>. Des Weiteren postulierten Mouritz et al., dass sowohl die Polymerstruktur, das Vorhandensein von Sauerstoff als auch die Umgebungstemperaturen einen immensen Einfluss auf das CO<sub>2</sub>/CO-Verhältnis haben <sup>[176]</sup>. Es wird daher vermutet, dass es durch die Kombination mit Harnstoff zu einer Senkung von CO<sub>2</sub> kommt und somit auch bessere flammhemmende Eigenschaften resultieren. Stickstoff scheint daher das CO<sub>2</sub>/CO-Verhältnis zu beeinflussen. Wie bereits in Kapitel 7.2.1 beschrieben, ist Harnstoff notwendig, um die Cellulose zu quellen und größere Mengen als 1.0 Gew.-% an Phosphor

anzubinden. Denn nur dadurch war eine ausreichende Substitution der Celluloseeinheiten möglich, welche dann bei den höheren Temperaturen eine ausreichende Menge an Pyrophosphaten ausbilden konnten. Es wurde somit nochmals verdeutlicht, dass es nicht ausreicht das Augenmerk nur auf bestimmte Bereiche der Pyrolyse zu legen oder einzelne Systeme direkt zu vergleichen. Vielmehr müssen die Systeme sowohl als Ganzes vor allem aber auch in jeder erdenklichen Kombination betrachtet werden, um die Pyrolysemechanismen bestmöglich nachvollziehen zu können.

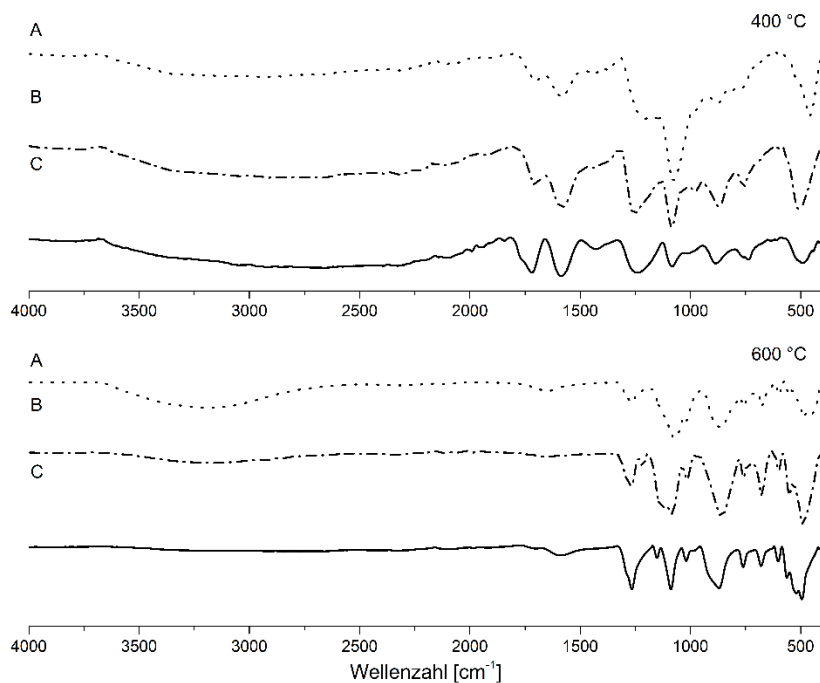
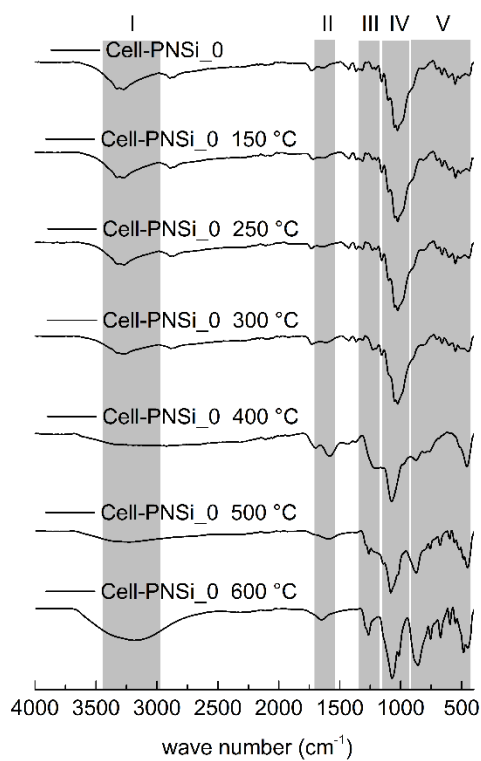
Die Untersuchung des Hauptzersetzungsproduktes der Cellulose, Levoglucosan, sollte nochmals dazu dienen die verschiedenen Bereiche der Pyrolyse genau zu verstehen und den Einfluss von Levoglucosan auf die Zersetzung zu verdeutlichen. Li et al. <sup>[173]</sup> untersuchten unter anderem die Beeinflussung der Pyrolysetemperaturen auf die Zersetzung von Levoglucosan. So konnte mittels EGA-FTIR Kopplung festgestellt werden, dass bei Temperaturen bis 800 °C die CO<sub>2</sub>-Konzentration überwiegt und nur leicht von der Temperaturerhöhung beeinflusst wurde, ab 800 °C überwiegt jedoch CO. Dabei spielt Formaldehyd eine wichtige Rolle, welches sich bei ca. 550 °C thermisch zu H<sub>2</sub> und CO zersetzt <sup>[173]</sup>. Die in dieser Arbeit erhaltenen Messwerte zeigen die Aufsummierung der freigesetzten Gase über den gesamten Temperaturverlauf (45-1000 °C). So wurde CO<sub>2</sub> als überwiegende Komponente im Vergleich zu CO festgestellt, was im Hinblick auf die Ergebnisse von Li et al. konsistent ist. Somit wurde nochmals verdeutlicht, wie wichtig die Aufgabe der FSM ist, das Verhältnis von CO<sub>2</sub>/CO zu reduzieren. Dadurch wird zum einen die Wärmefreisetzung durch den exothermen Prozess der Oxidationsreaktionen eingedämmt und zum anderen möglichst hohe Restmassen erhalten.



### 7.3 Pyrolyse-Studien mittels ATR-FTIR Spektroskopie

Neben den in-situ Studien zum Pyrolysemechanismus wurden auch ex-situ Untersuchungen mittels ATR-Spektroskopie durchgeführt. Dabei wurden die Proben zuvor mittels TGA bis zu einer bestimmten Temperatur unter Luftatmosphäre pyrolysiert und anschließend die ATR-FTIR-Spektren aufgenommen. Auf diese Weise sollte unterstützend zur Py-GC/MS sowie der TGA-MS Messungen die Wirkungsweise des Flammschutzes erarbeitet und die funktionellen Gruppen identifiziert werden. Da die Signale von Silizium- wie auch Phosphorverbindungen im Fingerprintbereich auftreten, wurden auch Studien von nur phosphorylierten Proben durchgeführt. Der detaillierte Spektrenverlauf ist nur für Cell-PNSi\_0 dargestellt (Abb. 46). Wichtige Temperaturbereiche mit relevanten Unterschieden sind für alle drei Systeme gegenübergestellt.

Im Bereich I ( $3400\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ) wurden die Schwingungen der OH-Gruppen ermittelt. Auffällig war, dass nach einer anfänglichen Abnahme bis zu einer Temperatur von  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine deutliche Zunahme des Signals bei  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  stattfand. Dies konnte auf die Si-OH Gruppen zurückgeführt werden, welche durch Wasserstoffbrücken verknüpft sind. Bereich II ( $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ ) zeigte für alle drei Systeme eine Zunahme und eine leichte Verschiebung der Signale bis  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , beruhend auf die zunehmende Konjugation der C=C-Bindungen, welche durch die Rückstände der Cellulose und ihrer Derivate sowie die Ausbildung von Komponenten, die C=O- und P=O-Bindungen besitzen, entstehen (Umlagerungsreaktionen im Molekül). Die Abschnitte III ( $1400\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ ) und IV ( $1100\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ ) zeigten beide zunehmend definierte Signale mit steigender Temperatur unter Abnahme der Signalanzahl. In diesem Bereich sind aromatische C=C-Bindungen ( $1584\text{ cm}^{-1}$ ) oder Carbonylgruppen mit konjugierten aromatischen Strukturen zu finden. Das Signal bei  $1440\text{ cm}^{-1}$  beruht auf überlappenden C=C- und C-H-Valenzschwingungen, die Bande bei  $1350\text{ cm}^{-1}$  kann den  $\nu(\text{O-H})$ - und  $\nu(\text{C=O})$ -Schwingungen zugeordnet werden, bei  $1250\text{ cm}^{-1}$  sind Etherbrücken zwischen Aromaten oder auch die  $\nu(\text{P=O})$ -Schwingung zu finden <sup>[164]</sup>. Und schließlich zeigen die Banden bei  $1150\text{ cm}^{-1}$  C-O und bei  $1050\text{ cm}^{-1}$  die primären C-OH-Schwingungen <sup>[177]</sup>. Durch die zunehmende Temperatur und beginnende Carbonisierung werden die Schwingungen immer schwächer oder verschwinden zum Teil komplett.



**Abb. 46: (Oben) ATR-FTIR Spektren von Cell-PNSi<sub>0</sub> im Detail. (Unten) Cell-PNSi (A), Cell-PN (B) und Cell-P (C) bei 400 und 600 °C.**

Bei höheren Temperaturen zersetzen sich viele der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen (Aufbrechen der 1,4-glykosidischen Verknüpfungen <sup>[178]</sup>). Zurück bleiben die  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingungen ( $\sim 1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ) sowie die Schwingung bei  $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{P}=\text{O})$  und größere Mengen an  $\text{H}_2\text{O}$  <sup>[164, 177-178]</sup>.

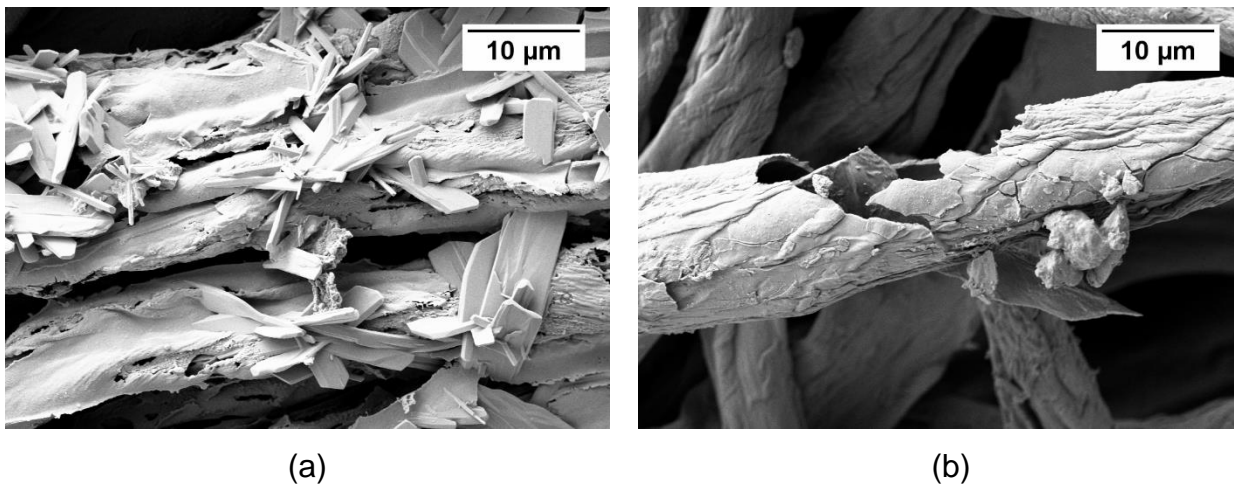
Etwa bei  $900\text{ cm}^{-1}$  (Bereich V) entsteht mit zunehmender Temperatur aus einer Schulter ein scharfer Peak, welcher für die Entstehung von Pyrophosphat und die damit verbundene P-O-P-Verknüpfung steht <sup>[164, 179]</sup>.

Eine klare Zuordnung der Signale zwischen  $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  war nicht möglich. Einerseits sind in diesem Bereich  $\alpha$ -Quarz-Strukturen von  $\text{SiO}_2$  zu finden <sup>[180]</sup>, jedoch waren diese Signale auch bei der Studie der nur phosphorylierten Proben zu finden (siehe Abb. 46). Demnach könnte es sich auch um phosphorhaltige funktionelle Gruppen handeln. So würde ein Signal bei  $810\text{ cm}^{-1}$  zu einer P-O-C Bindungen passen, wobei das Signal in den langwelligen Bereich verschoben wäre im Vergleich zur Literatur <sup>[181-182]</sup>. Zudem treten im Bereich von  $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  Deformationsschwingungen der aromatischen C-H Gruppen auf <sup>[177]</sup>.

Die Spektren der phosphorylierten Proben (Cell-PN\_0 und Cell-P\_0) zeigten einen ähnlichen Verlauf, wie die Proben von Cell-PNSi\_0. Jedoch wurde ersichtlich, dass die Pyrolyse dort schneller voran schreitet. Ein Indiz fürs dies ist, dass die Signale im Bereich II, III und IV viel schneller in ihrer Anzahl abnehmen und im Gegenzug weniger, dafür schärfere Signale resultieren. Die sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen werden vermutlich schneller ohne die zusätzliche Sol/Gel-Beschichtung freigesetzt bzw. ohne ausgebildete Schutzschicht treten vermehrt Oxidationsreaktionen ein und zurück blieben die C=C-Valenzschwingungen ( $\sim 1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ) sowie die Schwingung bei  $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{P}=\text{O})$  <sup>[164, 177]</sup>. Demnach verläuft die Pyrolyse und Umwandlung der Strukturen ohne Sol/Gel-Beschichtung deutlich schneller. Die Einflüsse der Sol/Gel-Beschichtung auf den LOI-Wert wurden durch die Schutzschicht-Ausbildung eindeutig nachgewiesen. Silizium wirkt sich verlangsamernd auf die thermisch-oxidative Zersetzung der Cellulose aus <sup>[79]</sup>.

### 7.3.1 Mikroskopische Untersuchungen mittels REM

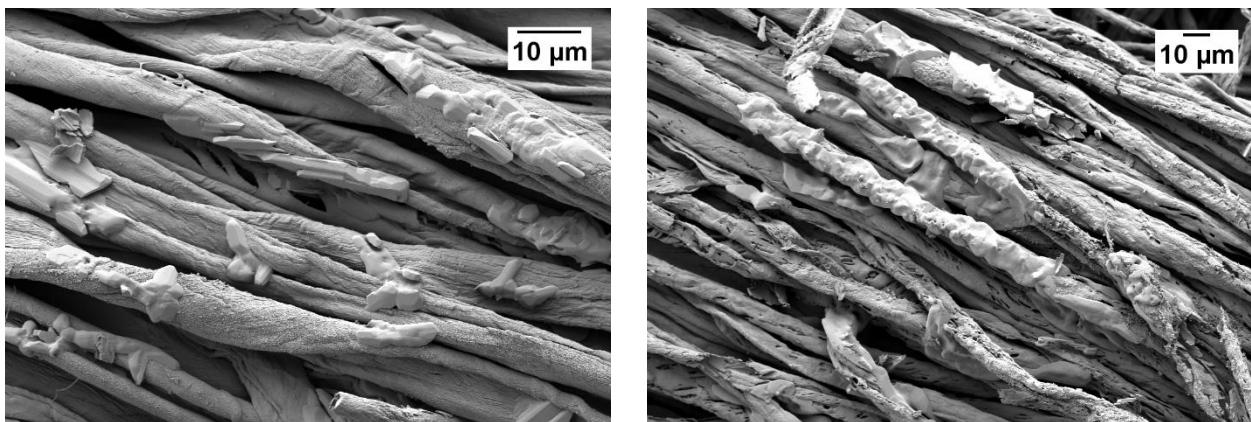
Alle drei Systeme zeigten ein sehr gutes Verkohlen bei den Brenntests wie z.B. der LOI-Bestimmung. Um mehr über die gebildeten Oberflächenstrukturen auszusagen, wurden REM-Aufnahmen der Verkohlungsrückstände aufgenommen. Zunächst wurde das System Cell-PNSi betrachtet (Abb. 47).



**Abb. 47:** Rückstände von Cell-PNSi nach der Bestimmung des LOI-Wertes. (a) Cell-PNSi\_0 und (b) Cell-PNSi\_5.

Bei Aufnahme (a) wurde die Ausbildung von Kristallen beim Verbrennen festgestellt. Diese wurden durch EDX-Mapping als Phosphoroxid bzw. Kaliumphosphatverbindungen identifiziert (siehe Abb. 50). Bei einer weiteren Probe besteht der Rückstand (Cell-PNSi\_5) aus Hohlfaser-ähnlichen Strukturen. Vergleichbare Ergebnisse zur Hohlfaserbildung nach dem Brenntest wurden auch von Alongi et al. nachgewiesen<sup>[77]</sup>. Auch sie untersuchten Sol/Gel-Systeme und fanden durch EDX-Mapping heraus, dass der Rückstand aus Silizium, Sauerstoff und Phosphor bestand. Demnach wurde die Ausbildung einer Schutzschicht aus  $\text{SiO}_x$ -Netzwerken<sup>[79]</sup> aber auch aus Pyrophosphaten<sup>[1, 8, 164]</sup> nachgewiesen. Zudem wurde sehr gut verdeutlicht, dass es sich um eine Oberflächenmodifizierung handelt und tiefer liegende Faserstrukturen nicht erreicht werden. Durch die Modifizierung der Faseroberflächen, bleiben nach der Zersetzung Fasergerüste bzw. Hohlfaserstrukturen übrig. Entsprechende Aufnahmen wurden auch von Cell-P und Cell-PN aufgenommen (Abb. 48). So zeigten sich an diesen Faseroberflächen eine Ausbildungen von Kristallen, wobei bei Cell-PN eine Umhüllung der Fasern sichtbar

wurde. In beiden Fällen sind die Faserstrukturen noch erkennbar, zudem konnten z.T. löchrige Oberflächenbereiche identifiziert werden.



**Abb. 48: Cell-P (links) und Cell-PN (rechts) nach dem Brenntest.**

Der Verlauf der Pyrolyse von Cell-PNSi, Cell-PN sowie Cell-P wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie grafisch verfolgt (Abb. 49, Cell-PNSi\_0). Bis zu einer Temperatur von 250 °C wurde bei Cell-PNSi\_0 keine sichtbare Veränderung festgestellt. Die Fasern zeigten alle eine hohe Integrität. Ab 300 °C zeigte sich eine geringfügige Veränderung der Faseroberfläche, es wurden zum Teil rauere Stellen sichtbar. Bei 400 °C wurden vereinzelt Kristalle beobachtet. Mittels EDX-Mapping war es möglich diese als Kaliumphosphatverbindungen, zu identifizieren (Abb. 50). Ab 500 °C entstanden mehr und mehr poröse Strukturen, wohingegen bei einer Temperatur von 600 °C eine Ummantelung der Fasern sichtbar wurde. Dies ist einerseits ein Indiz auf die Sol/Gel-Beschichtung und die Ausbildung von  $\text{SiO}_x$ -Netzwerken <sup>[72, 79]</sup> und andererseits ein Hinweis auf die zunehmende Verkohlung und Entstehung von Pyrophosphaten. Diesen ist es möglich, eine glasartige Schutzschicht auszubilden und somit den Übertritt niedermolekularer Pyrolyseprodukte in die Gasphase zu verhindern. Gleichzeitig wird der Zutritt von Sauerstoff zur kondensierten Phase unterbunden <sup>[164]</sup>.

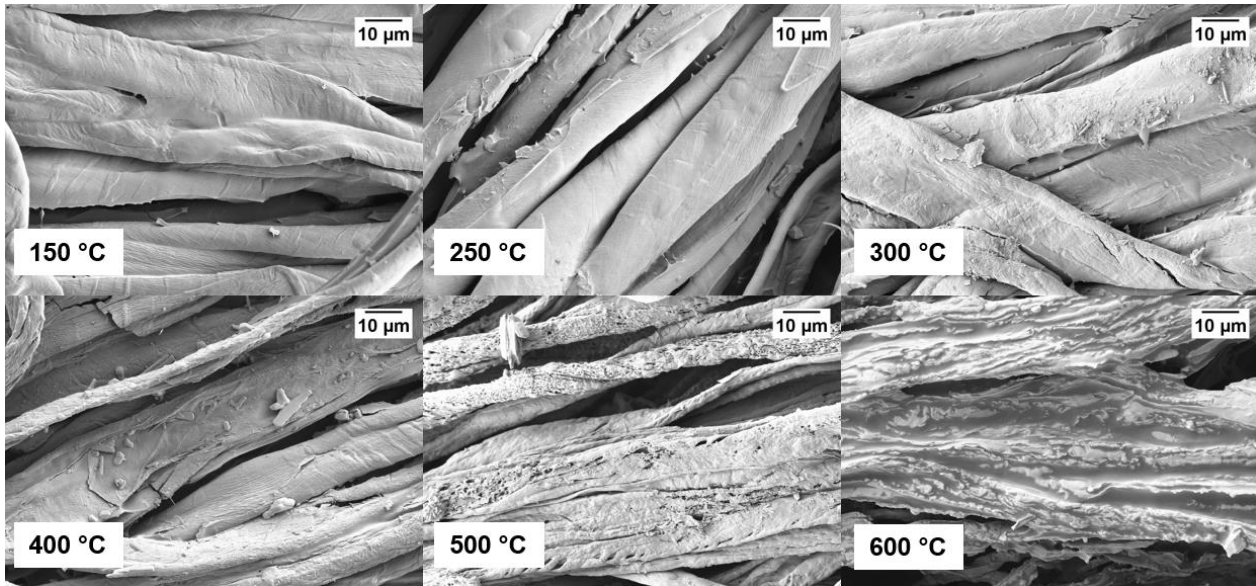


Abb. 49: REM-Aufnahmen von Cell-PNSi\_0 pyrolysiert bei unterschiedlichen Temperaturen.

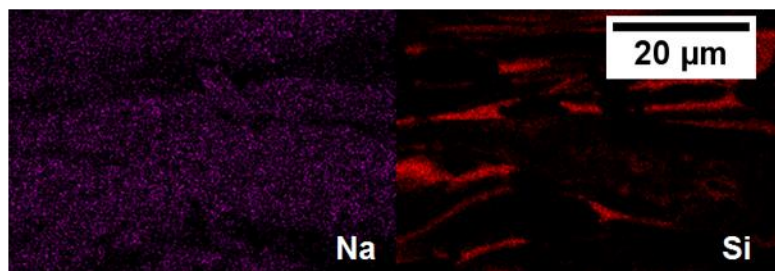
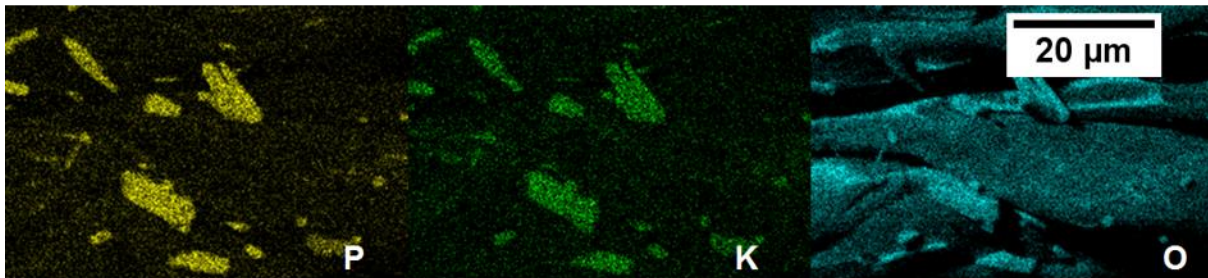
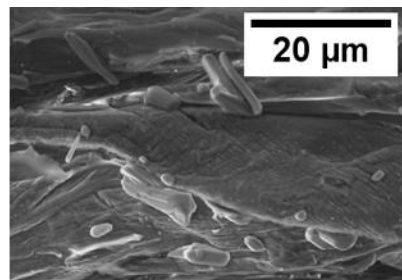
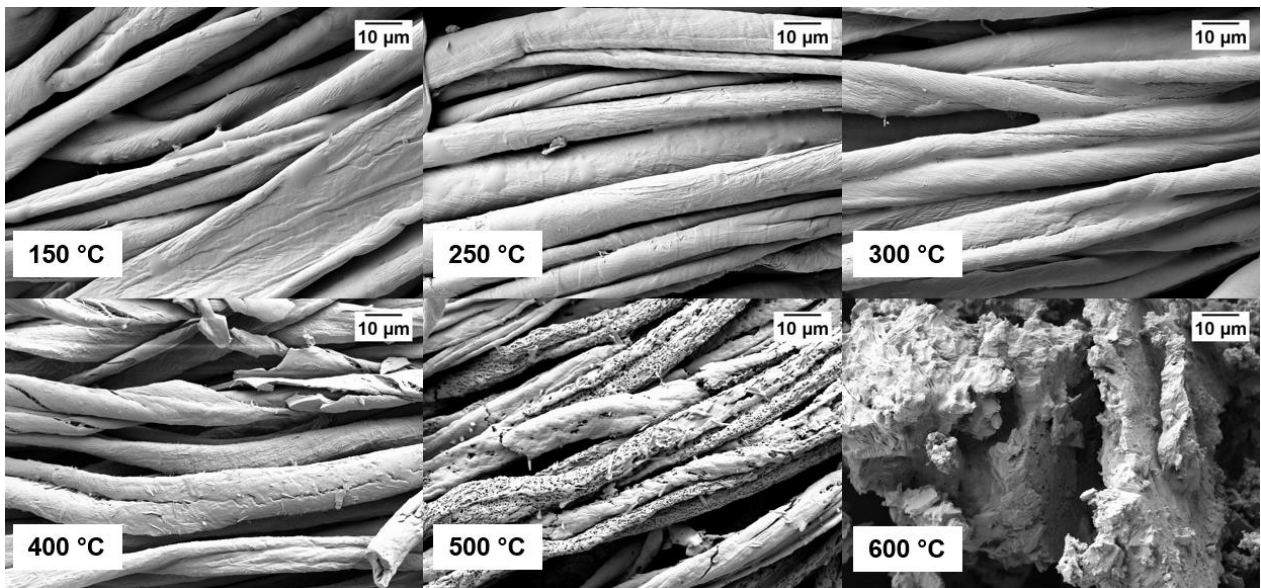


Abb. 50: EDX-Mapping des Verkohlungsrückstandes von Cell-PNSi\_0 (T= 400 °C).

Im Vergleich zu Cell-PNSi\_0 bildeten sich bei Cell-PN\_0 (Abb. 51) ab 400 °C kleine, runde Erhebungen aus, welche anhand der EDX-Untersuchungen Phosphoroxid bzw. Kaliumphosphatverbindungen zugeordnet werden konnten. Die glasartige Struktur, welche bei Cell-PNSi ab 600 °C sehr schön zu sehen war, wurde hier nicht nachgewiesen. Vielmehr ist eine relativ kompakte Struktur sichtbar, welche keine Faserstruktur mehr aufweist. Deutlich ist auch, dass aufgrund der fehlenden Xerogel-Schichtung ab 500 °C wesentlich mehr Stellen der Oberfläche abbrennen (großflächig löchrige Struktur).



**Abb. 51: REM-Aufnahmen von Cell-PN\_0 pyrolysiert bei unterschiedlichen Temperaturen.**

Für das System Cell-P\_0 (Abb. 52), wurde im Vergleich zu den anderen Systemen eigentlich eine schnellere Strukturveränderung erwartet. Es zeigte sich jedoch, wie auch bei den zuvor diskutierten Systemen, dass bis zu einer Temperatur von 400 °C keine signifikante Änderung der Faserstruktur erfolgt. Erst ab 500 °C kommt es, analog zu Cell-PN\_0, zur Ausbildung kleiner Ausbeulungen auf der Faseroberfläche. Diese nehmen bis 600 °C in ihrer Anzahl deutlich zu, sodass es zu einer kompletten Ummantelung der Faser mit solchen Erhebungen kommt. Im Zuge eines EDX-Mappings zeigte sich, dass es sich ebenfalls um Kaliumphosphatverbindungen handelte. Im Hinblick auf die vorherigen Untersuchungen ist dieses Ergebnis nachvollziehbarer und stimmig. So wurden negative Einflüsse des Stickstoffs auf die Zersetzung der Cellulose bereits in früheren Versuchen dokumentiert.

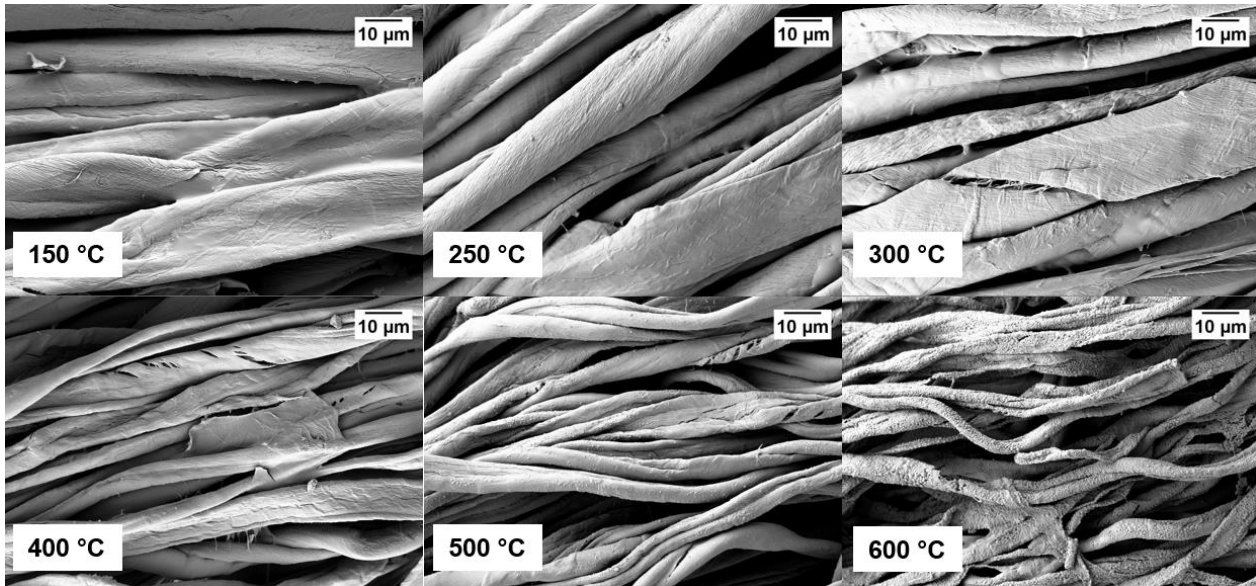


Abb. 52: REM-Aufnahmen von Cell-P\_0 pyrolysiert bei unterschiedlichen Temperaturen.

Bei allen drei Systemen tritt mit steigender Pyrolysetemperatur eine Zunahme der Signale in den Summenspektren von Phosphor, Kalium und Silizium, falls vorhanden, im Vergleich zu den weiteren Signalen wie z.B. Sauerstoff auf. Damit wurde nochmals die Ausbildung der Schutzschichten verdeutlicht.

Generell konnten mit den mikroskopischen Untersuchungen bereits ermittelte Resultate bestätigt werden. Cell-PNSi\_0 erweist sich demnach als das wirksamste flammhemmende System.

#### 7.4 Spezifische optische Rauchdichte

Die spezifische optische Rauchdichte wurde an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung mit Hilfe einer Rauchdichtekammer ermittelt. Diese Messungen sind von enormer Wichtigkeit, denn durch Reduktion der Rauchdichte ist im Falle eines Brandes eine leichtere sowie schnellere Flucht aus dem betroffenen Bereich möglich. In Tab. 10 und Abb. 54 sind die Ergebnisse der Messungen dargestellt. Die Rauchdichte ( $D_s$ ) der Rohware betrug 108.5. Durch die Verwendung von P- und N-basierten FSM, wird die Rauchdichte um 75% reduziert. Aus den Messungen geht auch hervor, dass die Rauchbildung bei den flammgeschützten Proben schneller eintritt (siehe Abb. 54). Bereits nach 77 s bildete sich bei Cell-PNSi, nach 99.5 s bei Cell-PN und bei Cell-P nach 100 s ein



Plateau aus. Bei der Rohware dauert es hingegen rund 452 s. Wie bereits bei den TGA-FTIR/MS Messungen diskutiert, wird im Falle der Entwicklung von Gasen wie CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O eine Verschiebung zu tieferen Temperaturen beobachtet. Auch die schnellere Raumentwicklung kann dadurch erklärt werden. Die Ergebnisse der maximalen spezifischen Rauchdichte sind konform mit den bisherigen Resultaten z.B. aus der LOI-Bestimmung. So wurde bei Cell-PNSi die geringste Raumentwicklung festgestellt. Cell-P zeigte eine mehr als doppelt so hohe Rauchdichte. Allerdings liegt dies auch daran, dass hier nur eine Phosphorkonzentration von lediglich 1.0 Gew.-% vorlag. Im Gegensatz dazu wiesen Cell-PNSi und Cell-PN einen P-Gehalt von 2.0 Gew.-% auf. Demzufolge ist die Phosphorkonzentration des Systems maßgebend für die Raumentwicklung bzw. den Messwert der spezifischen Rauchdichte. Aber auch eine Beeinflussung durch Stickstoff wäre denkbar, zumal dieser das CO<sub>2</sub>/CO Verhältnis zu beeinflussen vermag. Bei Betrachtung der Rückstände der Proben wurde ein deutlicher Unterschied zwischen der Rohware und den modifizierten Proben festgestellt. So war nach dem Verbrennen der Rohware so gut wie kein Rückstand zu erkennen, wohingegen sowohl Cell-PNSi, Cell-PN als auch Cell-P ein recht stabiles Gerüst carbonisierter Fäden ausbildeten. Auch deutlich zu sehen war, dass der Rückstand bei Cell-PNSi etwas heller als bei Cell-PN und Cell-P war. Zurück geführt wird dies auf die ausgebildete Schutzschicht aus Silikat.

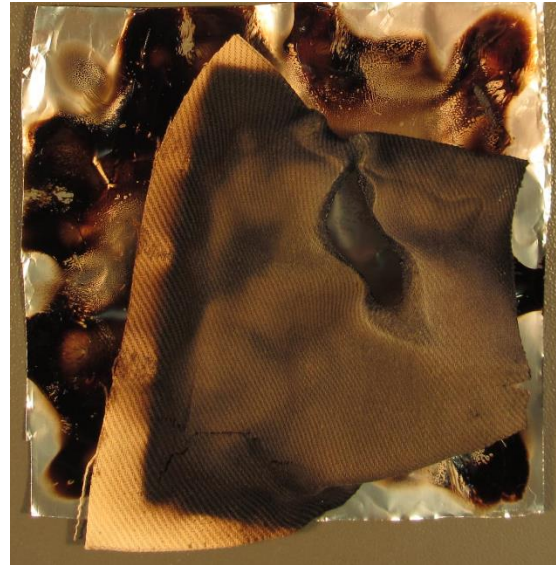
**Tab. 10: Prüfergebnisse bezüglich der Raumentwicklung.**

| <b>Probe</b>       | <b>Ds<sub>max</sub></b> | <b>Zeit bis Ds<sub>max</sub></b> |
|--------------------|-------------------------|----------------------------------|
| <b>Rohware</b>     | 108.40                  | 451.5                            |
| <b>Cell-PNSi_0</b> | 26.90                   | 77.0                             |
| <b>Cell-PN_0</b>   | 28.21                   | 99.5                             |
| <b>Cell-P_0</b>    | 61.87                   | 100.0                            |

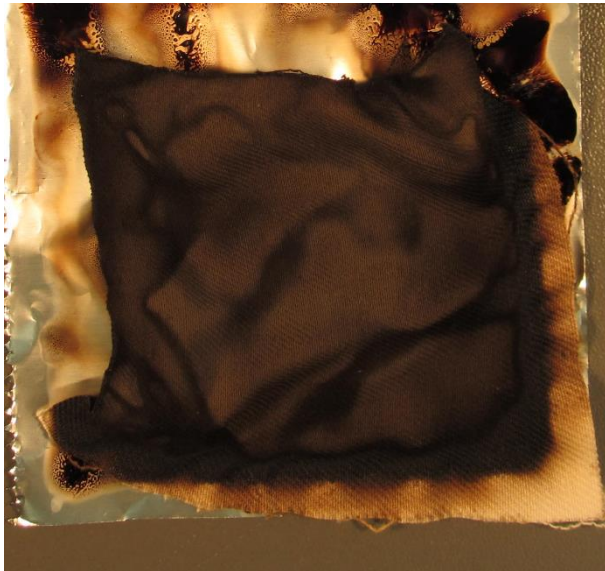
Bestrahlungsstärke von 25 kW/m<sup>2</sup>. Mittelwerte aus zwei Messungen.



**Rohware**



**Cell-PNSi\_0**



**Cell-PN\_0**



**Cell-P\_0**

**Abb. 53: Rückstände der Proben nach der Bestimmung der spezifischen Rauchdichte.**

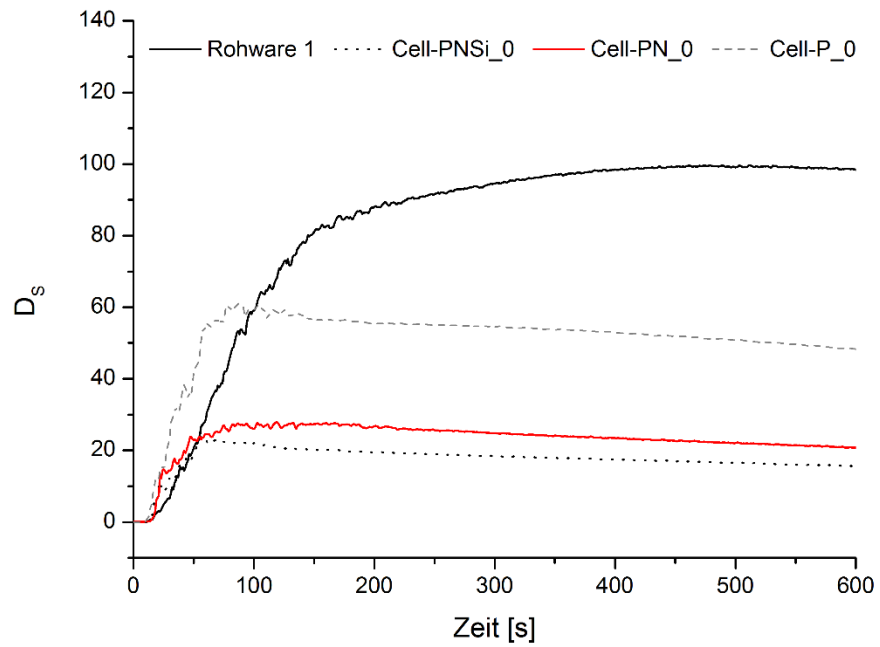


Abb. 54: Bestimmung der spezifischen Rauchdichte über die Zeit, folgender Proben: Rohware, Cell-PNSi , Cell-PN sowie Cell-P.

## 7.5 Synergismen und Korrelationen

Anhand verschiedener Elementkombinationen auf der Grundlage eines phosphorbasierten Systems wurden vorhandene Synergismen sowie Korrelationen heraus gearbeitet. Ziel sollte es sein, optimale Elementzusammensetzungen zu identifizieren, auf welchen zukünftige Entwicklungen von Flammenschutzmitteln aufbauen können.

Das Grundsystem Cell-P (Cellulosephosphat) wurde auf den Einfluss von Stickstoff (Cell-PN) sowie einer Kombination aus Stickstoff und Silizium (Cell-PNSi) untersucht. Betrachtet wurde zum einen der Einfluss auf den LOI-Wert und die Restmasse, zum anderen der Effekt der variierenden Elementkonzentrationen.

In Abb. 55 ist diesbezüglich dargestellt, dass bei allen drei Systemen ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen dem LOI-Wert (max. 30.4) und dem Phosphorgehalt (bis 3.6 Gew.-%) existiert. Interessant ist, dass für Cell-P lediglich ein Phosphorgehalt von maximal 1.0 Gew.-% erreicht wird. Offensichtlich spielt demnach der Harnstoff eine wichtige Rolle für die Zugänglichkeit der OH-Gruppen der Fasern. Im Hinblick auf die LOI-Werte besteht kein großer Unterschied zwischen dem System Cell-P und Cell-PN, sofern vergleichbare Phosphorgehalte vorliegen. Stickstoff hat demnach keinen signifikanten Einfluss auf die erhaltenen LOI-Werte.

Beim System Cell-PNSi hingegen ist der LOI-Wert im Vergleich zu Cell-PN und Cell-P signifikant höher. So wird bei einem P-Gehalt von 2.0 Gew.-% ein LOI von 28.6 erhalten. Das System Cell-PN weist bei gleicher Phosphorkonzentration nur einen LOI von 26.8 auf. Dies kann als synergistischer Effekt zwischen Phosphor und Silizium gedeutet werden, unter Beachtung, dass das Referenzsystem Cell-Si im Vergleich zur reinen Baumwolle eine erhöhte Entflammbarkeit aufweist (vgl. Tab. 11). Ein rein additiver Effekt von Silizium und Phosphor ist demnach auszuschließen. Der zugrundeliegende Mechanismus des Synergismus liegt darin, dass Phosphor in der Oxidationsstufe +V die Dehydratisierung der Cellulose aufgrund der Bildung der bereits diskutierten Phosphorsäuren stark beschleunigt [37-38, 156]. Dies wiederum unterstützt die Fähigkeit des bei der Pyrolyse gebildeten Silikats, bei höheren Temperaturen eine Schutz- und Barrierschicht auszubilden (Kondensationsphase). Ist allein Silizium auf der Baumwolle vorhanden (Cell-Si), liegt die Onset-Temperatur der einsetzenden Dehydratisierung bei höherer Temperatur, d.h. es entstehen mehr entflammbare Pyrolysegase, gleichzeitig verbunden

mit einem Masseverlust an Kohlenstoff. Demzufolge ist auch der Verkohlungsrückstand im Fall der Substanz „Cell-Si“ deutlich geringer. Silizium, welches erst ab 600 °C [79] seine Wirkung entfaltet, kann daher nicht mehr effektiv zum Flammenschutz beitragen. Zur Vervollständigung wurde das Referenzsystem Cell-N untersucht (Tab. 11). Dieses wurde aus der Reaktion von Baumwolle mit Harnstoff hergestellt. Entsprechend zu Cell-Si ist auch hier eine erhöhte Brennbarkeit festzustellen, was wiederum die fehlende Effektivität der alleinigen Elemente in der Gasphase (Radikalabbruchreaktionen bei Phosphor) bestätigt. Auch Gaan et al. untersuchten den Einfluss von Harnstoff auf die Brennbarkeit von Cellulose. Die Autoren konnten nur bei sehr hohen Stickstoffwerten von mehr als 7.0 Gew.-% eine minimale Verbesserung des LOIs beobachten. Vermutet wird die Derivatisierung der Cellulose zu einem Cellulosecarbammat oder Celluloseallophanat, welches bei Hitzeeinwirkung Pyrolysegas-verdünnend wirkende Verbindungen wie Ammoniak, H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> abspaltet [183-184].

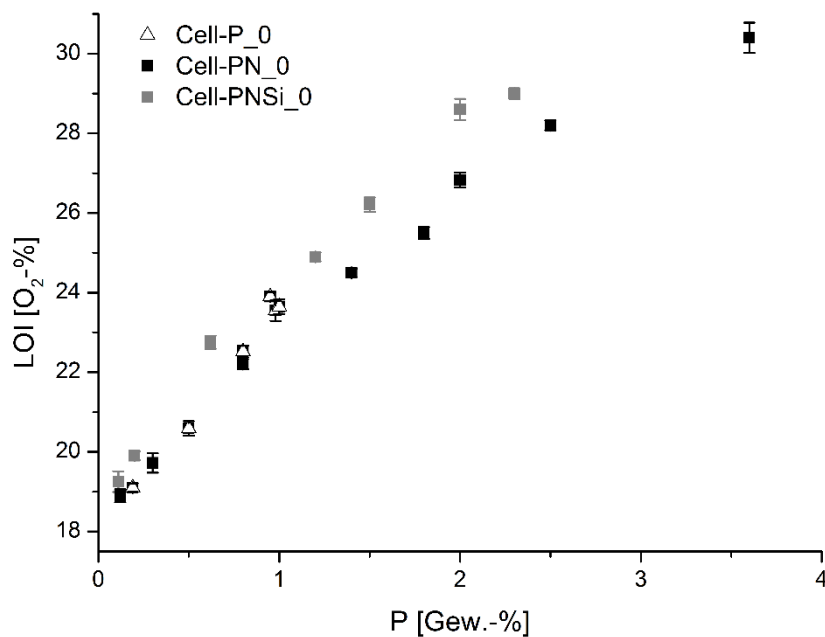


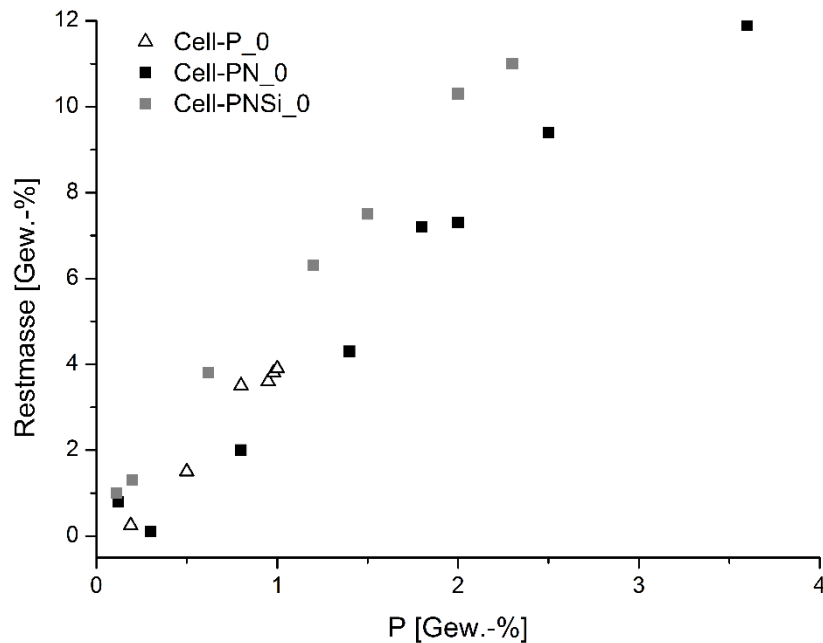
Abb. 55: Verlauf der LOI-Werte mit steigendem Phosphorgehalt.

Tab. 11: LOI und TGA Ergebnisse von Cell, Cell-N, Cell-Si und Cell-NSi.

| System   | LOI [O <sub>2</sub> -%] | $\sigma_{LOI}$ | Restmasse [Gew.-%] |
|----------|-------------------------|----------------|--------------------|
| Cell     | 19.0                    | 0.15           | 0                  |
| Cell-N   | 18.3                    | 0.11           | 0                  |
| Cell-Si  | 18.6                    | 0.16           | 0                  |
| Cell-NSi | 18.5                    | 0.11           | 0                  |

$\sigma_{LOI}$ : n= 6

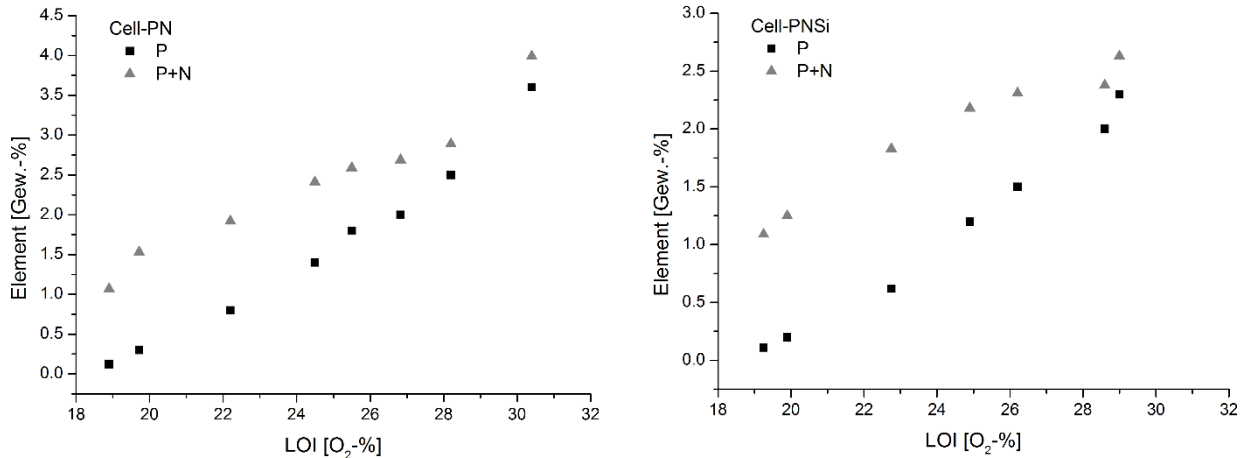
In Abb. 56 sind von allen drei Systemen die Restmassen in Bezug auf die Phosphorkonzentrationen dargestellt. Verglichen mit der oben dargestellten Analyse der LOI-Werte und deren Korrelierbarkeit, treten die Unterschiede der Elementeinflüsse auf die Flammhemmung hier noch ausgeprägter in Erscheinung. Bei Cell-PNSi werden die höchsten Restmassen (max. 11 Gew.-%) vorgefunden. Hervorzuheben ist, dass diese höheren Restmassen im Vergleich zu Cell-PN und Cell-P bereits bei niedrigeren Phosphorwerten erhalten wurden. So wurde bei einem P-Gehalt von 0.6 Gew.-% eine Restmasse von 3.8 Gew.-% erhalten, wohingegen bei Cell-P und Cell-PN Phosphorwerte von mindestens 1.0 Gew.-% nötig waren. Bei höheren Restmassen wie z.B 10.3 Gew.-% wurde die Differenz deutlicher. Cell-PN benötigte für vergleichbare Restmassen bereits 1.0 Gew.-% mehr an Phosphor als Cell-PNSi (2.0 Gew.-%).



**Abb. 56: Restmassen nach Verbrennung unter Luft in Abhängigkeit des Phosphorgehalts.**

Für das System Cell-P wurden, trotz geringerer Phosphorwerte im Vergleich zu Cell-PN, tendenziell höhere Restmassen gefunden. Im Vergleich mit der Rohware waren bei den Referenzversuchen mit Cell-N sowohl die resultierenden LOI-Werte als auch die Restmassen merklich geringer. Es ist fraglich, inwiefern Stickstoff bei Betrachtung dieser Systeme wirklich als Synergist wirkt. In Abb. 57 sind zu diesem Punkt sowohl die Phosphor- als auch die Summe der Phosphor- und Stickstoffkonzentrationen von Cell-PN und Cell-PNSi gegen die LOI-Werte aufgetragen. Hierdurch lässt sich auf eine mögliche Beziehung zwischen Phosphor und Stickstoff rückschließen. Für beide Systeme trat der Fall ein, dass der Phosphorgehalt ausschlaggebend für hohe LOI-Werte ist. Die Bedeutung des Stickstoffs gerät in den Hintergrund, da dessen Gewichtsanteil gerade bei den am besten wirkenden Flammenschutzsystemen am geringsten war (~ 0.4 Gew.-%). Der Trend der Stickstoffwerte war für beide Systeme vergleichbar, so konnte eine Annäherung der Datenpunkte von P+N und P mit zunehmendem LOI-Werten beobachtet werden. Daraus ließ sich ableiten, dass in diesen Systemen Stickstoff in Form von Harnstoff primär für eine verbesserte Phosphorylierung der Cellulose sorgte. Das Element Stick-

stoff (auf Basis von Harnstoff bzw. Carbamat) hat also für den Fall der untersuchten phosphorylierten Systeme keinen direkten Einfluss auf den eigentlichen Flammenschutz.



**Abb. 57: Korrelation der Elemente Phosphor (Quadrate) und P+N (Dreiecke) aufgetragen gegen die LOI-Werte für Cell-PN und Cell-PNSi.**

Für einen optimalen flammhemmenden Effekt müsste demnach der Phosphorwert möglichst hoch sein und gleichzeitig der Stickstoffgehalt reduziert werden. Es zeigte sich am Beispiel einer Sol/Gel-Beschichtung, dass für das System Cell-PNSi hohe Phosphorwerte erhalten werden. Durch diese zusätzliche Ausrüstung wird der Stickstoffwert, wahrscheinlich durch Verseifung der vorhandenen Carbamatgruppen (siehe 7.1), reduziert; der Phosphorgehalt bleibt durch die Sol/Gel-Ausrüstung unbeeinflusst und ändert sich nicht. Es handelt sich demnach um die optimale Lösung um beiden geforderten Parametern gerecht zu werden. Zudem wird durch das applizierte Sol auf Basis eines Siliziumalkoxids, Silizium als potenzieller Synergist in das System mit eingebracht. Zur weiteren Untermauerung des Synergismus zwischen Phosphor und Silizium und des Einflusses von Stickstoff, wurde das System Cell-PSi im Vergleich zu Cell-PNSi betrachtet (Abb. 58 und Abb. 59).



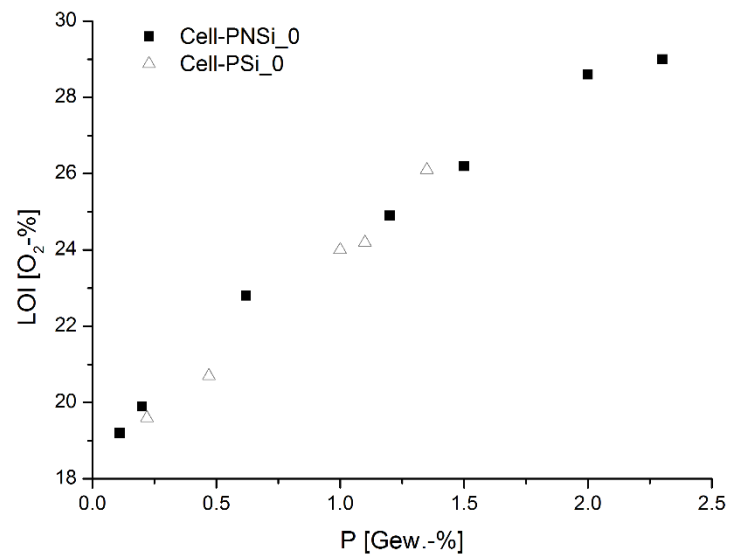


Abb. 58: Korrelation zwischen LOI und Phosphorgehalten der Systeme Cell-PNSi\_0 und Cell-PSi.

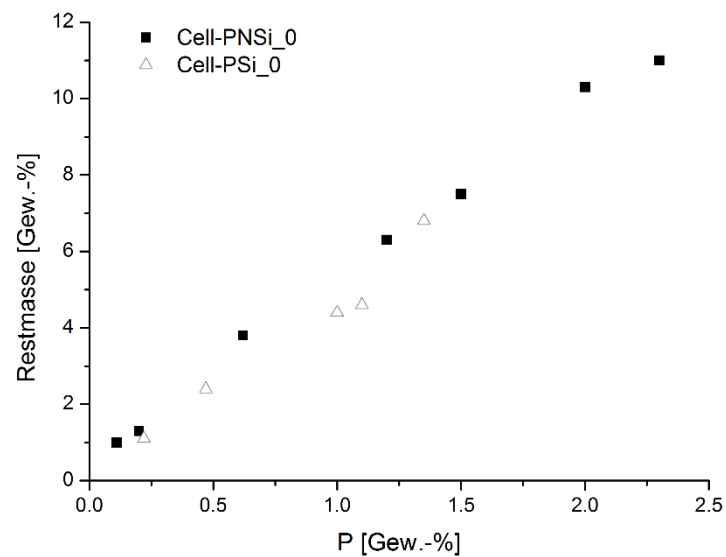


Abb. 59: Korrelation zwischen Restmassen und Phosphorgehalten der Systeme Cell-PNSi\_0 und Cell-PSi.

Die Auftragung der LOI-Werte gegen den Phosphorgehalt (Abb. 58) wie auch der in Abhängigkeit vom Phosphorgehalt nach Pyrolyse ermittelten Restmassen (Abb. 59) zeigt eine hervorragende und übereinstimmende Korrelation. Indirekt ergibt sich aus den in

den Abbildungen dargestellten Sachverhalten, dass Stickstoff hinsichtlich der untersuchten Systeme keinen synergistischen Einfluss ausübt. Allein die Kombination Phosphor und Silizium führt zu den hohen LOI-Werten.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass auf Basis der synthetisierten, elementmodifizierten Cellulosesystemen und auf Basis der gefundenen Korrelationen die Wirksamkeit der einzelnen Elemente bezüglich ihrer flammhemmenden Eigenschaften auf Cellulose in verschiedener Kombination miteinander verglichen werden konnten. Vorhandene Synergien zwischen Phosphor und Silizium wurden aufgezeigt. Die flammhemmende Wirkung ist hauptsächlich dem Phosphor geschuldet. Dies resultiert über dessen Wirksamkeit zum einen in der Gasphase (Radikalfänger), zum anderen, v.a. in höherer Oxidationsstufe vorliegend, als bekanntermaßen beschleunigendes Agens die Dehydratisierung der Cellulose betreffend (Bildung eines Verkohlungsrückstandes). Silizium kann eine synergistische Wirkung entfalten dahingehend, dass während der Hitzeeinwirkung Barrierschichten silikatischer Natur um die Cellulosefasern ausgebildet werden. Dies erklärt die beobachtete Bildung von Hohlfaserstrukturen.

Im Gesamten betrachten hat Stickstoff keinen direkten Beitrag zum Synergismus geleistet. Festzuhalten ist allerdings, dass Stickstoff durchaus flammhemmende Eigenschaften aufwies. Anhand der STA-FTIR/MS Untersuchungen war seine Effizienz in der Beeinflussung des CO<sub>2</sub>/CO-Verhältnisses deutlich zu sehen. Allerdings wurde dies nur bei der Untersuchung der einzelnen Elementkombinationen ersichtlich und nicht bei den angewendeten Flammenschutzsystemen. Die dominierenden flammhemmenden Wirkungen des Phosphors und auch des Siliziums überlagern diesen Effekt.

Die Permanenz betreffend, zeigte sich ein über mehrere Waschzyklen aufrechterhaltender Flammschutz. Allerdings ist es den Cellulosephosphaten, aufgrund ihrer Ionenaustauschaffinität, wie bereits unter 7.1 beschrieben möglich, sehr stabile Komplexe mit z.B. Calcium zu bilden. Beim Waschen mit herkömmlichen Leitungswasser konnte dies durch Reduktion der LOI-Werte beobachtet werden. Dabei wird nicht die Permanenz verändert, sondern die Fähigkeit des Phosphats, bei beginnender Pyrolyse zu Phosphorsäure zurück zu reagieren, durch die Bildung der stabilen Salze inhibiert [154-155].

## 8 Einfluss von Schwefel auf die flammhemmenden Eigenschaften von Cellulose

### 8.1 Modifizierung von Cellulose-Tosylat mit FR-0 <sup>[185]</sup>

Das Interesse bestand darin, den Einfluss und die Wirkung von Schwefel bei der Erzeugung flammhemmender Eigenschaften der Cellulose näher zu betrachten. Cellulose-Tosylat erschien als ein geeignetes Ausgangssubstrat für die weiteren Modifizierungen, da zum einen hohe Substitutionsgrade im Bereich von 1.0 erzielt werden können <sup>[186]</sup> und es sich zum anderen beim Tosylat um eine hervorragende Abgangsgruppe handelt. Somit waren beste Ausgangsbedingungen gegeben.

Das hergestellte Cellulose-Tosylat, (Charakterisierung siehe Anhang), wurde mit dem literaturbekannten Flammenschutzmittel FR-0 <sup>[185]</sup> (Struktur siehe 12.7.1) sowohl mit („CT\_FR-0\_mB“) als auch ohne Zugabe einer Base („CT\_FR-0\_oB“) modifiziert. Die Idee war es, mit Hilfe der Base die Tosylgruppe noch leichter abzuspalten, so dass die Reaktivität im Hinblick auf die Substitution von FR-0 gesteigert wird. Das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (Abb. 61) von CT\_FR-0\_mB zeigte eine Verschiebung im Bereich der aromatischen Gruppen (7.5-8 ppm) (Hochfeld-Verschiebung) im Vergleich zum Cellulose-Tosylat (schwarz) auf. Des Weiteren treten vier neue, relativ breite Signale auf, die sich auf die Modifikation mit FR-0 zurückführen lassen. Das Signal der CH<sub>3</sub>-Gruppe (2.4 ppm) des Produktes war im Verhältnis zum Ausgangs-Cellulose-Tosylat von geringerer Intensität. Dies korreliert mit den Ergebnissen der Elementaranalyse, wonach eine Abnahme des Schwefel-Gehalts bestätigt wird (siehe Tab. 12). Die Charakterisierungen von FR-0 und des Cellulose-Tosylats sind im Anhang zu finden.

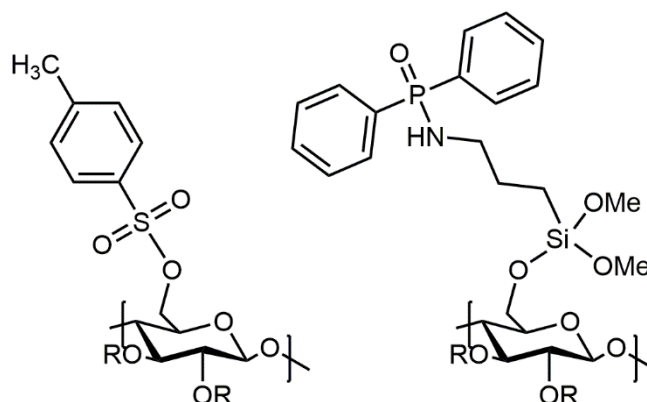


Abb. 60: Struktur von Cellulose-Tosylat und CT\_FR-0\_mB.

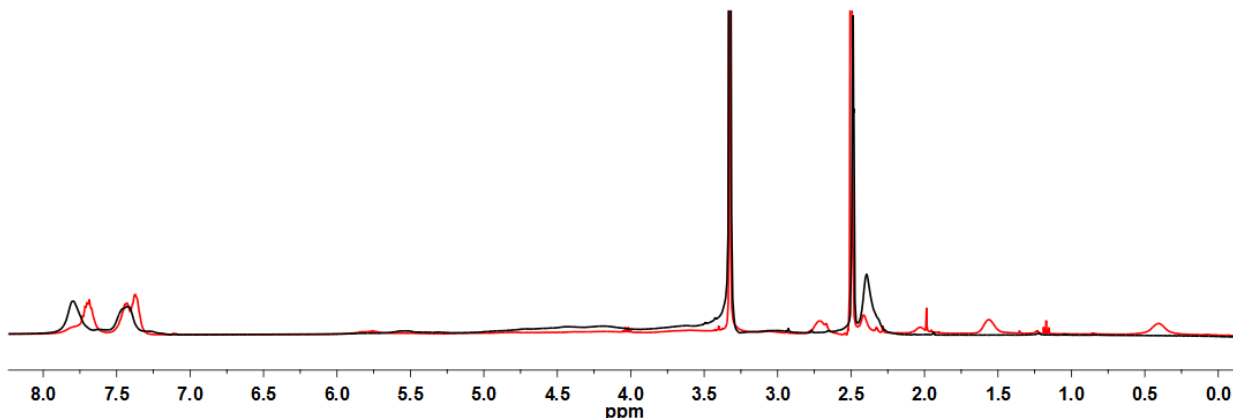


Abb. 61:  $^1\text{H-NMR}$  CT\_FR-0\_mB (rot) im Vergleich mit Cellulose-Tosylat (schwarz).

Gleichfalls zeigte das  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum eine Verschiebung der aromatischen Signale (125-135 ppm). Zudem traten drei neue Signale auf (43/26/10 ppm), welche für eine Anbindung von FR-0 sprechen.

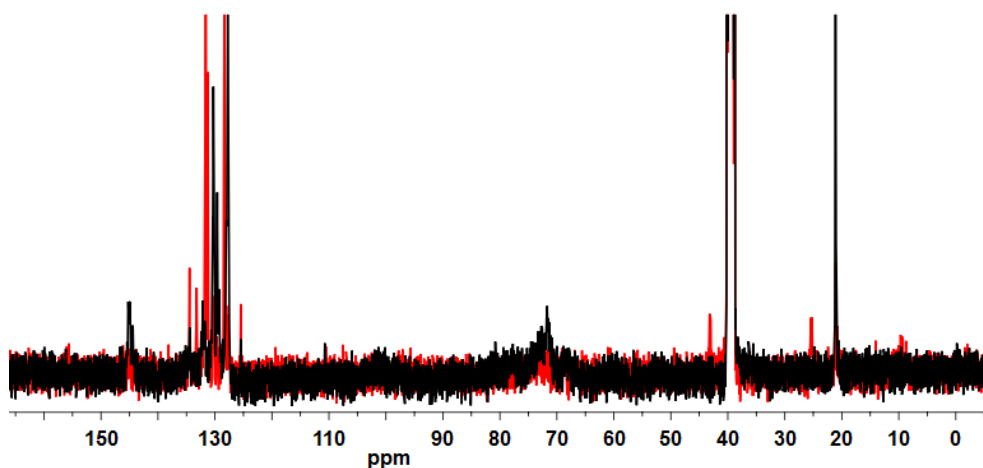


Abb. 62:  $^{13}\text{C-NMR}$  CT\_FR-0\_mB (rot) im Vergleich mit Cellulose-Tosylat (schwarz).

Beim Vergleich des  $^{31}\text{P-NMR}$  von FR-0 mit dem modifizierten Cellulose-Tosylat wurde eine Verschiebung von 23 ppm zu 21 ppm beobachtet. Da es durch Anbindung am Polymer meist zu Signalverbreiterungen kommt, spricht das breite Signal (rot) dafür, dass FR-0 mit dem Cellulose-Tosylat reagiert hat.

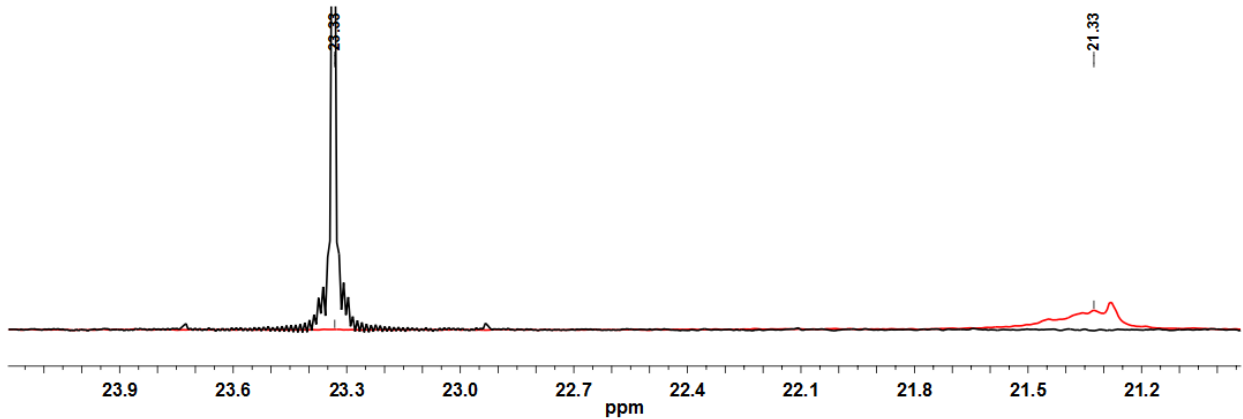


Abb. 63:  $^{31}\text{P}$ -NMR CT\_FR-0\_mB (rot) im Vergleich mit FR-0 (schwarz).

Das erhaltene  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Systems CT\_FR-0\_oB war vergleichbar mit dem Versuch mit Base (CT\_FR-0\_mB): Verschiebung der Aromaten-Signale sowie das Erscheinen neuer Signale sprechen für eine Reaktion mit FR-0. Analoge Ergebnisse liefern die  $^{13}\text{C}$ - sowie  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (Abb. 65 und Abb. 66).

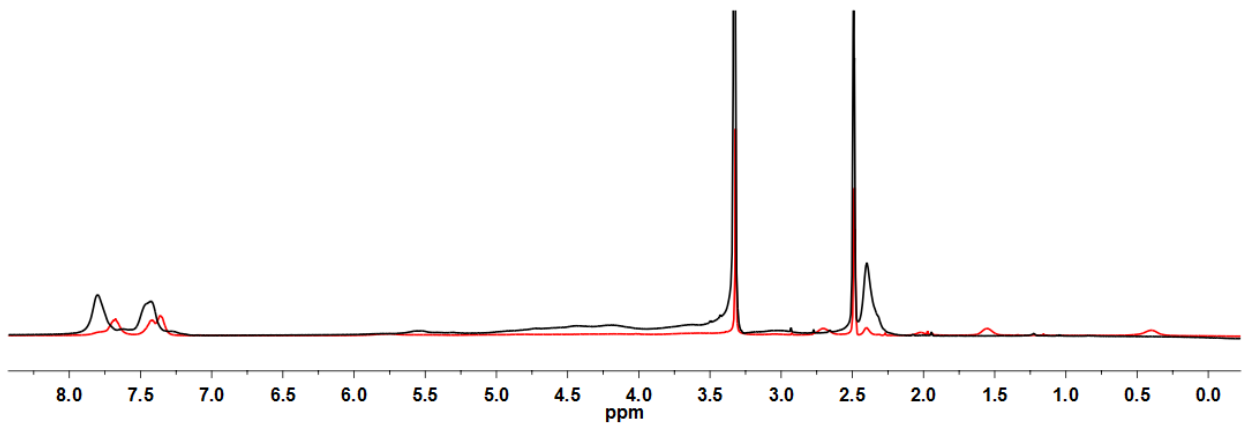


Abb. 64:  $^1\text{H}$ -NMR CT\_FR-0\_oB (rot) im Vergleich mit Cellulose-Tosylat (schwarz).

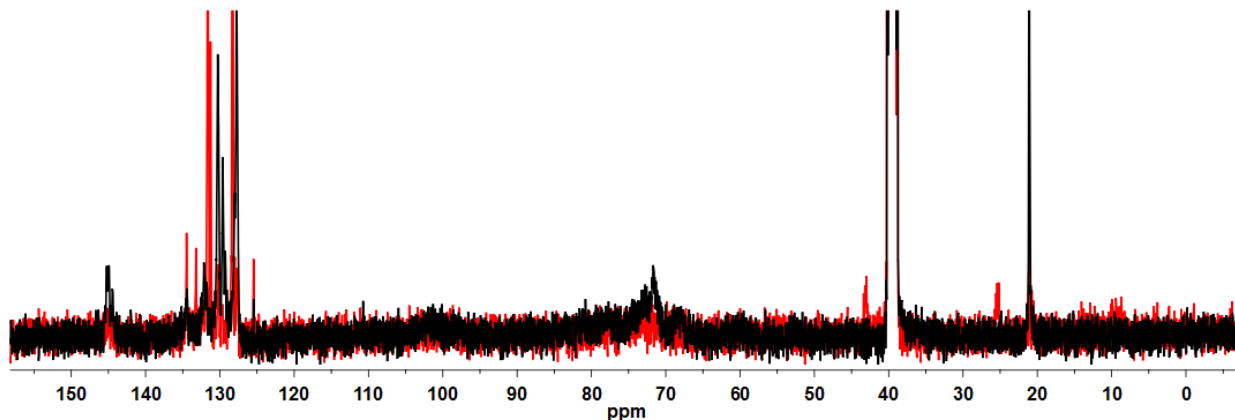


Abb. 65:  $^{13}\text{C}$ -NMR CT\_FR-0\_oB (rot) im Vergleich mit Cellulose-Tosylat (schwarz).

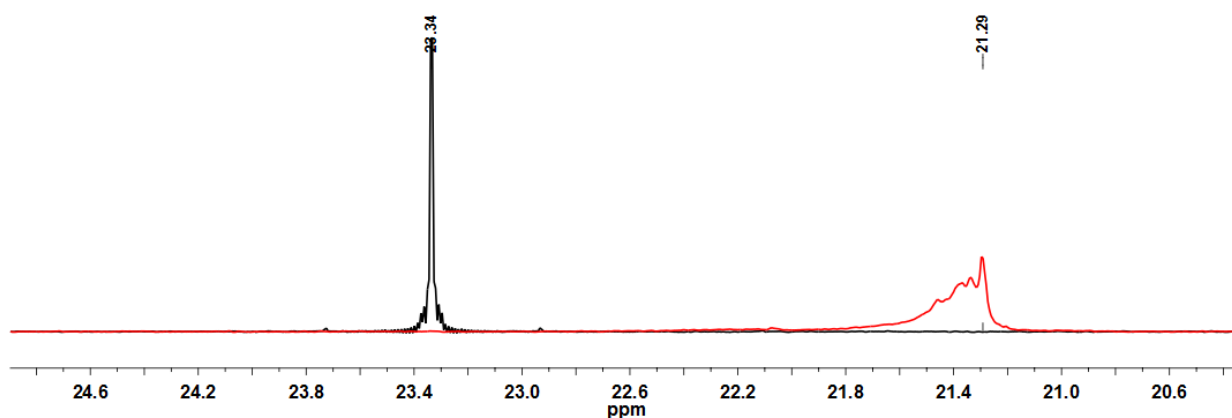


Abb. 66:  $^{31}\text{P}$ -NMR CT\_FR-0\_oB (rot) im Vergleich mit FR-0 (schwarz).

### 8.1.1 TGA

Zur Beurteilung des flammhemmenden Effekts der verschiedenen Modifizierungen, wurden TGA-Messungen durchgeführt (Abb. 67). Eine Bestimmung des LOI-Wertes war, wie bei den anderen Systemen, da die Proben pulverförmig vorlagen, nicht möglich.

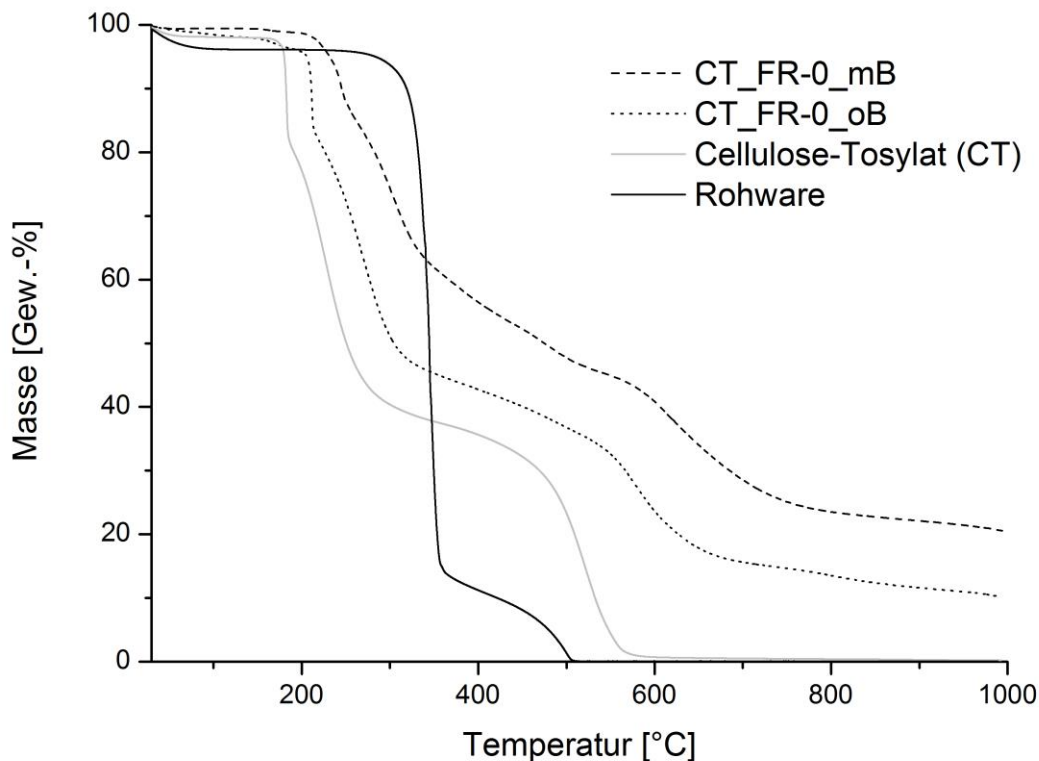


Abb. 67: Thermogravimetrische Analyse von Cellulose-Tosylaten und der Rohware.

Bei Betrachtung der TGA-Kurven der nicht-modifizierten Cellulose und des Cellulose-Tosylats, ist ein deutlicher Unterschied festzustellen. Die Anbindung eines Tosylrestes an die Cellulose hat einen Einfluss auf die Pyrolyse der Cellulose. So liegt die Onset-Temperatur der Dehydratisierung des Cellulose-Tosylats bei 180 °C, was im Vergleich zur Cellulose (326 °C) und zum Cellulosephosphat (295 °C) eine beachtliche Beschleunigung der Dehydratisierung bedeutet, gleichbleibend mit einer starken Reduzierung entflammbarer Pyrolysegase. Das Tosylat kann leicht abgespalten werden und ist in Form von  $\text{SO}_2$  zudem in der Gasphase aktiv, in welcher es für die „Verdünnung“ hochreaktiver Spezies aus der Pyrolyse sorgt (vgl. dazu 8.1.3). Eine ähnliche Wirkung auf die Zersetzung von Cellulose zeigte auch Schwefelsäure. Laut Kim et al. kommt es hier bereits bei 150 °C zum ersten Onset. Der Masseverlust verläuft bis 350 °C relativ langsam, woraufhin eine kontinuierliche Abnahme der Masse bis 800 °C folgt. Es könnte auch gezeigt werden, dass bei steigender Konzentration an Schwefelsäure die Onset-Temperatur zu

geringeren Temperaturen verschoben wird <sup>[187]</sup>. Acide Schwefelverbindungen können ähnlich wie Phosphorsäuren die Dehydratisierung der Cellulose katalysieren. So zeigten Jain et al., dass beim Erhitzen von Cellulose-Tosylat die p-Toluolsulfonsäure als ein sehr starkes Dehydratisierungsreagenz freigesetzt wird. Es wird vermutet, dass die freien Hydroxylgruppen bei der Dehydratisierungsreaktion involviert sind. Dabei wirkt die p-Toluolsulfonsäure viel stärker als die Phosphorsäure <sup>[179]</sup>. Andererseits wurden im Hinblick auf die Menge der Rückstandsbildung jedoch laut Kandola et al. mit Phosphorsäure deutlich besser Ergebnisse erzielt <sup>[1]</sup>. Dies konnte auch im Rahmen dieser Arbeit bestätigt werden. Zurück geführt werden kann dies auf die bereits diskutierte Fähigkeit der Phosphorsäure über Polyphosphorsäuren zum einen einen katalytischen Effekt auf die Dehydratisierung auszuüben und zum anderen bei höheren Temperaturen letztendlich zu Pyrophosphaten reagieren zu können, um als Schutzschicht eine weitere Zersetzung durch den Luftsauerstoff zu unterbinden <sup>[1, 8]</sup>. Diese Fähigkeit besitzen die Schwefelverbindungen nicht.

Wurde das Cellulose-Tosylat weiter mit dem Flammenschutzmittel FR-0 umgesetzt, so kommt es, wie die TG-Untersuchungen zeigen, zu einer weiteren Verzögerung bzw. Veränderung der Pyrolyse der Cellulose und dies sowohl bei CT\_FR-0\_mB als auch bei CT\_FR-0\_oB. Die Elemente P, N, Si des Flammenschutzmittels FR-0 wirkten überwiegend in der Kondensationsphase (400-600 °C), also in jenem Bereich, in dem (im Fall der Phosphorsäure), vor allem Pyrophosphate und Wasser entstehen. Vermutlich bildet sich auch hier eine Barrierschicht aus, ähnlich wie die der Pyrophosphate <sup>[8]</sup>. Denkbar wäre auch eine Silikat-Schutzschicht resultierend aus einer Vernetzung der Silanolgruppen. CT\_FR-0\_mB zeigte die höchste Restmasse von 20.6 Gew.-% (unter Luftatmosphäre). Vermutlich wird, wie erwartet, die Zugänglichkeit der Cellulose für FR-0 gesteigert. Anhand der nachfolgend aufgelisteten Analysedaten der Elemente kann dies belegt werden.



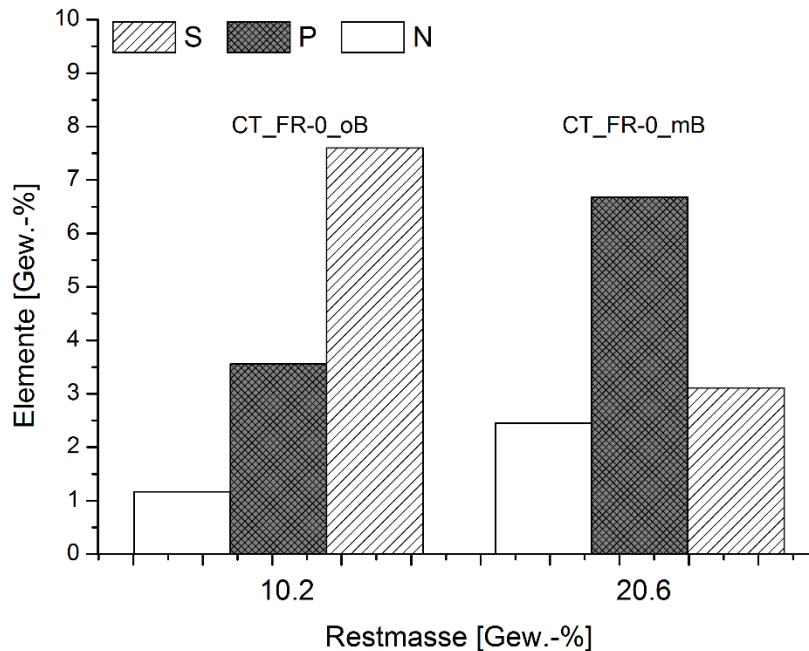
### 8.1.2 Elementaranalyse

Tab. 12: Ergebnisse der Elementaranalysen von CT\_FR-0\_mB und CT\_FR-0\_oB.

| Element   | Mittelwert [Gew.-%] |                   |
|-----------|---------------------|-------------------|
| <b>C</b>  | 52.67               | <b>CT_FR-0_mB</b> |
| <b>H</b>  | 5.35                |                   |
| <b>N</b>  | 2.45                |                   |
| <b>S</b>  | 3.11                |                   |
| <b>P</b>  | 6.68                |                   |
| <b>Cl</b> | 0.48                |                   |
| <b>C</b>  | 51.41               | <b>CT_FR-0_oB</b> |
| <b>H</b>  | 5.19                |                   |
| <b>N</b>  | 1.17                |                   |
| <b>S</b>  | 7.60                |                   |
| <b>P</b>  | 3.56                |                   |
| <b>Cl</b> | 0.77                |                   |

Sowohl CT\_FR-0\_mB und CT\_FR-0\_oB wiesen einen relativ hohen Phosphorgehalt auf. Vor allem in Gegenüberstellung mit System Cell-PN (~ 2.0% P-Gehalt). Hier wurde jedoch auch deutlich, dass das Cellulose-Tosylat in seiner Pulverform für die weiteren Reaktionen im Vergleich zum Baumwollgewebe besser zugänglich ist. Die Substratbeschaffenheit (Pulver) sowie die Einführung eines Substituenten (Tosylat) führten zu diesen viel höheren Phosphorwerten. Zudem zeigte sich, dass durch den Einsatz der Base die Tosylgruppe vermehrt abgespalten wurde (Schwefel-Gehalt sank) und im Gegenzug mehr FR-0 anbinden konnte (Stickstoff- und Phosphor-Gehalt höher). Auch zu beachten ist, dass bei der Herstellung von Cellulose-Tosylat, bei der Reaktion mit p-Toluolsulfonsäurechlorid, zwangsläufig Chlorid (< 1%) in einer Nebenreaktion an die Cellulose anbindet. Dies beeinflusst zwar die thermische Stabilität, durch die Freisetzung von Radikalen und Inhibierung der Radikalkettenmechanismen durchaus positiv.

Dennoch hat diese Nebenreaktion auch eine negative Seite, da es sich dadurch um ein nicht halogenfreies System handelt. In nachfolgender Grafik (Abb. 68) wurden die einzelnen Elementgehalte (Schwefel, Stickstoff und Phosphor) der Systeme CT\_FR-0\_oB und CT\_FR-0\_mB in Bezug auf die resultierenden Restmassen der thermogravimetrischen Analyse dargestellt.



**Abb. 68: Vergleich von CT\_FR-0\_oB und CT\_FR-0\_mB im Hinblick auf die Elementzusammensetzung und die Restmassen.**

Beim Vergleich von CT\_FR-0\_oB und CT\_FR-0\_mB wurde deutlich, dass eine hohe Phosphor-Konzentration essenzielle Bedeutung für den Erhalt hoher Restmassen besitzt. Dies zeigte sich auch bei der detaillierten Untersuchung von Cell-P, Cell-PN und Cell-PNSi. Der Einfluss von Stickstoff ist geringer im Vergleich zu Phosphor. Zudem wurde verdeutlicht, dass sich hohe Mengen an Schwefel (CT\_FR-0\_oB) negativ auf die Restmasse auswirkten. Die Restmasse betrug hier im Vergleich zu CT\_FR-0\_mB nur in etwa die Hälfte (~10%). Untersuchungen ohne Schwefel, d.h. Reaktionen mit nicht-modifizierter Cellulose, sollten dazu beitragen den Einfluss des Schwefels genauer zu analysieren. Zudem wurden Versuche mit Vergleichssubstanzen (PSi und NSi) durchgeführt, um ähnlich wie bei der Untersuchung der zuvor diskutierten Phosphorylierung,

Einblicke in die Elementkorrelationen zubekommen. Diese Versuche wurden sowohl mit dem Cellulose-Tosylat als auch der nicht-modifizierten Cellulose durchgeführt.

### 8.1.3 Py-GC/MS

Zur Untersuchung des Einflusses von Schwefel sowie dem Zusatz von FR-0 auf das Pyrolyseverhalten der Cellulose wurden Py-GC/MS-Messungen vom Cellulose-Tosylat als auch von CT\_FR-0\_mB durchgeführt.

Sowohl bei Cellulose-Tosylat als auch CT\_FR-0\_mB kann bei thermischer Zersetzung kein Levoglucosan mehr gefunden werden. Dadurch zeigte sich die Effizienz der Tosylgruppe, aber auch die von FR-0, gezielt in den Pyrolysemechanismus der Cellulose einzugreifen. Hingegen trat die Freisetzung von Levoglucosenon in den Vordergrund, was wiederum die Inhibierung der Levoglucosan-Bildung untermauerte. Des Weiteren wurden bei beiden Proben p-Toluolsulfonsäurederivate detektiert, was die Verschiebung der Onset-Temperaturen aufgrund der Säurekatalyse hin zu niedrigen Temperaturen erklärt. Ebenfalls war es bei CT\_FR-0\_mB möglich, die Bildung von SO<sub>2</sub> nachzuweisen. Prinzipiell müsste auch beim Cellulose-Tosylat SO<sub>2</sub> freigesetzt werden, jedoch konnte trotz Anreicherung der Pyrolysegase mittels Kryotrap kein SO<sub>2</sub> detektiert werden.

**Tab. 13: Ausgewählte Retentionszeiten und dazugehörige Verbindungen von Cellulose-Tosylat bei 150-350 °C.**

| Zeit [min] | Verbindung*                  |
|------------|------------------------------|
| 1.372      | CO <sub>2</sub>              |
| 2.842      | Methylhydrazin               |
| 3.014      | Essigsäure                   |
| 3.100      | 3-Buten-1-ol                 |
| 4.186      | Toluol                       |
| 4.477      | Cyclopentanon                |
| 5.047      | Furfural                     |
| 5.404      | 5-Hexen-1-ol                 |
| 5.537      | 3-Hexen-1-ol (Z)             |
| 6.444      | 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol  |
| 6.616      | 3-Methyl-1,2-cyclopentandiol |
| 8.887      | m-Toluolthiol                |
| 9.516      | Levoglucosenon               |

Fortsetzung von Tab. 13.

| Zeit [min] | Verbindung*                     |
|------------|---------------------------------|
| 9.827      | 1,6-Hexandiol                   |
| 13.389     | 1,6-Diisocyanatohexan           |
| 15.197     | Methylester-p-toluolsulfonsäure |
| 16.038     | 1,6-Dioxacyclodecan-7,12-dion   |
| 20.706     | n-Hexadecansäure                |
| 22.017     | Bis-(4-Methylphenyl)-disulfid   |

\*Daten ermittelt mittels NIST MS Search 2.0.

**Tab. 14: Ausgewählte Retentionszeiten und dazugehörige Verbindungen von Cellulose-Tosylat bei 350-500 °C.**

| Zeit [min] | Verbindung*  |
|------------|--|
| 2.753      | Aminomethansulfonsäure   |
| 4.461      | Cyclopentanon  |
| 5.394      | 5-Hexen-1-ol   |
| 5.500      | 1-Hexanol  |
| 6.493      | 2,2-Dimethyl-(dimethylolpropan)-1,3-propandiol   |
| 6.699      | 1,4-Butandiol  |
| 8.056      | m-Toluolthiol  |
| 9.963      | 1,6-Hexandiol  |
| 11.976     | Ethriol  |
| 15.200     | 2-O-p-Toluolsulfonylarabinose  |
| 16.034     | 1,6-Dioxacyclododecan-7,12-dion  |
| 25.244     | (E)-d-Allo-dec-2-enonsäure-5,8-anhydro-2,3,4,9-tetradeoxy-8-C-(hydroxymethyl)-3-methyl-7,8-O-(1-methylethyliden)-methylester-10-acetat |
| 26.979     | cis-3-Octyl-oxirandodecansäure   |
| 35.845     | Cyclononyladipat   |

\*Daten ermittelt mittels NIST MS Search 2.0.

**Tab. 15: Ausgewählte Retentionszeiten und dazugehörige Verbindungen von CT\_FR-0\_mB bei 150-350 °C.**

| Zeit [min] | Verbindung*                                  |
|------------|--|
| 2.842      | Essigsäure                                   |
| 3.020      | Essigsäure                                   |
| 3.219      | Toluol                                       |
| 4.047      | Pyridin                                      |
| 4.227      | Acetamid                                     |
| 7.026      | 5-Methyl-2-furancarboxaldehyd                |
| 8.039      | 2-Ethyl-2-hexanol                            |
| 8.867      | m-Toluolthiol                                |
| 9.324      | 2,3-Dimethylfumarsäure                       |
| 9.522      | Levoglucosenon                               |
| 11.111     | 1,4;3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glukopyranose |
| 11.257     | 3,4-Anhydro-D-galaktosan                     |
| 12.502     | 5-Acetoxymethyl-2-furaldehyd                 |
| 13.270     | Adipinsäure                                  |
| 15.190     | Methylester-p-toluolsulfonsäure              |
| 15.442     | Butylhydroxytoluol                           |

\*Daten ermittelt mittels NIST MS Search 2.0.

**Tab. 16: Ausgewählte Retentionszeiten und dazugehörige Verbindungen von CT\_FR-0\_mB bei 350-500 °C.**

| Zeit [min] | Verbindung*         |
|------------|---------------------|
| 0.262      | Benzol              |
| 1.633      | Toluol              |
| 2.818      | SO <sub>2</sub>     |
| 5.400      | 3-Methylpyridin     |
| 5.572      | p-Xylol             |
| 6.486      | 2,4-Dimethylpyridin |
| 8.413      | m-Toluolthiol       |
| 8.883      | m-Toluolthiol       |
| 9.843      | 4-Butoxy-1-butanol  |
| 13.425     | Adipinsäure         |

\*Daten ermittelt mittels NIST MS Search 2.0

## 8.2 Modifizierungen des Cellulose-Tosylats mit Vergleichssubstanzen

### 8.2.1 Cellulose-Tosylat + PSi (CT\_PSi)

Die verwendeten Vergleichssubstanzen PSi und NSi (siehe 12.7.4), welche vom Grundgerüst ähnlich zum verwendeten FSM FR-0 sind, jedoch ohne Stickstoff bzw. Phosphor im Molekül, sollten Aufschluss darüber geben, inwiefern das Schwefel beitragende Tosylat den Synergismus von Phosphor und Stickstoff beeinflusst und welche Elemente zu hohen Restmassen führen. Nachfolgend sind die Strukturen und NRM-Spektren der Vergleichssysteme dargestellt.

Anhand des  $^1\text{H-NMR}$  Spektrums wurde nur eine geringe Verschiebung der Aromaten-Signale sowie ein neues Signal bei ungefähr 1 ppm ermittelt. Das  $^{31}\text{P-NMR}$  (Abb. 71) zeigte ein breites Signal des umgesetzten Cellulose-Tosylats, was für eine erfolgreiche Modifizierung mit PSi sprach.

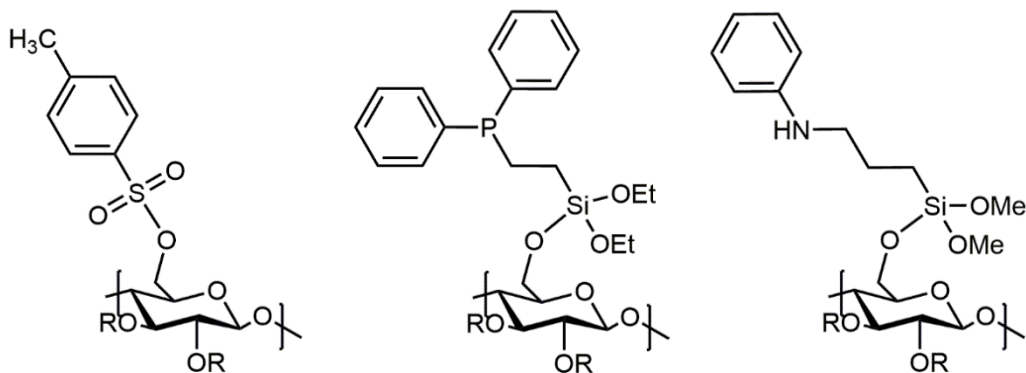


Abb. 69: Strukturen von CT, CT\_PSi und CT\_NSi.

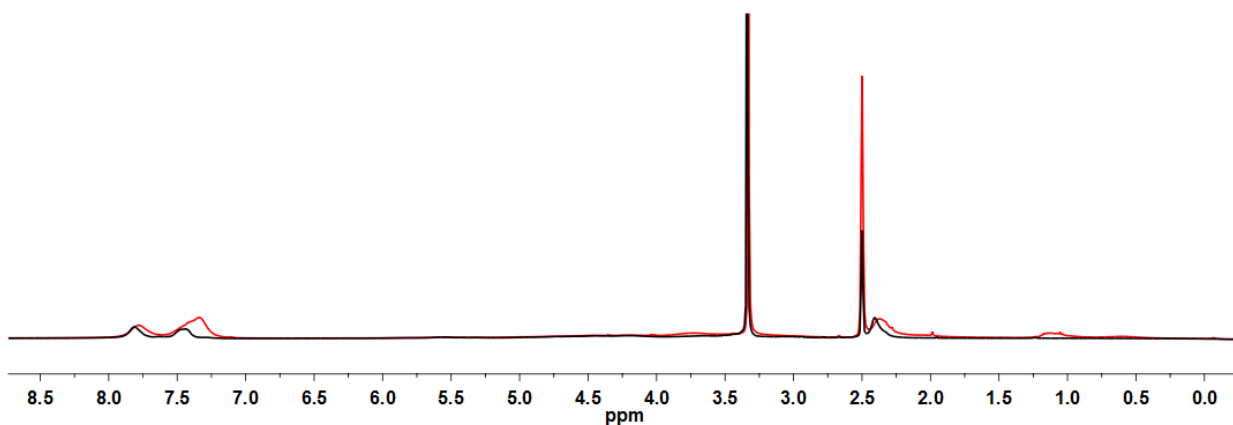
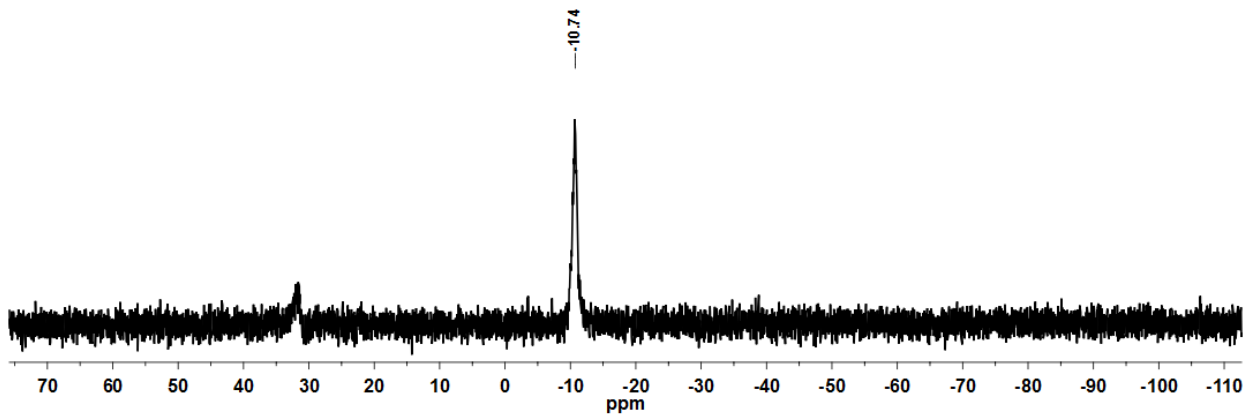
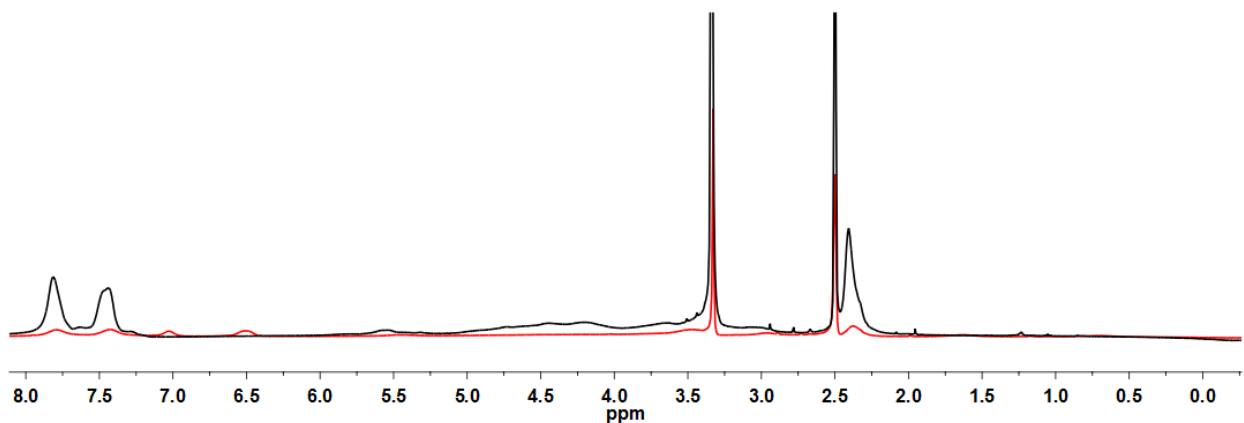


Abb. 70:  $^1\text{H-NMR}$  CT\_PSi (rot) im Vergleich mit Cellulose-Tosylat (schwarz).

Abb. 71:  $^{31}\text{P}$ -NMR CT\_PSi.

### 8.2.2 Cellulose-Tosylat + NSi (CT\_NSi)

Abb. 72:  $^1\text{H}$ -NMR CT\_NSi (rot) im Vergleich mit Cellulose-Tosylat (schwarz).

Beim  $^1\text{H}$ -NMR von CT\_NSi zeigten sich eine Verschiebung der Aromatensignale sowie zwei neue Signale bei 7.0 und 6.5 ppm. Die EA-Analyse (siehe Tab. 17) bestätigte eine erfolgreiche Reaktion.

### 8.2.2.1 Elementaranalyse

Dargestellt sind hier die Ergebnisse der Elementaranalyse von CT\_FR-0\_oB sowie von CT\_PSi und CT\_NSi.

**Tab. 17: Vergleich von CT\_FR-0\_oB mit CT\_PSi und CT\_NSi.**

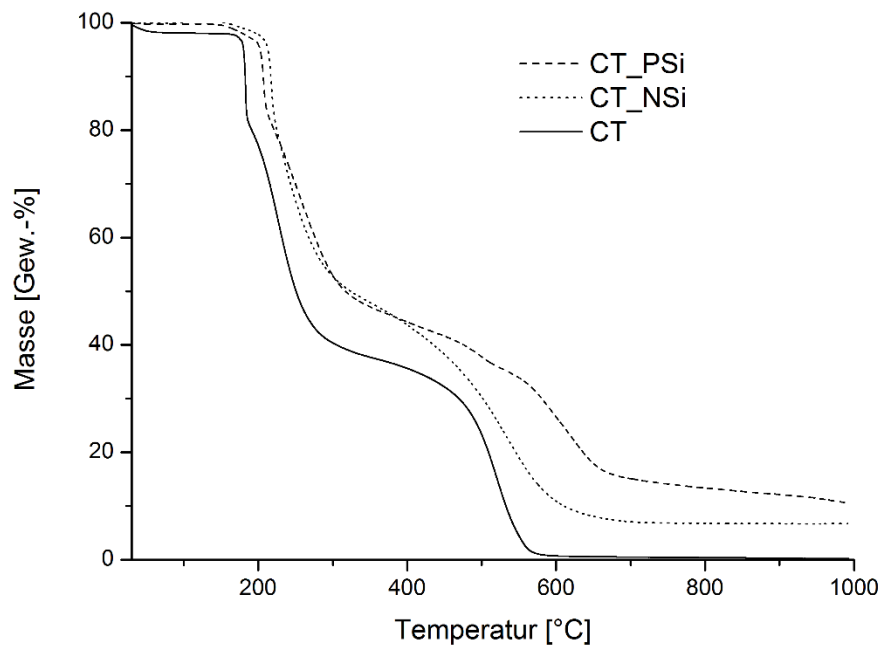
| Probe      | S [Gew.-%] | N [Gew.-%] | P [Gew.-%] | Cl [Gew.-%] | Restmasse [Gew.-%] |
|------------|------------|------------|------------|-------------|--------------------|
| CT_FR-0_oB | 7.60       | 1.17       | 3.56       | 0.77        | 10.2               |
| CT_PSi     | 8.25       | 0          | 2.31       | 0.55        | 10.5               |
| CT_NSi     | 8.56       | 1.48       | 0          | 0.58        | 6.7                |

Beide phosphorhaltigen Systeme (CT\_FR-0\_oB und CT\_PSi) führten zu vergleichbar hohen Restmassen. Die höchste Restmasse wurde bei CT\_PSi, d.h. bei Abwesenheit von Stickstoff, ermittelt. Es zeigte sich, dass Phosphor für hohe Restmassen unverzichtbar ist, hingegen kann auf die Verwendung von Stickstoff verzichtet werden.

### 8.2.2.2 TGA

Beim Vergleich der TG-Kurven (Abb. 73) von Cellulose-Tosylat umgesetzt mit PSi oder mit NSi, zeigte sich im Bereich der Gasphase (200-300 °C) ein analoger Kurvenverlauf. Erst ab einer Temperatur von 400 °C wurde ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Proben festgestellt. Die Wirkung des Phosphors in der Kondensationsphase kam hier deutlich zum Vorschein, indem es bei CT\_PSi im Vergleich zu CT\_NSi und CT ab 400 °C zu einem deutlich geringeren Masseverlust kam.





**Abb. 73: Vergleich von Cellulose-Tosylat mit CT\_PSi und CT\_NSi.**

Beim Vergleich der TG-Kurven in Abb. 73 sollte der Einfluss von Stickstoff auf das Pyrolyseverhalten nochmals betrachtet werden. Wie auch schon bei den vorherigen Korrelationen deutlich wurde, trug Stickstoff bei den untersuchten Systemen zu keinem zusätzlichen FlammSchutzeffekt bei. Die Kombination aus Schwefel, Phosphor und Silizium (CT\_PSi) zeigte bei der thermogravimetrischen Analyse nahezu denselben Kurvenlauf wie CT\_FR-0 (bis  $T = 400\text{ °C}$ ), welches zusätzlich noch Stickstoff enthält. Somit ist eine vergleichbare Effektivität gegeben. Interessant war auch, dass bei CT\_PSi trotz geringem Phosphor- und höherem Schwefelgehalt im Vergleich zu CT\_FR-0\_0B ähnliche Ergebnisse erzielt wurden. Das FSM FR-0 hat im Gegensatz zu PSi noch eine Oxogruppe am Phosphor gebunden (siehe Abb. 74), daher liegen unterschiedliche Oxidationszahlen des Phosphors vor, was zu einer Beeinflussung der Effektivität führen kann. Dies wurde jedoch nicht weiter verfolgt.

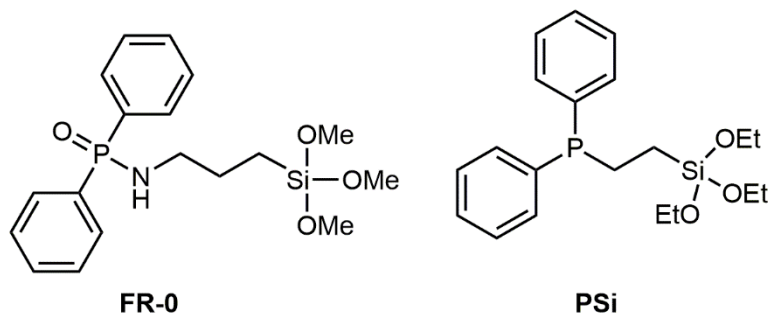


Abb. 74: Vergleich der Strukturen von FR-0 und PSi.

### 8.3 Modifizierung von Cellulose mit FR-0 (C\_FR-0)

Vergleichend zu den Cellulose-Tosylaten wurden entsprechende Versuche auch mit Cellulosepulver als Ausgangssubstrat durchgeführt. Die Auswirkung der Abwesenheit des Tosylrestes sollte dadurch gezeigt werden.

#### 8.3.1 Cellulose + FR-0 (mit Base) (C\_FR-0\_mB)

Sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum konnte eine erfolgreiche Reaktion zwischen der Cellulose und FR-0 nachgewiesen werden.

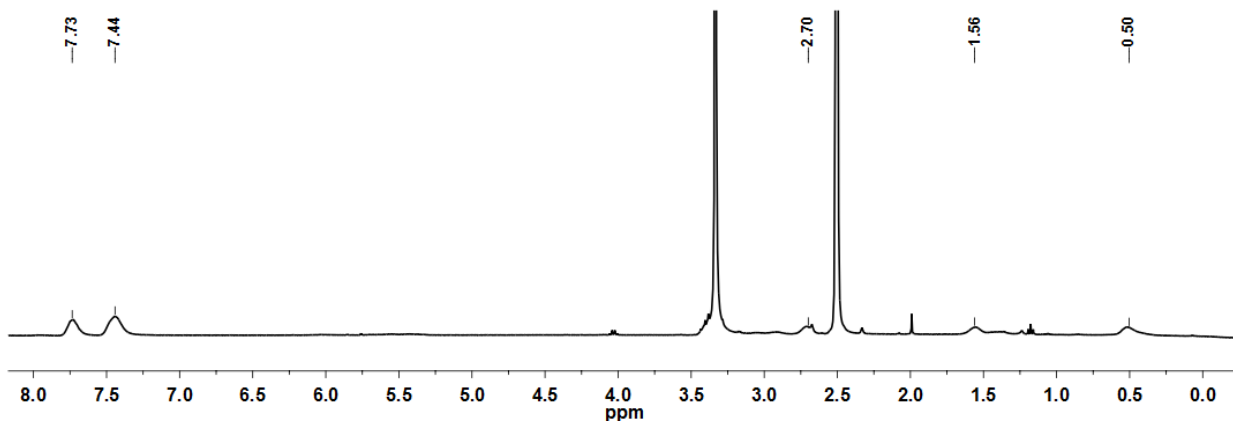


Abb. 75:  $^1\text{H}$ -NMR C\_FR-0\_mB.

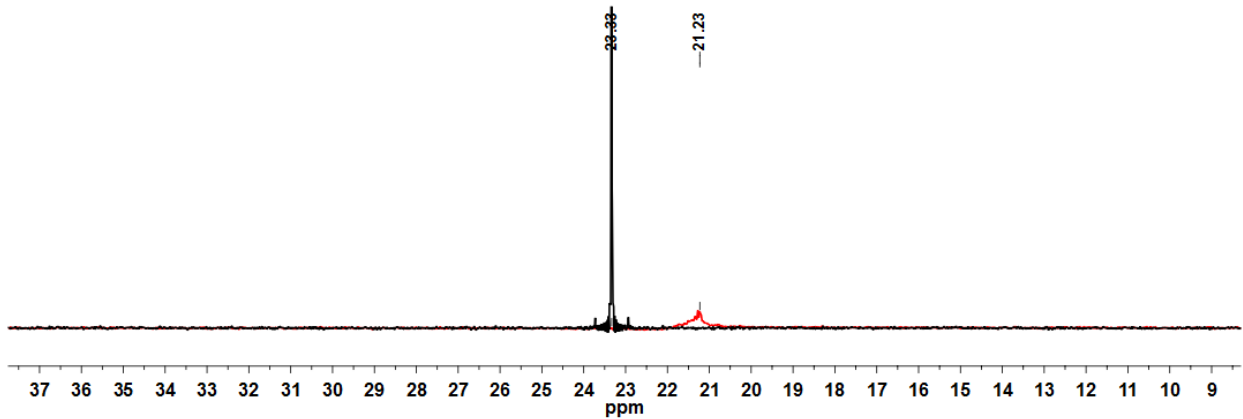


Abb. 76:  $^{31}\text{P}$ -NMR C\_FR-0\_mB (rot) im Vergleich mit FR-0 (schwarz).

## 8.4 Modifizierung von Cellulose mit Vergleichssubstanzen

### 8.4.1 Cellulose + P*Si* (C\_P*Si*)

Entsprechend zu den vorherigen Spektren zeigten auch hier die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren durch die neuen breiten Signale eine erfolgreiche Umsetzung von P*Si* mit der Cellulose.

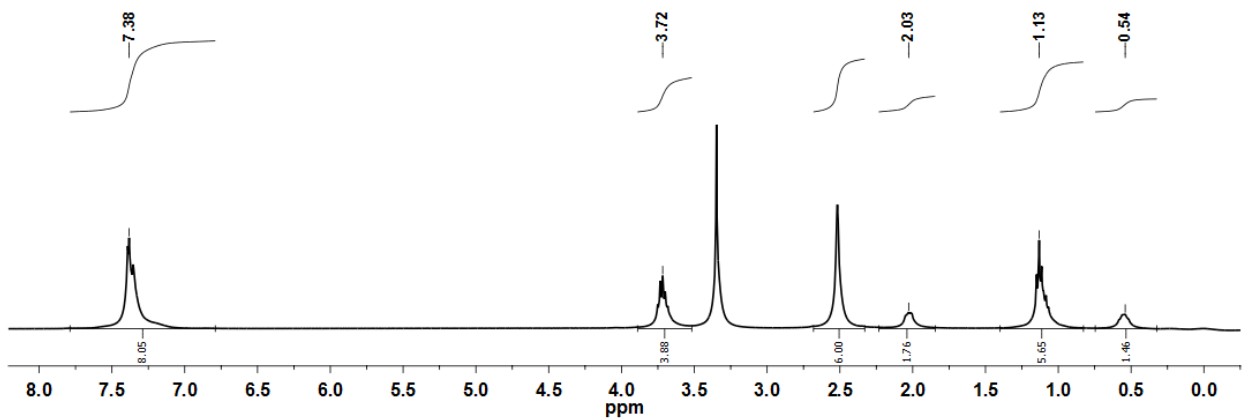


Abb. 77:  $^1\text{H}$ -NMR C\_P*Si*.

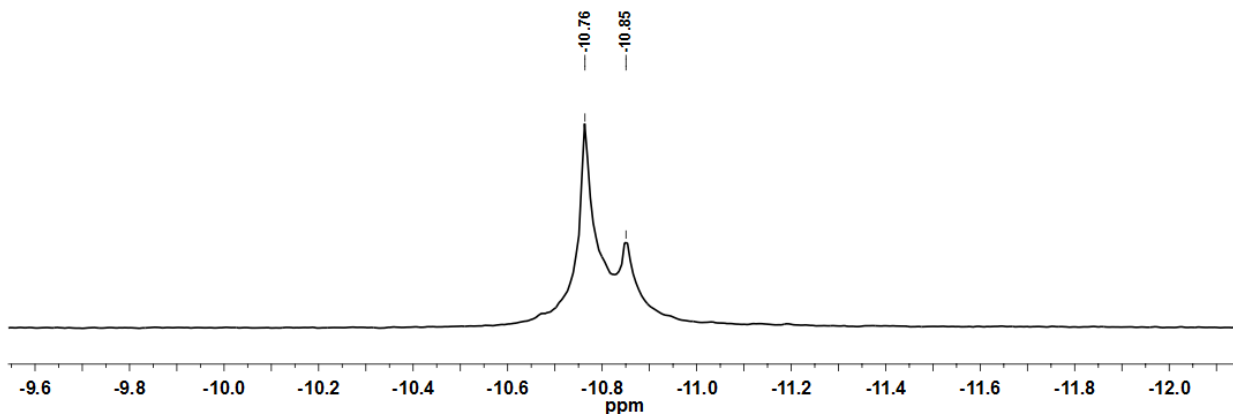


Abb. 78:  $^{31}\text{P}$ -NMR C\_PSi.

### 8.4.2 Cellulose + NSi (C\_NSi)

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von C\_NSi zeigte eine erfolgreiche Umsetzung der Cellulose mit der Vergleichssubstanz. Auch die Ergebnisse der EA (Tab. 18) zeigten, dass die Reaktion erfolgreich war.

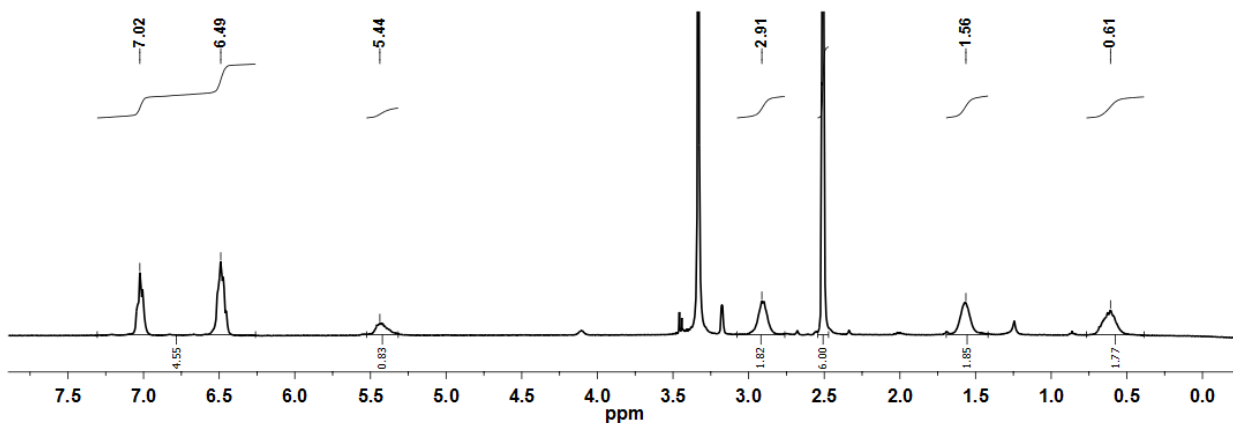


Abb. 79:  $^1\text{H}$ -NMR C\_NSi.

#### 8.4.2.1 Elementaranalyse

Tab. 18: Ergebnisse der Elementaranalyse von C\_FR-0\_mB, C\_PSi und C\_NSi.

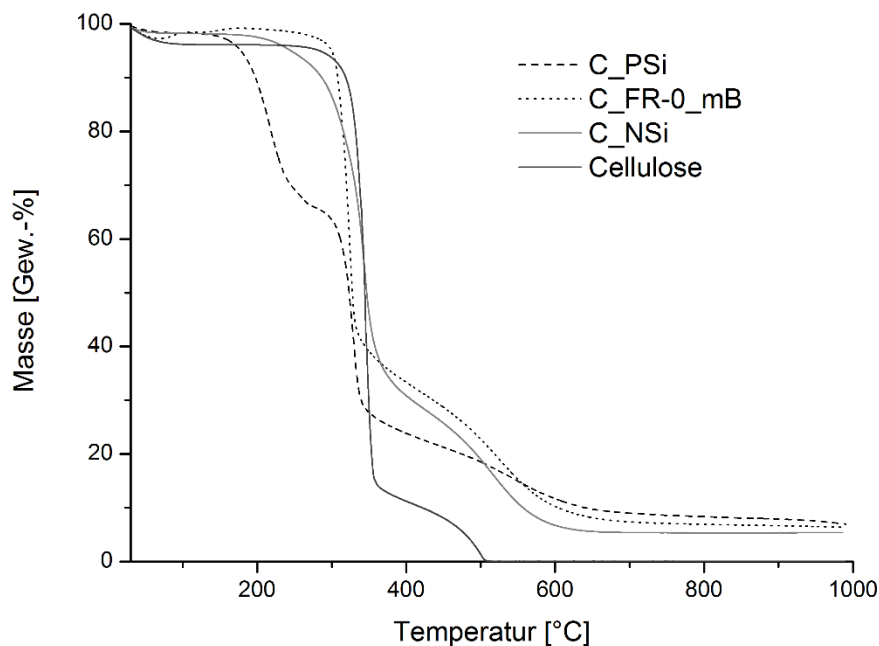
| Probe     | N [Gew.-%] | P [Gew.-%] | Restmasse [Gew.-%] |
|-----------|------------|------------|--------------------|
| C_FR-0_mB | 0.67       | 1.94       | 6.4                |
| C_PSi     | 0          | 2.57       | 7.0                |
| C_NSi     | 1.62       | 0          | 5.4                |

Auch hier wurde gezeigt, dass hohe Phosphorwerte nach der Verbrennung zu einer hohen Restmasse führen. Ein positiver Einfluss von Stickstoff auf die Restmasse wurde anhand der thermogravimetrischen Untersuchungen (siehe 8.4.2.2) und mittels EA festgestellt. C\_NSi führte zu einer Restmasse von 5.4 Gew.-%. Beim System Cell-NSi (Cellulose-Gewebe modifiziert mit Harnstoff und Sol/Gel) kam es bei der thermogravimetrischen Analyse zu einer vollständigen Zersetzung. Somit wurde nochmals verdeutlicht, dass sich nicht jedes System mit gleicher Elementzusammensetzung auch konform verhält.

#### 8.4.2.2 TGA

Die thermogravimetrische Analyse der verschiedenen modifizierten Cellulose ergab bei allen Messungen in etwa dieselbe Restmasse von 6.0 Gew.-%. Unterschiede im Profil zeigten sich im Temperaturbereich von 200-350 °C. Vor allem C\_PSi führte in diesem Bereich zu einem deutlichen Masseverlust, was auf Reaktionen in der Gasphase schließen ließ. Im Vergleich mit C\_PSi und C\_NSi wies die mit FR-0 modifizierte Cellulose im Bereich von 400-500 °C die höchste Restmasse auf. Somit ist es mit FR-0 bereits früh möglich, eine Barrierschicht auszubilden, welche die Cellulose vor weiterer Zersetzung schützt. Im Vergleich zu denselben Modifizierungen mit Cellulose-Tosylat als Substrat war die Restmasse um 4.0 Gew.-% geringer. Beim Cellulose-Tosylat war eine effektivere Anbindung von FR-0 möglich (P-Gehalt > 3.5 Gew.-% im Vergleich zur Cellulose mit nur ~ 2.0 Gew.-%). Zudem fand die Reaktion der Cellulose im Vergleich zum Cellulose-

Tosylat im gequollenen und nicht in einem gelösten Zustand statt, wodurch die Zugänglichkeit von FR-0 zusätzlich erschwert war.



**Abb. 80: Vergleich von Cellulose und den Modifikationen.**

Vasiljevic et al. verwendeten FR-0 als Präkursor für eine Sol/Gel-Ausrüstung der Cellulose. TGA-Untersuchungen führten zu vergleichbaren Ergebnissen. Die Onset-Temperaturen lagen dort in Abhängigkeit der Konzentration von FR-0 im Bereich von 289-305 °C [188]. Bei einem überwiegend vergleichbaren Kurvenverlauf wurde in dieser Arbeit bei C\_FR-0\_mB ein Onset von 308 °C festgestellt.

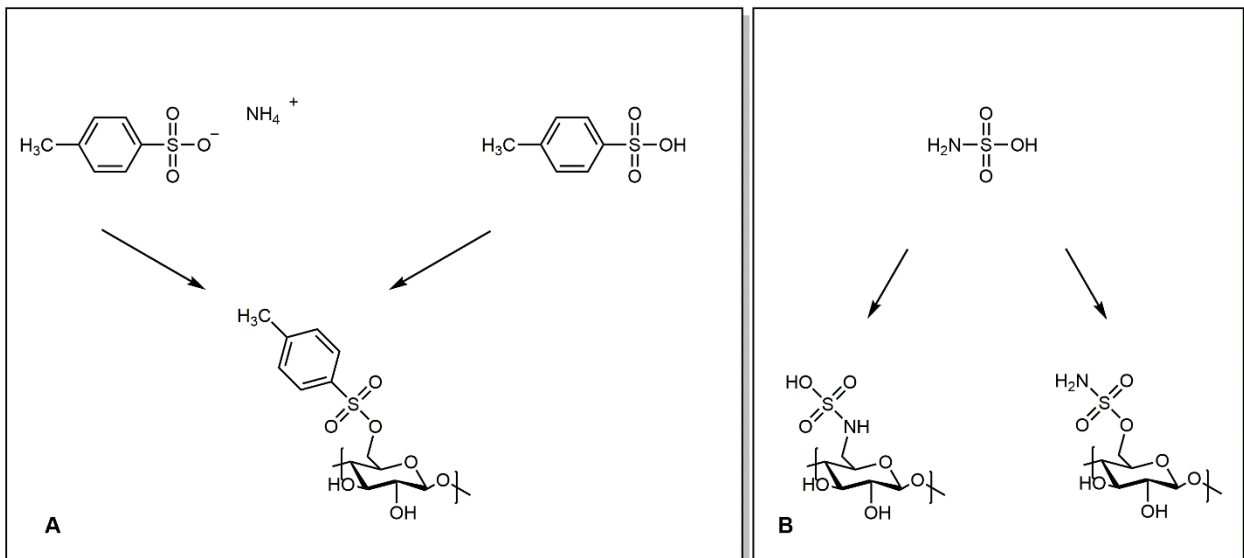
Zusammengefasst führte die Modifizierung des Cellulose-Tosylats mit FR-0 zu hohen Restmassen von 10-20 Gew.-%. Dabei wirkte FR-0 in der Gasphase als Dehydratisierungsreagenz sowie in der Kondensationsphase als Schutzschicht bildendes Agens (Bildung von Polyphosphaten und Silikaten [8]). Aber auch PSi führte zu vergleichbaren Ergebnissen, teilweise sogar mit besseren Resultaten. Schwefel zeigte in Form des Tosylats eine flammhemmende Wirkung, allerdings wurde die Pyrolyse bei zu hohem To-

sylatanteil (Cellulose-Tosylat) zu stark katalysiert. Die Ergebnisse zeigten zudem, dass Stickstoff teilweise (z.B. System C\_NSi) zu hohen Restmassen beiträgt.

## 8.5 Baumwollgewebe modifiziert mit Amidosulfonsäure (Cell-PNS)

Die mit FR-0 <sup>[185]</sup> modifizierten Cellulose-Tosylate zeigten bei der bisherigen Charakterisierung effektive flammhemmende Eigenschaften und eine positive Wirkung des Schwefels in Bezug auf die Pyrolyse. Für weitere Vergleiche und um auch Bezug auf die Versuche mit der Phosphorylierung und die Sol/Gel-Technik nehmen zu können, folgten Modifizierungen an Baumwoll-Gewebe. Zunächst wurden Vorversuche durchgeführt um ein geeignetes System für die Sulfatierung zu finden.

### 8.5.1 Auswahl eines geeigneten Tosylierungs-/Sulfatierungsmittels



**Abb. 81: Sulfatierung mit Ammoniumtosylat und p-Toluolsulfonsäure (A) sowie Amidosulfonsäure (B).**

#### 8.5.1.1 Ammoniumtosylat und p-Toluolsulfonsäure

Bei den Ausrüstungen der Baumwollgewebe mit Ammoniumtosylat (Ansatz 1) oder p-Toluolsulfonsäure (Ansatz 2) wurden diese stark brüchig und verfärbten sich braun. Im Fall des Ammoniumtosylats war es auch nicht möglich, eine ausreichende Permanenz zu erzielen. Das System mit p-Toluolsulfonsäure führte sichtbar zu einem starken Fa-

serabbau. Der pH-Wert der Lösungen konnte mit KOH nicht zufriedenstellend eingestellt werden. Als Alternativsystem wurde daher Amidosulfonsäure angewendet.

## 8.5.2 Sulfatierung mit Amidosulfonsäure

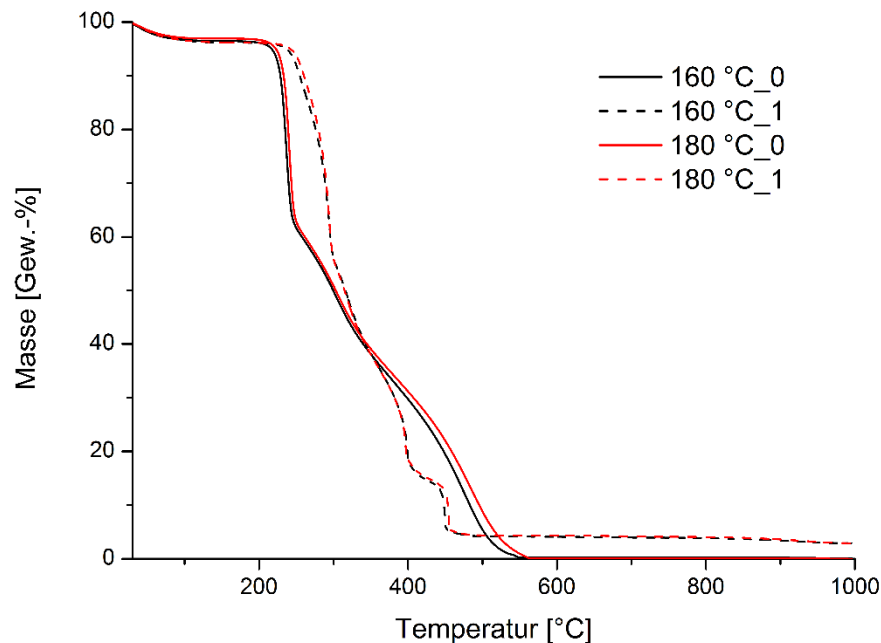
### 8.5.2.1 Vorversuche

Zunächst wurden Versuche mit Amidosulfonsäure und Harnstoff durchgeführt (vgl. 12.6.1 <sup>[189]</sup>). Dabei wurden jeweils zwei verschiedene Kondensationstemperaturen (160 °C und 180 °C) untersucht und der Fokus auf die Permanenz und die textilmechanischen Eigenschaften gelegt (Tab. 19). Die Vortrocknung erfolgte analog zur Phosphorylierung (vgl. 12.3) und auch hier wurde am nächsten Tag die Kondensation bei der jeweiligen Temperatur wiederholt. Jede Probe wurde anschließend mit deionisiertem Wasser ausgewaschen, zudem erfolgte zur Prüfung der Permanenz ein Waschschrift bei 40 °C mit Tensid-Zugabe.

**Tab. 19: Ergebnisse der Sulfatierung analog zum Patent US2511229 (A) von John et al. <sup>[189]</sup>.**

| Probe    | S [Gew.-%] | DS   |
|----------|------------|------|
| 160 °C_0 | 2.9        | 0.19 |
| 160 °C_1 | 2.6        | 0.16 |
| 180 °C_0 | 3.7        | 0.26 |
| 180 °C_1 | 3.1        | 0.21 |





**Abb. 82: TGA-Kurven der sulfatierten Baumwolle.**

Wie erwartet, war es möglich bei höherer Kondensationstemperatur größere Mengen an Schwefel zu binden. Allerdings nahm die Schwefelkonzentration im Vergleich zu den erhaltenen Werten bei 160 °C nach einer Wäsche stärker ab. Deutlich zu erkennen war auch, dass bei ungewaschenen Proben aufgrund der zu hohen Schwefelkonzentration (durchgezogene Linien) eine komplette Zersetzung der Cellulose stattfand. Hingegen zeigen die Masseverlustkurven der gewaschenen Proben (gestrichelte Linien) zum einen mehrere Stufen und zum anderen eine deutliche Rückstandsmenge von ca. 6,0 Gew.-%. Hiermit wurden die Daten, welche mittels der Versuche mit Cellulosepulver und dem Flammschutzmittel FR-0 gewonnen wurden, bestätigt. Auch hier führen zu hohe Schwefelkonzentrationen wie beim Cellulose-Tosylat zu einer kompletten Zersetzung der Cellulose.

Da der pH-Wert der Lösung sehr sauer war ( $\sim 1,0$ ), wurde das System schrittweise an das System Cell-P/Cell-PN angepasst und KOH zugegeben. Die Einstellung eines nahezu neutralen pH-Wertes war das Ziel, allerdings war dies nicht realisierbar. Ein Auszug der Ergebnisse ist in nachfolgender Tabelle aufgelistet. Durch die bisherigen Ergebnisse wurde deutlich, dass mit steigendem pH-Wert die Menge an gebundenem Schwefel abnahm und auch im Vergleich zum nicht mit KOH versetzten System die

Werte viel niedriger lagen. Die thermogravimetrischen Untersuchungen (siehe Abb. 82) bestätigten eine weitestgehend gute Permanenz, welche sich auch an den Schwefelwerten widerspiegelt. Für die weiteren Versuche wurde eine Kondensationstemperatur von 180 °C gewählt und aufgrund der niedrigen Schwefelwerte auf die KOH-Zugabe verzichtet.

**Tab. 20: Beispielreihe zur Ermittlung eines geeigneten Systems zur Sulfatierung der Baumwolle mit Zugabe von KOH.** Es wurde 1.0 M Amidosulfonsäure verwendet.

| Probe          | Temp. [°C] | KOH          | pH-Wert      | S [Gew.-%] | Rückstand [Gew.-%] |
|----------------|------------|--------------|--------------|------------|--------------------|
| 1_AHK_0        | 160        | 1.5 M        | 14.25        | 0.3        | 0.00               |
| <b>2_AHK_0</b> | <b>180</b> | <b>1.5 M</b> | <b>14.25</b> | <b>0.6</b> | <b>0.54</b>        |
| 1_AHK_1        | 160        | 1.5 M        | 14.25        | 0.3        | 0.08               |
| <b>2_AHK_1</b> | <b>180</b> | <b>1.5 M</b> | <b>14.25</b> | <b>0.5</b> | <b>0.39</b>        |

0 = zweifache Wäsche mit deionisiertem H<sub>2</sub>O, 1 = 1 Tensidwäsche

### 8.5.3 System Cell-PNS

Da die Werte an gebundenem Schwefel bei den vorherigen Versuchen nicht zufriedenstellend waren, wurden die weiteren Versuche mit der sauren Amidosulfonsäurelösung durchgeführt. Im Übrigen war es von Interesse zu sehen, wie die Sulfatierung in Kombination mit Phosphor wirkt. Dafür wurden Versuche in Kombination mit einer vorherigen Phosphorylierung (Cell-PN, 1.4 M) angewendet. Die Amidosulfonsäurekonzentration wurde variiert (0.5 M, 1.0 M, 1.5 M und 2.0 M).

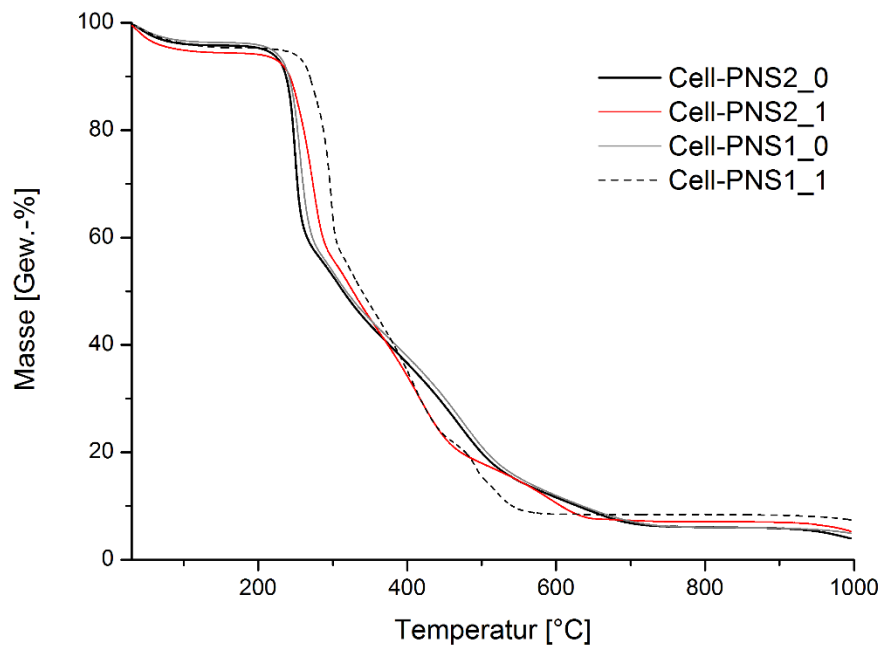
## 8.5.3.1 Elementaranalyse und TGA

**Tab. 21: Analytische Daten der Kombinationen aus Phosphorylierung und Sulfatierung.** Es wurden vier verschiedene Konzentrationen an Amidosulfonsäure (0.5 M, 1.0 M, 1.5 M, 2.0 M) verglichen.

| Probe               | S<br>[Gew.-%] | P<br>[Gew.-%] | N<br>[Gew.-%] | Rückstand<br>[Gew.-%] | LOI<br>[O <sub>2</sub> -%] | $\sigma_{LOI}$ |
|---------------------|---------------|---------------|---------------|-----------------------|----------------------------|----------------|
| Cell-PNS1_0 (0.5 M) | 1.3           | 1.7           | 1.8           | 6.0                   | 32.9                       | 0.11           |
| Cell-PNS1_1 (0.5 M) | 1.1           | 1.7           | 1.1           | 7.8                   | 27.0                       | 0.28           |
| Cell-PNS2_0 (1.0 M) | 2.7           | 1.9           | 2.3           | 4.9                   | 44.8                       | 0.13           |
| Cell-PNS2_1 (1.0 M) | 2.4           | 2.1           | 1.4           | 7.5                   | 30.4                       | 0.62           |
| Cell-PNS3_0 (1.5 M) | 3.7           | 1.6           | 3.3           | 4.0                   | 50.2                       | 0.18           |
| Cell-PNS3_1 (1.5 M) | 2.8           | 1.6           | 1.3           | 5.3                   | 32.6                       | 0.18           |
| Cell-PNS4_0 (2.0 M) | 4.1           | 1.3           | 2.8           | 4.6                   | 51.9                       | 0.11           |
| Cell-PNS4_1 (2.0 M) | 2.9           | 1.5           | 1.2           | 8.1                   | 36.2                       | 0.18           |

Kondensationstemperatur: 180 °C; Sulfatierungs-Lösung: pH= 1.02; 0= zweifache Wäsche mit deionisiertem H<sub>2</sub>O, 1= einfache Tensidwäsche;  $\sigma_{LOI}$  n= 6

Bei Betrachtung der ICP-Ergebnisse zeigte sich, dass es bei höherer Konzentration an Amidosulfonsäure zur teilweisen Abspaltung von bereits gebundenem Phosphor kam. Der Phosphorwert lag hier nämlich nur bei 1.3 -1.6 Gew.-% statt der üblichen 2.0 Gew.-%. Die Konzentration der Amidosulfonsäure sollten daher nicht zu hoch gewählt werden, um einer zu starken Erniedrigung des Phosphorgehaltes entgegenzuwirken. Die erhaltenen LOI-Werte übertrafen die Erwartungen, wenngleich nach einer Wäsche eine drastische Reduktion festgestellt wurde. Trotz alledem resultierten sehr hohe LOI-Werte. Von vergleichbaren Ergebnissen berichtete auch Lewin et al. <sup>[190-191]</sup>. Auch er stellte mit zunehmender Schwefelkonzentration eine Steigerung der LOI-Werte fest. Zudem erreichte er eine signifikante Steigerung der Schwefelanbindung durch die Zugabe von Harnstoffderivaten als Additive wie Dimethylolethylenharnstoff oder Dimethyloldihydroxyethylenharnstoff <sup>[190, 192]</sup>, so wie es auch von John et al. beschrieben wurde <sup>[189]</sup>. Die TG-Messungen entsprachen den Erwartungen. Je höher die Konzentration an Schwefel, desto früher trat der Onset von Cell-PNS ein, wie auch schon bei den Reaktionen mit Cellulose-Tosylat festgestellt wurde. Die Amidosulfonsäure wirkt demnach auch stark katalysierend und führte zu einer vorgezogenen sowie gesteigerten Dehydratisierung der Cellulose.



**Abb. 83: Thermogravimetrische Analyse von zwei Konzentrationen aus Phosphorylierung und Sulfatierung (Cell-PNS).**

Auffällig bei diesem System war das Brennverhalten bei der Bestimmung des LOIs. Während es bei Cell-P, Cell-PN und Cell-PNSi zu einer Ausbildung eines Kohlegerüsts kam, zeigt die Kombination aus Phosphorylierung und Sulfatierung ein glimmendes Brennverhalten (siehe Abb. 84), wobei der gebildete Kohlerückstand sehr brüchig war. In der Literatur wird unter anderen von Lewin et al. beschrieben, dass besonders sulfatierte Cellulose stark nachglimmt. Durch Kombination mit einer Phosphorkomponente wird dies reduziert <sup>[192]</sup>. Dies wurde auch anhand dieser Versuche festgestellt. Zwar tritt immer noch ein Nachglimmen ein, doch deutlich geringer als bei der alleinig mit Amidosulfonsäure ausgerüsteten Baumwolle.



Abb. 84: Brennverhalten und Verkohlung von Cell-PNS.

### 8.5.3.2 REM und EDX-Mapping

Der entstandene Kohlerückstand nach dem Brenntest (siehe Abb. 84) wurde mittels REM untersucht. Dargestellt sind in Abb. 85 die Aufnahmen der Proben Cell-PNS3\_0 und Cell-PNS4\_0.

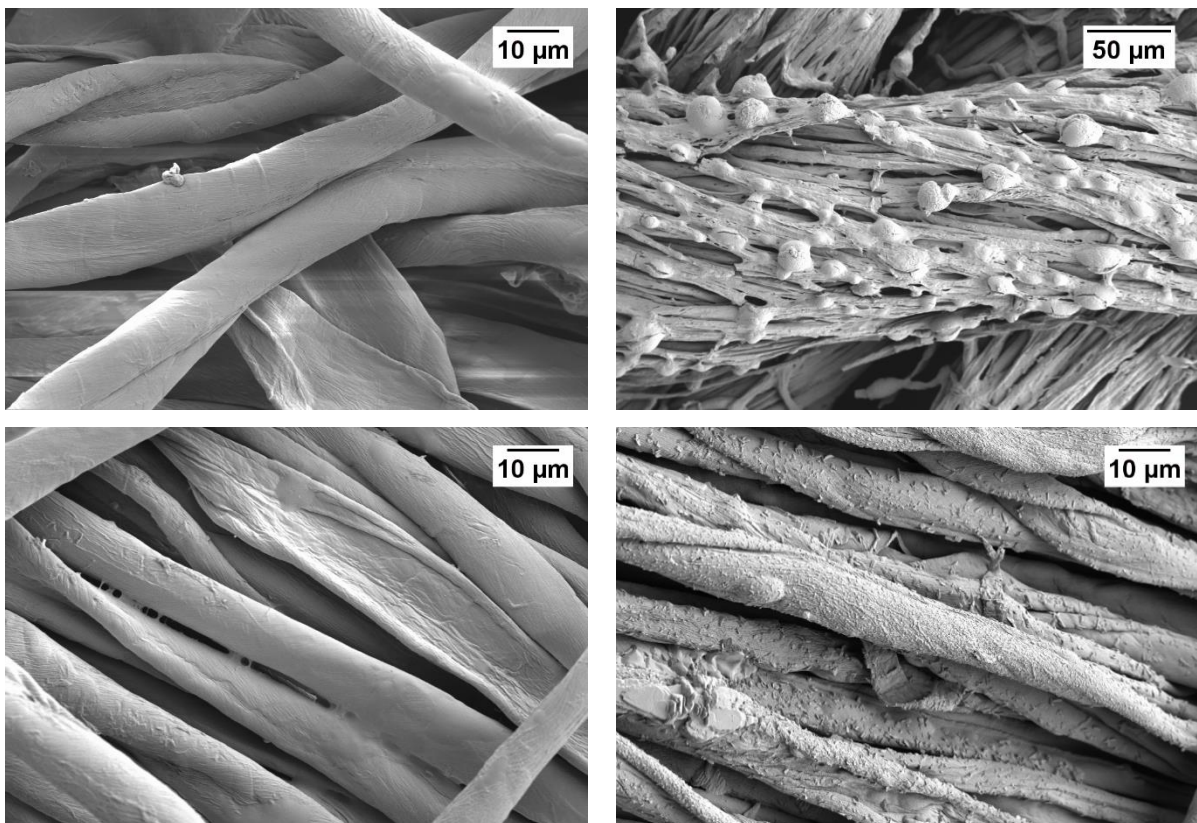
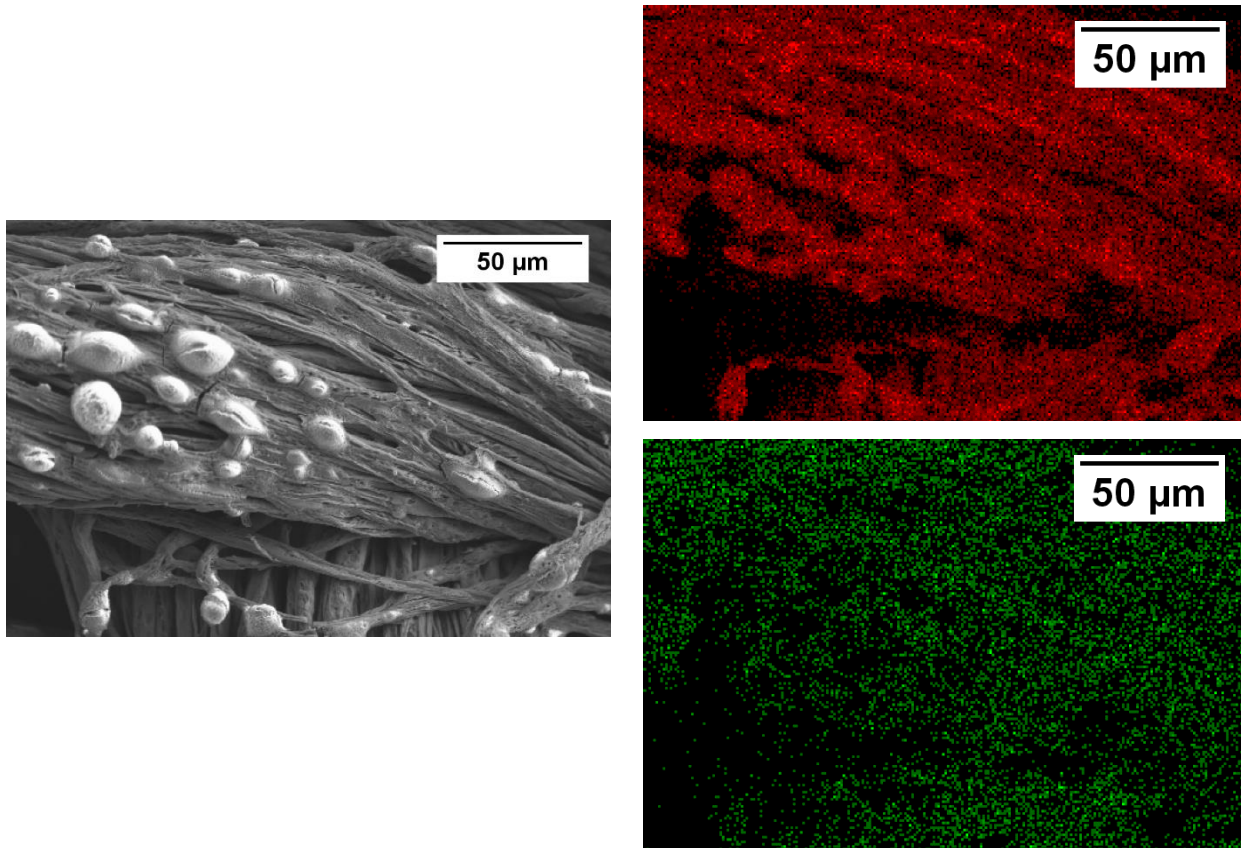


Abb. 85: REM-Aufnahmen von Cell-PNS3\_0 (oben) und Cell-PNS4\_0 (unten) vor (links) und nach (rechts) dem Brenntest.

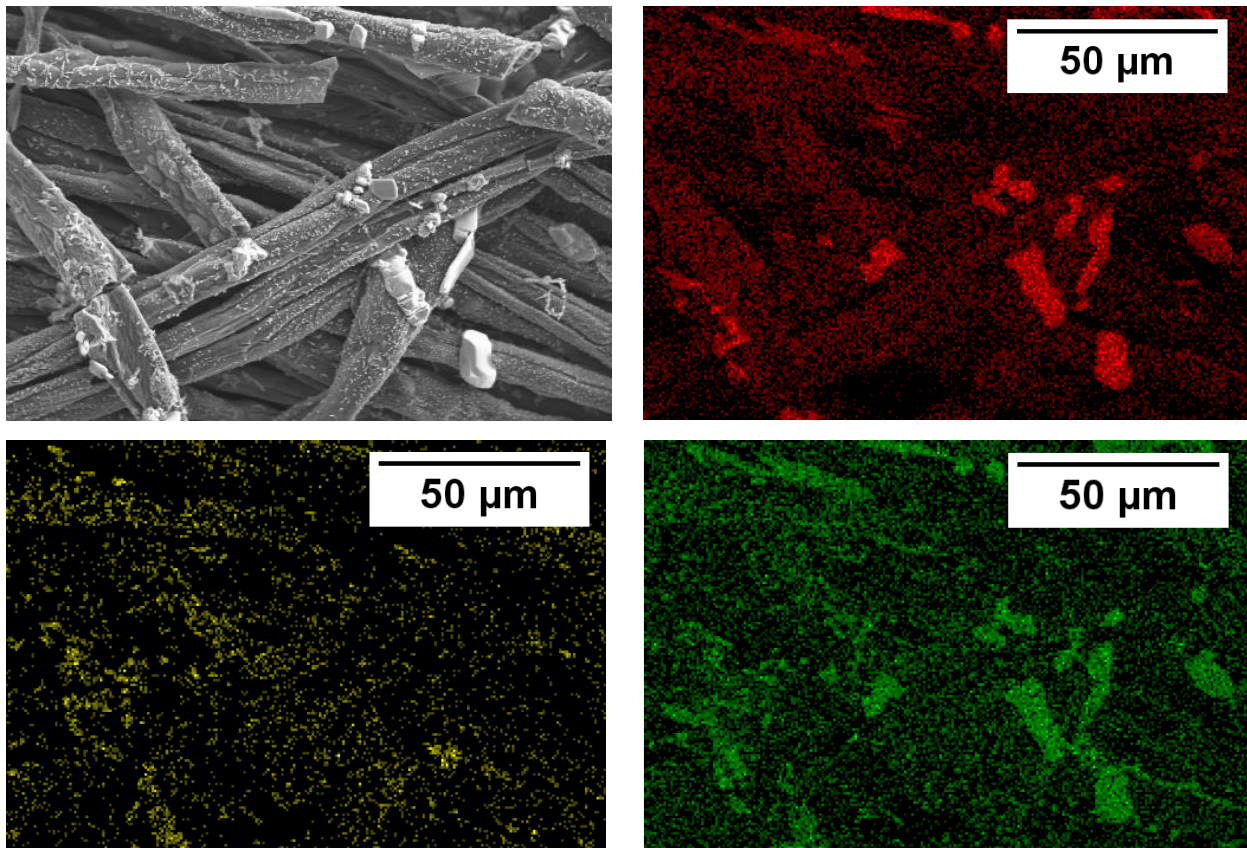
Bei beiden Proben konnte gesehen werden, dass die Fasern trotz der starken Beanspruchung durch den sehr sauren pH-Wert der Amidosulfonsäurelösung auch nach der Ausrüstung noch sehr schöne und gleichmäßige Faserstrukturen besaßen. Der Rückstand von Cell-PNS3\_0 zeigte eine deutliche Blasenbildung auf der Faseroberfläche. Dies lässt auf das Freisetzen von Gasen schließen. Zudem wurde eine signifikante Erhöhung des Faserdurchmessers von 12 auf 21  $\mu\text{m}$  festgestellt ( $> 80\%$ ). Einzelne Filamentgruppen wurden sichtbar und waren aufgeplatzt. Bei Cell-PNS4\_0 wurde ein solcher Effekt nicht beobachtet. Hier wurden Kristalle an der Oberfläche gefunden. Zur genaueren Charakterisierung wurden die Rückstände dem EDX-Mapping unterzogen. Diese sind in Abb. 86 und Abb. 87 dargestellt.



**Abb. 86: EDX-Mapping von Cell-PNS3\_0. Phosphor (rot) und Schwefel (grün).**

Anhand des EDX-Mappings von Cell-PNS3\_0 wurde gezeigt, dass die Bläschen weder aus phosphor- noch aus schwefelhaltigen Verbindungen bestanden. Vermutlich handel-

te es sich um nicht modifizierte Bereiche, soll heißen Kohlenstoff. Dabei kommt es an diesen Stellen zu Ausgasungen, was zu einer Vergrößerung der Oberfläche führt. Demnach wurde die Intumeszenz nicht durch die Phosphorylierung oder Sulfatierung ausgelöst. In Abb. 87 ist das EDX-Mapping von Cell-PNS4\_0 dargestellt.

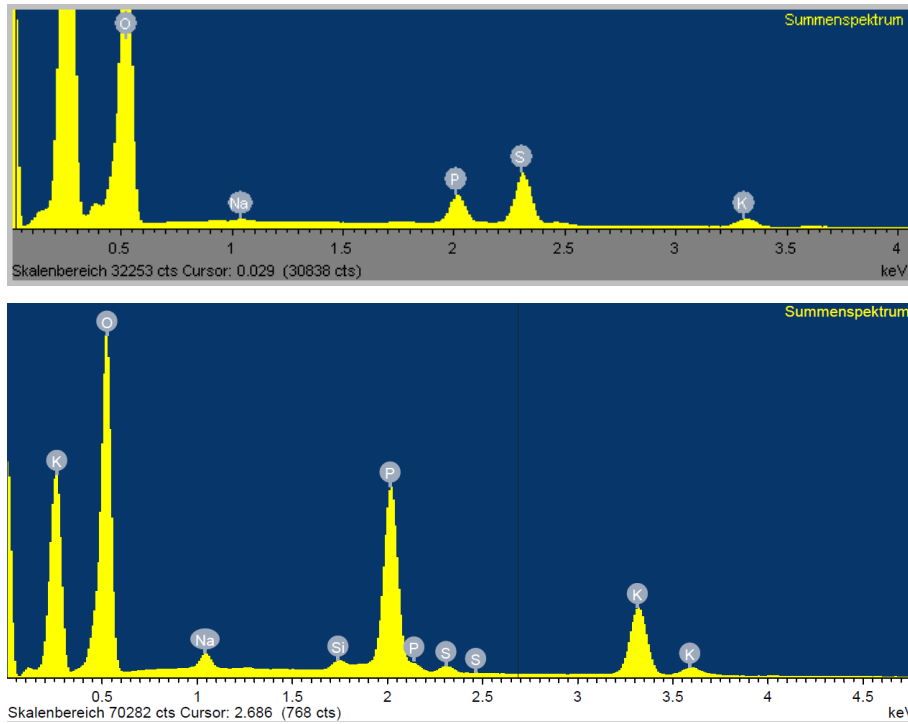


**Abb. 87: EDX-Mapping von Cell-PNS4\_0. Phosphor (rot), Schwefel (gelb) und Kalium (grün).**

Die Kristalle enthielten eindeutig Phosphor sowie Kalium. Wie auch schon unter 7.3.1 beschrieben, muss es sich um Phosphoroxid bzw. Kaliumphosphatverbindungen handeln. Für beide Proben sollte erwähnt werden, dass in den Rückständen noch Schwefel vorzufinden war. Demnach kam es zu keiner vollständigen Freisetzung der Schwefelkomponente in Form von  $\text{SO}_2$  bzw.  $\text{SO}_3$ . Allerdings zeigte das Summenspektrum (Abb. 88) beim Vergleich vor und nach dem Brenntest, dass zuvor Schwefel im Verhältnis überwiegt (siehe Tab. 22), beim Rückstand wiederum Phosphor den größeren Anteil einnahm, da dieser bei der Pyrolyse nicht wie Schwefel freigesetzt wird.

**Tab. 22: Ergebnisse der Elementaranalyse von Cell-PNS4 vor und nach der Verbrennung.**

| Probe     | Ausgangsmaterial |            |            | Rückstand  |            |            |
|-----------|------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|           | C [Gew.-%]       | P [Gew.-%] | S [Gew.-%] | C [Gew.-%] | P [Gew.-%] | S [Gew.-%] |
| Cell-PNS4 | 37.3             | 1.3        | 4.1        | 58.4       | 4.9        | 0.17       |



**Abb. 88: Summenspektren des EDX-Mappings von Cell-PNS3\_0 vor dem Brenntest (oben) und nach dem Brenntest (unten).**

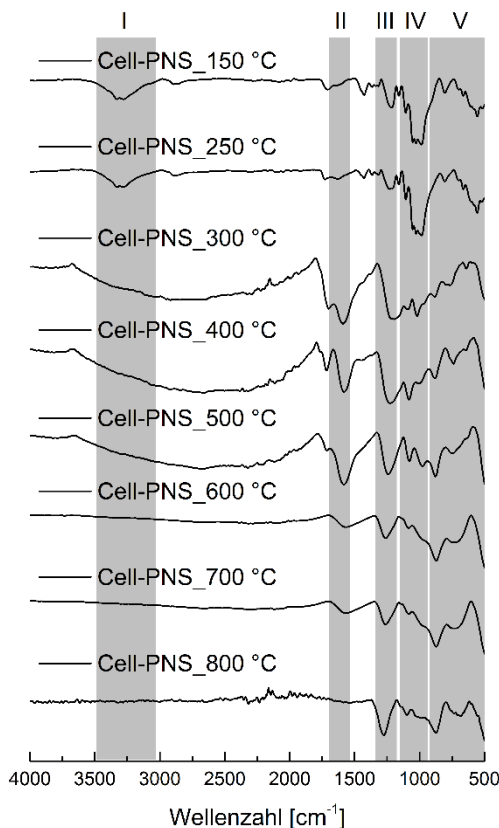
Mit Hilfe von REM und EDX-Mapping war es möglich, das Pyrolyseverhalten des Systems Cell-PNS zu untersuchen. Es zeigte sich, dass signifikante Unterschiede der Rückstände und Faserstrukturen in Abhängigkeit von der Elementzusammensetzung vorzufinden sind. So wurden bei geringeren Konzentrationsunterschieden zwischen den Schwefel-, Phosphor- und Stickstoffkonzentrationen bei Probe Cell-PNS3\_0 Bläschenbildungen an der Faseroberfläche sowie eine Vergrößerung der Durchmesser festgestellt. Bei einem größeren Unterschied der Schwefelwerte im Vergleich zu den Phosphor- und Stickstoffwerten wurden wiederum Kristalle an der Faseroberfläche, ähnlich zum System Cell-PNSi, gefunden. Es liegt nahe, dass auch das glimmende Verhalten von sulfatierten Proben durch diese Unterschiede beeinflusst wird. Liegen sowohl hohe Schwefel- als auch Phosphorwerte vor, werden die katalytischen Effekte in größerem



Maße verstärkt als bei niedrigeren Phosphorwerten. Vor allem bei den Brenntests wurde dieses unterschiedliche Verhalten (Nachglimmen) registriert.

### 8.5.3.3 Pyrolyse-Studie mittels ATR-FTIR

Da sich das System bei den Brenntests anders als die bisherigen Systeme verhalten hat, war es von Interesse, die Pyrolyse stufenweise zu betrachten (Abb. 89).



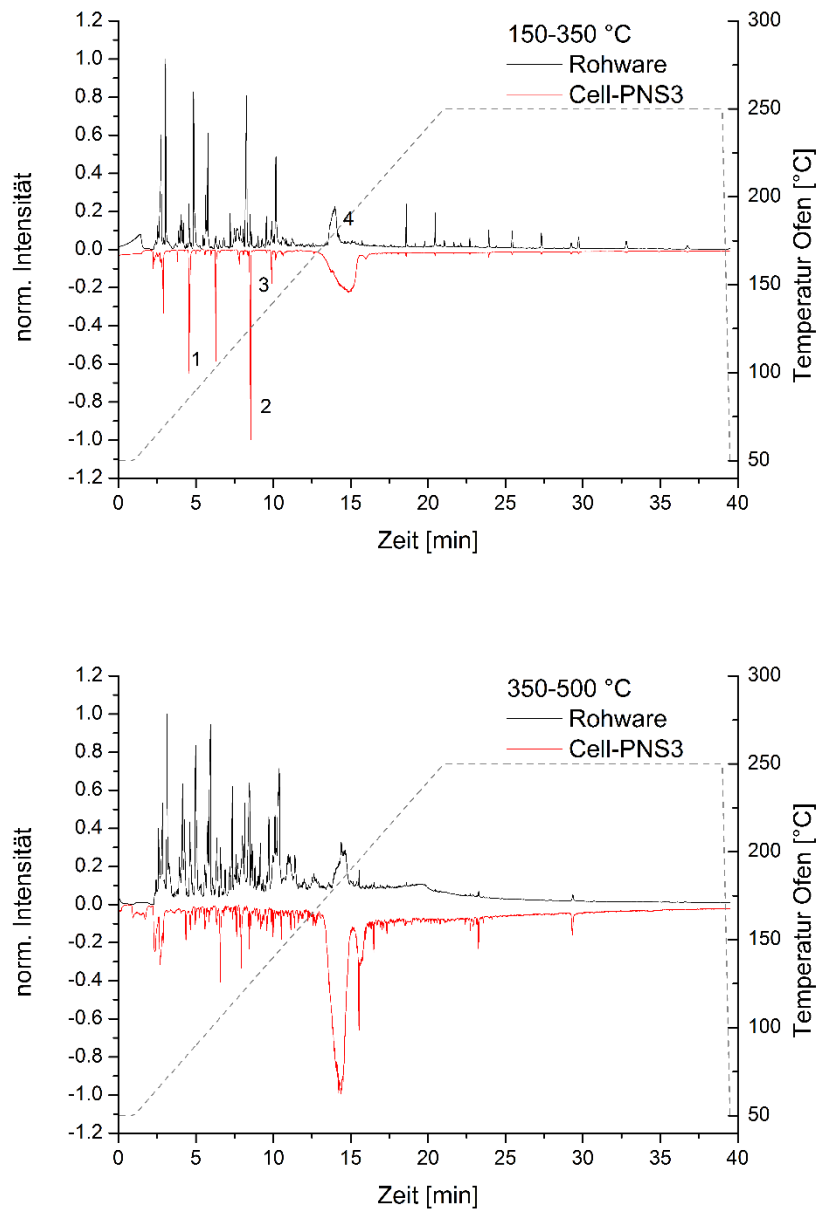
**Abb. 89: ATR-FTIR Spektren von Cell-PNS\_0 im Detail.**

In Abschnitt I der Spektren ( $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ ) ist bis  $250\text{ °C}$  keine Änderung der OH-Bande <sup>[182]</sup> zu beobachten. Zwischen  $300\text{-}600\text{ °C}$  kommt es in diesem Bereich hingegen zu einer deutlichen Verbreiterung dieser Bande mit abnehmender Intensität. Dies korreliert mit der stark katalytischen Wirkung der Amidosulfonsäure und der daraus resultierenden verstärkten Wasserabspaltung in Kombination mit der ebenfalls katalytisch wirkenden Phosphorylierung. Die Signale im Bereich II ( $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ ) nehmen bis  $600\text{ °C}$  an Intensität zu und werden von  $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$  zu  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Wie auch schon für

Cell-PNSi sowie Cell-PN und Cell-P beschrieben, lässt diese Verschiebung auf die zunehmende Konjugation der  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingungen <sup>[164, 182]</sup> schließen. Bei den anderen Systemen (Cell-P, Cell-PN, Cell-PNS) war diese Zunahme und Verschiebung nur bis 400 °C zu sehen. Identisch wie bei der Phosphorylierung sind in diesen Bereichen (II) die aromatischen C=C-Bindungen ( $1584\text{ cm}^{-1}$ ) oder Carbonylgruppen mit konjugierten aromatischen Strukturen zu finden. In Abschnitt III ( $1400\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ ) werden die Signale mit steigender Temperatur definierter. Bis 400 °C zeigt sich keine Verschiebung des Signals, erst von 500 °C bis 800 °C tritt eine Verschiebung in den kurzwelligen Bereich ein. Das Signal bei  $1440\text{ cm}^{-1}$  zeigt die überlappenden Valenzschwingungen von  $\nu(\text{C}=\text{C})$  und  $\nu(\text{C}-\text{H})$ . Des Weiteren wurden die Banden bei  $1350\text{ cm}^{-1}$  den O-H- und C=O-Schwingungen zugeordnet. Die Bande bei  $1250\text{ cm}^{-1}$  ist den Etherbrücken zwischen Aromaten oder auch den P=O Valenzschwingung zuzuordnen, die Bande bei  $1150\text{ cm}^{-1}$  zeigt die C-O Schwingungen und das Signal bei  $1050\text{ cm}^{-1}$  kann den primären C-OH-Valenzschwingungen zugeordnet werden <sup>[164]</sup>. Im Abschnitt IV ( $1100\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ ) wird die Anzahl der Signale immer geringer. Bei den C-O-C oder auch den 1,4-Verknüpfungen der Glukoseeinheiten ( $1160$  und  $1120\text{ cm}^{-1}$ ) <sup>[181]</sup>, tritt bereits ab 300 °C eine deutliche Abnahme der Anzahl der Signale ein, bei den Phosphorylierungen wurde dies erst zwischen 400-500 °C festgestellt. In Bereich III und IV sind auch Sulfongruppen zu finden ( $1350\text{-}1310\text{ cm}^{-1}$ ,  $1160\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$  <sup>[182]</sup>). Durch die zunehmende Temperatur und beginnende Carbonisierung werden die Schwingungen immer kleiner oder verschwinden zum Teil vollständig. Im Vergleich zu den anderen Pyrolyse-Studien war die Abnahme der Signale bedeutend schneller, was zu dem glimmenden und weniger Kohle bildenden Brennverhalten passt. Die Schulter bei  $900\text{ cm}^{-1}$ , welche für die Pyrophosphatausbildung steht <sup>[164]</sup>, ist im Vergleich zu den nur phosphorylierten Proben weniger stark ausgeprägt. Auch dies kann in Zusammenhang mit der geringeren Menge an gebundenem Phosphor durch die Sulfatierung gebracht werden. Kurzum konnte anhand der Studie die starke Dehydratisierung der Cellulose durch die Kombination an Phosphorylierung und Sulfatierung beobachtet werden. Außerdem wurden die Strukturumwandlungen sichtbar und es war möglich durch die geringere Anzahl an Signalen im Bereich IV und V auf das unterschiedliche Brennverhalten im Vergleich zur Phosphorylierung zu schließen.

#### 8.5.3.4 Pyrolyse-Studie mittels Py-GC/MS

Eine weitere Untersuchung des Pyrolyseverhaltens von Cell-PNS erfolgte mittels Py-GC/MS-Untersuchungen. So wurden wie zuvor schon bei den Systemen Cell-P, Cell-PN und Cell-PNSi Unterschiede bei den Pyrolyseprodukten veranschaulicht. Nachfolgende Grafiken (Abb. 90) zeigen die Gegenüberstellung der Rohware mit dem System Cell-PNS3 bei 150-350 °C sowie bei 350-500 °C. Ausgewählte Verbindungen mit den dazugehörigen Retentionszeiten sind in Tab. 23 und Tab. 24 aufgelistet. Auffällig war zunächst, dass es nicht nur zu einer Zunahme der Verbindungen FF, DHG und LGO, sowie bei den Systemen Cell-P, Cell-PN und Cell-PNSi kam, sondern auch LG verstärkt gebildet wurde. Vor allem im höheren Temperaturbereich wurde dies verdeutlicht. Im Hinblick auf die Brenntests und das dabei beobachtete Brennverhalten erschien dieses Resultat als sehr stimmig. Zwar war das Substrat sehr schwer entflammbar, bei Entzündung der Probe kam es dann jedoch zur Bildung eines sehr fragilen Kohlerückstandes, wobei nach Löschen der Flamme ein Nachglühen beobachtet wurde. Dadurch, dass die Sulfonsäureester weniger thermisch stabil als die Phosphorsäureester sind, tritt die Dehydratisierung durch Abspaltung der Schwefelkomponente bereits sehr früh ein und somit auch die Pyrolyse. Somit wird es der thermisch stabileren Phosphorkomponente erschwert ihre vollständige flammhemmende Wirkung zu entfalten, da durch die frühzeitige Pyrolyse die Phosphorsäure nicht komplett abgespalten werden kann. Folglich entsteht eine geringere C-Ausbeute (Cell-PNS mit C ~ 58 Gew.-% im Vergleich zu z.B. Cell-P mit C ~ 65 Gew.-%). Dies würde auch den Anstieg aller genannten Verbindungen erklären. So erfolgt die Pyrolyse bei diesem System sowohl über den Pfad der Levoglucosan-Bildung als auch über den Pfad der oxidativen Kohlebildung wobei vermehrt Furane gebildet werden. Dabei entstehen vergleichsweise zu den Systemen Cell-P, Cell-PN und Cell-PNSi fragilere Kohlerückstände. Beim Blick auf die weiteren Verbindungen (Tab. 23 und Tab. 24) wurde dies festgestellt. Zudem wurde SO<sub>2</sub> detektiert, was wiederum die schon erwähnte nahezu vollständige Freisetzung der Schwefelkomponente im Zuge der Pyrolyse bestätigte. Wie auch bei den phosphorbasierten Systemen wurden im Temperaturbereich vermehrt Phenolderivate beobachtet, zudem traten auch einige Pyridinderivate auf.



**Abb. 90: Pyrogramme des Temperaturbereiches 150-350 °C und 350-500 °C. Rohware in Gegenüberstellung zu Cell-PNS3. 1: Fufural, 2: Levoglucosenon, 3: 1,4;3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glukopyranose, 4: Levoglucosan.**

**Tab. 23: Ausgewählte Retentionszeiten und dazugehörige Verbindungen von Cell-PNS bei 150-350 °C.**

| Zeit [min] | Verbindung*                                  |
|------------|--|
| 2.254      | SO <sub>2</sub>                              |
| 2.347      | SO <sub>2</sub>                              |
| 2.916      | Essigsäure                                   |
| 3.797      | Pyridin                                      |
| 4.558      | Furfural                                     |
| 5.009      | 5-Methyl-2(3H)-furanon                       |
| 5.585      | Acetylfuran                                  |
| 5.982      | 5-Methyl-2(5H)-furanon                       |
| 6.287      | 5-Methyl-2-furancarboxaldehyd                |
| 7.810      | 4-Oxo-pentansäure                            |
| 8.081      | Furylhydroxymethylketon                      |
| 8.379      | 2,3-Dimethylfumarsäure                       |
| 8.538      | Levogluosenon                                |
| 9.902      | 1,4;3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glukopyranose |
| 10.161     | 5-(Hydroxymethyl)-2-furancarboxaldehyd       |
| 14.670     | Levoglucosan                                 |
| 18.584     | n-Hexadecansäure                             |

\*Daten ermittelt mittels NIST MS Search 2.0

**Tab. 24: Ausgewählte Retentionszeiten und dazugehörige Verbindungen von Cell-PNS3 bei 350-500 °C.**

| Zeit [min] | Verbindung*                   |
|------------|-------------------------------|
| 2.339      | SO <sub>2</sub>               |
| 2.696      | Essigsäure                    |
| 2.901      | 1-Butanol                     |
| 4.358      | 3-Methylpyridin               |
| 4.638      | 2-Methyl-1H-pyrrol            |
| 4.968      | 3-Methylpyridin               |
| 5.213      | 2,6-Dimethylpyridin           |
| 5.577      | Acetylfuran                   |
| 5.868      | 2,4-Dimethyl-pyridin          |
| 6.338      | 5-Methyl-2-furancarboxaldehyd |
| 6.577      | Phenol                        |
| 7.630      | 2-Methylphenol                |

Fortsetzung von Tab. 24.

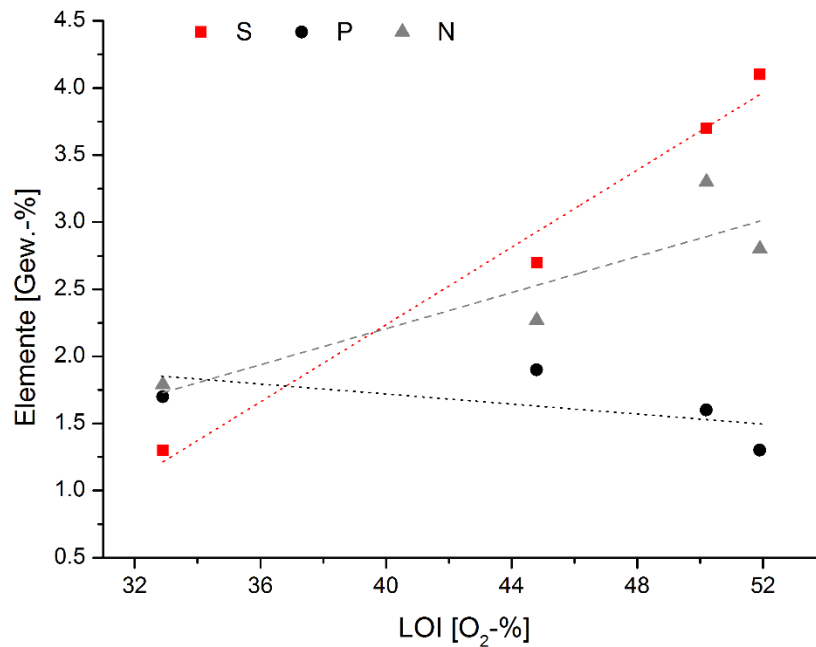
| Zeit [min] | Verbindung*                   |
|------------|-------------------------------|
| 7.928      | 3-Methylphenol                |
| 8.457      | 2-Methylbenzofuran            |
| 8.987      | 2,5-Dimethylphenol            |
| 9.987      | 4,7-Dimethylbenzofuran        |
| 10.510     | Caprolactam                   |
| 14.172     | Levoglucosan                  |
| 15.530     | 5-Phenylpenten-1-yl-mannitol  |
| 16.490     | p-Toluolsulfonsäurebutylester |

\*Daten ermittelt mittels NIST MS Search 2.0

Kurzum wurde durch die Py-GC/MS-Messungen eine Erklärung für das besondere Brennverhalten von Cell-PNS gefunden. Es kommt zu einem konkurrierenden Verhalten zwischen zwei Pyrolysepfaden. Dies resultiert darin, dass zwar hohe LOI-Werte erreicht werden, allerdings tritt bei höheren Temperaturen der Fall ein, dass beide Pyrolysepfade simultan ablaufen und somit ein glühendes Verbrennen zu beobachten ist und der entstehende Kohlerückstand, nicht zuletzt durch die komplette Freisetzung der Schwefelkomponente und die nicht vollständig entstehende Wirkung der Phosphorkomponente, sehr brüchig ist.

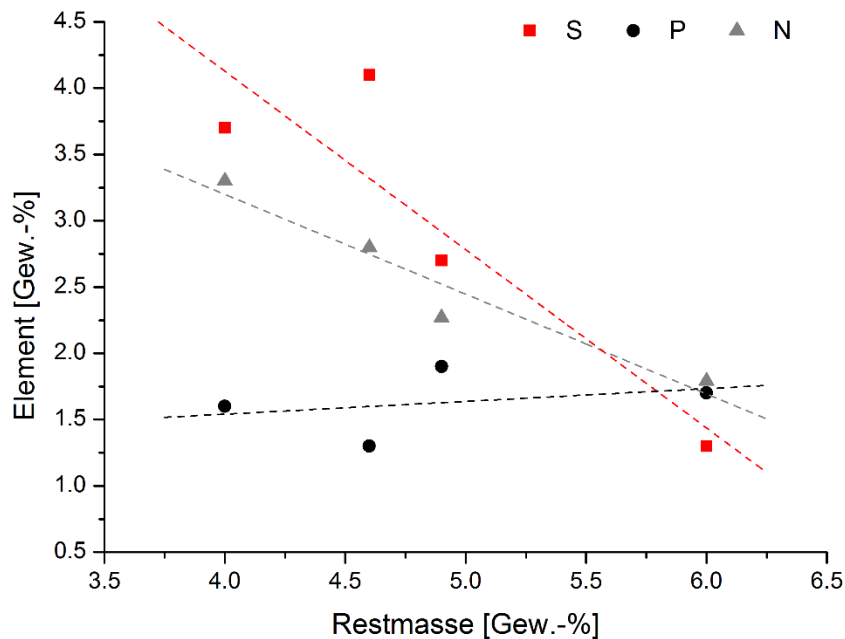
### 8.5.3.5 Korrelationen der Elementarzusammensetzung mit Flammseigenschaften

Aus den Ergebnissen von Cell-PNS (unterschiedliche Konzentrationen an Amidosulfonsäure) wurde eine Korrelation der Elementkonzentrationen in Bezug auf die resultierenden LOI-Werte erstellt (Abb. 91). Das System wurde nach einer zweifachen Wäsche mit deionisiertem Wasser betrachtet. So zeigten sich mit steigenden Schwefel- als auch Stickstoffwerten die besten Resultate. Dabei kam es zu einer Zunahme des LOIs bei abnehmenden Phosphorwerten. Dieses Ergebnis unterschied sich völlig von denen der Systeme Cell-P, Cell-PN und Cell-PNSi. Dort wurden die besten LOI-Werte mit hohen Phosphorwerten und abnehmenden Stickstoffwerten erhalten.



**Abb. 91: Abhängigkeit des LOI-Wertes von der Elementarzusammensetzung anhand von Cell-PNS\_0 (verschiedene Konzentrationen).**

Wurde eine Korrelation der Elementkonzentrationen in Bezug auf die resultierenden Restmassen dargestellt (Abb. 92), stellte sich eine komplett andere Abhängigkeit heraus. So wurden die höchsten Restmassen bei abnehmenden Schwefel- und Stickstoffkonzentrationen bestimmt. Die Phosphorwerte schwankten zwischen 1.3 und 1.9 Gew.-%. Diese Ergebnisse stimmten auch gut mit den Resultaten der Versuche mit den Cellulose-Tosylaten überein. Jedoch korreliert bei System Cell-PNS der LOI nicht mit der Restmasse, wie es z.B. bei System Cell-PNSi der Fall war. Somit besteht bei den FSM keine grundsätzliche Korrelation zwischen den LOI-Werten und der Restmassen.



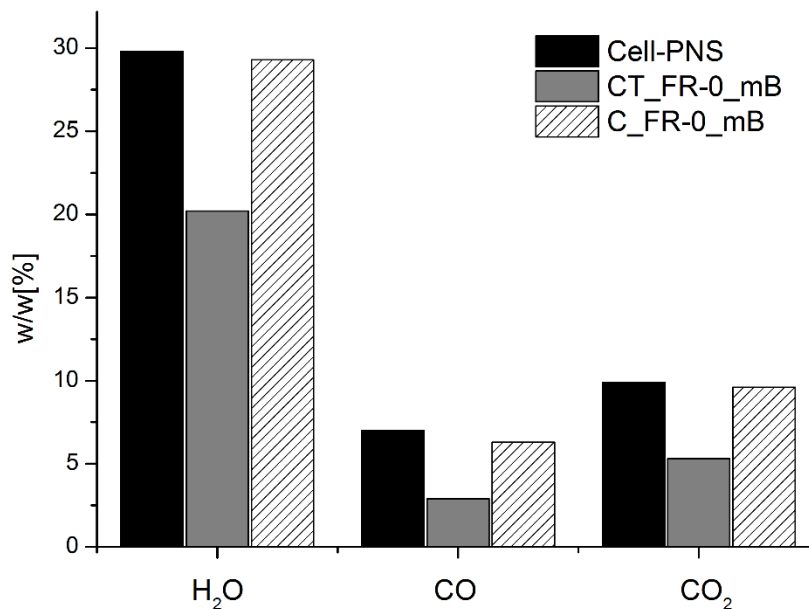
**Abb. 92: Korrelation der Elemente Phosphor, Schwefel und Stickstoff im System Cell-PNS\_0 in Bezug auf die resultierenden Restmassen.**

#### 8.5.3.6 STA-MS Untersuchungen von Cell-PNS, CT\_FR-0\_mB und C\_FR-0\_mB

Wie auch bei den phosphorylierten Systemen wurde die Freisetzung von  $H_2O$ ,  $CO$  und  $CO_2$  mittels STA-MS untersucht und quantifiziert. Hierbei wurde bewusst die ausgerüstete Probe Cell-PNS mit den pulverförmigen Proben CT\_FR-0\_mB und C\_FR-0\_mB verglichen. Es zeigte sich eine hohe Menge an freigesetztem Wasser. Dabei waren die Wassermenge sowie die Mengen an  $CO$  und  $CO_2$  bei CT\_FR-0\_mB halb so groß wie bei den anderen Systemen (Abb. 93). Die Systeme Cell-PNS und C\_FR-0\_mB zeigten für alle drei Verbindungen konforme Ergebnisse. Im Vergleich zu den phosphorylierten Systemen (Cell-PN, etc.) waren hier die Werte von  $CO$  und  $CO_2$  geringer und in ihrem Verhältnis auch umgekehrt. Dies ließ darauf schließen, dass  $CO$  zu  $CO_2$  oxidiert wurde. Dies wiederum deutet auf eine stärkere Zersetzung der Cellulose hin, was zu einem geringeren Verkohlen führt <sup>[175]</sup>. Im Fall von Cell-PNS konnte dies auch beobachtet werden. Bei CT\_FR-0\_mB und C\_FR-0\_mB war die Beobachtung aufgrund der pulverförmigen Proben erschwert. Die Rückstände nach der TG waren jedoch sehr porös. Ein



schlechteres Verkohlen konnte bei CT\_FR-0\_mB trotz hohem S-Gehalt nicht beobachtet werden. So wurden dort sehr hohe Restmasse erhalten. Der im Vergleich zu Cell-PNS viel höhere P-Gehalt ist für dies verantwortlich (6.7 Gew.-% im Vergleich zu 1.9 Gew.-%). Die durch die Phosphorkomponente gebildete Schutzschicht verhindert eine weitere Zersetzung. Es zeigte sich, dass auch bei hohen Schwefelwerten die Möglichkeit besteht hohe Restmassen zu erhalten. Es muss nur ein ausreichender Anteil einer schutzschichtbildenden Komponente vorhanden sein (vgl. dazu 8.5.3.7).



**Abb. 93: Entwicklung von leichtflüchtigen Pyrolysegasen bei Cell-PNS, CT\_FR-0\_mB und C\_FR-0\_mB. Die Quantifizierung erfolgte mittels STA-MS-Kopplung.**

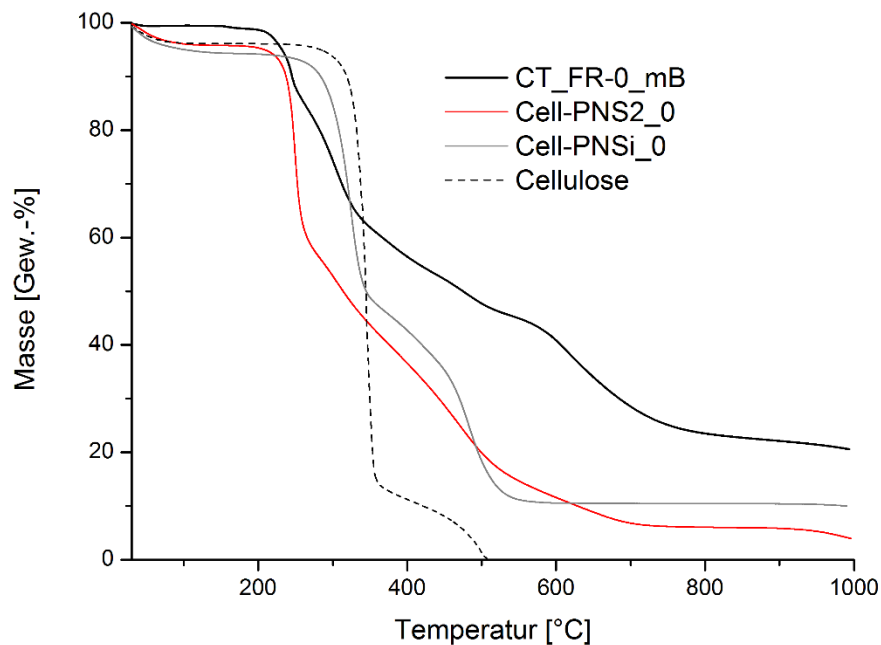
8.5.3.7 Direkter Vergleich von Cell-PNSi, Cell-PNS und CT\_FR-0\_mB

Die Systeme Cell-PNSi\_0, Cell-PNS2\_0 und CT\_FR-0\_mB wurden im Hinblick auf die Elemente Schwefel, Phosphor und Stickstoff sowie die resultierenden Restmassen verglichen (siehe Tab. 25).

**Tab. 25: Vergleich der Elementaranalysen und der Rückstände von Cell-PNSi, Cell-PNS und CT\_FR-0\_mB.**

| Probe               | S<br>[Gew.-%] | P<br>[Gew.-%] | N<br>[Gew.-%] | P/S | P/N  | Rückstand<br>[Gew.-%] |
|---------------------|---------------|---------------|---------------|-----|------|-----------------------|
| Cell-PNSi (1.4 M)   | -             | 2.0           | 0.38          | -   | 5.3  | 10.2                  |
| Cell-PNS2_0 (1.0 M) | 2.7           | 1.9           | 2.3           | 0.7 | 0.83 | 4.9                   |
| CT_FR-0_mB          | 3.1           | 6.7           | 2.5           | 2.2 | 2.7  | 20.6                  |

Bei diesem Vergleich wurde nochmals verdeutlicht, dass besonders hohe Phosphorkonzentrationen maßgebend für eine hohe Restmasse sind ( $P/N$  und  $P/S > 1$ ). Die Gegenüberstellung von Cell-PNSi\_0 und Cell-PNS2\_0 zeigte zudem auch, dass bei gleichem Phosphorwert die Schwefel- wie auch die Stickstoffkonzentration einen signifikanten Einfluss auf die Restmasse hatte; wobei die Bedeutung von Schwefel den größeren Stellenwert einnahm, wie bereits diskutiert wurde. Auch die TG-Kurven im Vergleich bestätigten die bisherigen Erkenntnisse nochmals (Abb. 94). Cell-PNSi hob sich besonders hervor, da es dort sehr früh zur Ausbildung eines Plateaus und der damit verbundenen Massekonstanz kam. Es zeigte sich, dass zu hohe Schwefelwerte bei einem geringen P/S-Verhältnis, wie bei Cell-PNS2\_0, zu einer zu starken Verschiebung des Onsets hin zu niedrigen Temperaturen und somit zu niedrigen Restmassen führten.



**Abb. 94: Vergleich der TG-Kurven von Cell-PNSi\_0, Cell-PNS2\_0, CT\_FR-0\_mB sowie der Rohware.**

Die Ergebnisse der Sulfatierungen zeigten, dass ein Übertrag des Patents von Hawkes et al. <sup>[140]</sup> auf das System der Phosphorylierung nicht ohne weiteres möglich war. Zum einen stellte sich die Einstellung des pH-Wertes in den neutralen Bereich als schwer dar zum anderen war es so, dass mit zunehmendem pH-Wert der Amidosulfonsäurelösung die Menge an gebundenem Schwefel abnahm. Daher musste ein Kompromiss geschlossen werden und die etwaige Faserschädigung im sauren pH-Bereich zur Generierung höher substituierter Cellulose hingenommen werden.

Die Kombinationen aus dem System Cell-PN und der Sulfatierung erwiesen sich als vielversprechend. Es war möglich, sehr hohe LOI-Werte zu erreichen, welche auch eine ausreichende Permanenz (1 Tensidwäsche) aufweisen. Anhand verschiedener Konzentrationen an Amidosulfonsäure wurden Korrelationen zwischen Phosphor-, Schwefel- und Stickstoffgehalt ermittelt. Diese verhielten sich in Bezug auf LOI und Restmassen konträr. So wurden in Anbetracht des LOIs die besten Resultate (Bsp. Cell-PNS4) mit hohem Schwefel- (4.1 Gew.-%) und Stickstoff- (2.8 Gew.-%) und niedrigen Phosphorwerten (1.3 Gew.-%) erhalten. Höhere Phosphorwerte (z.B. 1.7 Gew.-% bei Cell-PNS1) beeinflussten die Restmasse maßgeblich und führten zu größeren Rückstands-

mengen. Es wurde somit deutlich, dass Schwefel eine sehr effektive Wirkung in den niedrigeren Temperaturbereichen besitzt (~ 400 °C), welche bei den LOI-Tests eine Rolle spielen. Da Schwefelverbindungen allerdings bei hohen Temperaturen leicht in die Gasphase übergehen, üben sie nur einen geringen Effekt auf die Restmasse aus. Demnach sollte, je nach Fragestellung, die Konzentration an Schwefel und Phosphor angepasst werden. Ist eine hohe Restmasse wichtig, wie z.B. bei der Herstellung von Carbonfasern, sollte Schwefel in möglichst geringen Mengen zugesetzt werden. Der Masseverlust wäre durch die starke katalytische Wirkung der Schwefelkomponente zu hoch. Bei Kombination mit einer Phosphorkomponente, wie z.B. der Phosphorsäure, kann der gebildete Ester aufgrund der frühzeitigen Pyrolyse nur teilweise in die effektive Phosphorsäure gespalten werden. Dadurch wird ein Rückstand mit geringerer C-Ausbeute gebildet.

Schwefelwerte im Bereich von 1.0 Gew.-% sind, was die Restmassen anbelangt, in einem tolerierbaren Bereich. In Kombination mit Phosphorwerten > 2.0 Gew.-% liegt auch ein guter flammhemmender Effekt mit einer erhöhten Bildung an Kohle vor. Für den Flammenschutz sollte das P/S Verhältnis bei Werten über 1.0 liegen.

Bei regenerierten Cellulosefasern ist zu beachten, dass die Kristallinität im Vergleich zur nativen Baumwolle geringer ist. Da die Pyrolyse primär im amorphen Bereich der Cellulose beginnt (siehe 3.2) und dort bereits ein hoher Masseverlust eintritt, ist eine alleinige und zu hohe Konzentration einer sehr stark dehydratisierend wirkenden Komponente (z.B. Schwefelsäure, Sulfonsäuren oder Tosylate) nicht empfehlenswert.

## 9 Weitere Systeme

### 9.1 Neue Phosphorylierung – „Sandwich“ (S)

Zum primär verwendeten System Cell-PN wurde noch eine weitere Variante umgesetzt. Das System „Sandwich“, basierte auf System Cell-PN, wobei nach der Sol/Gel-Ausrüstung eine erneute Phosphorylierung stattfindet und demnach zwei Phosphorylierungen angewendet wurden. Ziel war es, die Phosphorkonzentration zu steigern, da mit dem System Cell-PN ab 2.3 Gew.-% eine Grenze erreicht wurde. Nachfolgend sind die erhaltenen LOI-Werte sowie die Resultate der thermogravimetrischen Analyse des Systems „Sandwich“ dargestellt. Die Versuche wurden mit dem schwereren Gewebe (230 g/m<sup>2</sup>) durchgeführt.

**Tab. 26: Resultate der Elementaranalyse sowie Restmassen des Sandwich-Systems.**

| Probe       | P [Gew.-%] | N [Gew.-%] | Si [Gew.-%] | Restmasse [Gew.-%] | LOI [O <sub>2</sub> -%] | $\sigma_{LOI}$ | DS <sub>P</sub> |
|-------------|------------|------------|-------------|--------------------|-------------------------|----------------|-----------------|
| <b>S_0</b>  | 3.4        | 0.28       | < 1         | 15.8               | 36.1                    | 0.32           | 0.24            |
| <b>S_1</b>  | 3.4        | 0.23       | < 1         | 16.3               | 36.5                    | 0.17           | 0.24            |
| <b>S_5</b>  | 3.0        | 0.20       | < 1         | 14.2               | 32.7                    | 0.11           | 0.20            |
| <b>S_10</b> | 2.8        | 0.19       | < 1         | 14.4               | 31.3                    | 0.24           | 0.19            |

$\sigma_{LOI}$  n=6

Die resultierenden LOI-Werte sind hervorragend. Mit dem „Sandwich“ System war im Vergleich zur einfachen Phosphorylierung (Cell-PN) eine Steigerung um etwa 7.5% möglich (bei gleichem Baumwollsubstrat). Die Phosphorkonzentration wurde durch die zweifache Phosphorylierung, auf 3.4 Gew.-% erhöht und sank nach zehnfacher Wäsche auf 2.8% (siehe Tab. 26). Der LOI-Wert nahm dabei um 5% ab. Dies wurde auch durch die thermogravimetrische Analyse und die erhaltenen Restmassen bestätigt.

Vergleichend zu System Cell-PN wurde eine doppelt so hohe Abnahme der Phosphorkonzentrationen nach den Waschzyklen (0.6 Gew.-%) beobachtet. Jedoch lagen die Ausgangskonzentrationen auch bei deutlich höheren Werten. Durch die zweite Phosphorylierung nach der Sol/Gel-Ausrüstung sind durch das gebildete Si-O-Netzwerk weniger freie OH-Gruppen zur chemischen Anbindung zugänglich; dies kann zu einer ge-

ringeren Permanenz führen. Die Substitutionsgrade, abgeleitet aus den Phosphorgehalten, sind in Tab. 26 aufgelistet. Auch diese sind entsprechend der zweifachen Phosphorylierung mit durchschnittlich 0.22% doppelt so hoch als bei System Cell-PN. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass auch für dieses System primär die Phosphorkonzentration maßgeblich für die Restmasse ist, die Stickstoffkonzentration ist nahezu konstant (siehe Tab. 26). Nach 10 Wäschen wurde eine Restmasse von 14% ermittelt. Im Vergleich zu den zuvor betrachteten Systemen ist dies relativ hoch.

Das „Sandwich“-System stellt eine gute Möglichkeit dar, die Phosphorwerte des Systems Cell-PN zu steigern, um so zu einer Erhöhung des LOIs als auch der Restmassen zu führen. Im Hinblick auf die Elementkorrelationen wurden keine weiteren Erkenntnisse dazu gewonnen. Durch die 3-fache Ausrüstung stellt sich dieses System als weniger anwendungsfreundlich dar, trotz seiner guten Effektivität.

## 9.2 Neues Sol/Gel-System mit TEOS und Guanidiniumphosphat

### 9.2.1 Weiterentwicklung des Sol/Gel-Systems zur Verbesserung der Permanenz

Ziel war es, das auf TEOS basierte Sol/Gel-System weiter zu entwickeln. Dieses ist auch mit Additiven stabil und zeigt dabei gute flammhemmende Eigenschaften.

Zunächst wurden zu bestehenden 4.0 Gew.-% Sol/Gel-Ansätzen (TEOS) verschiedene Mengen an Guanidiniumphosphat mit und ohne Ethanol-Zugabe gegeben. Auf diese Weise wurden allerdings nur Gele erhalten (siehe Tab. 27). Durch die Anpassung des pH-Wertes sollten stabile Systeme erhalten werden. Verschiedene pH-Werte (pH= 8.0, 6.7, 5.0) waren nicht zielführend (mit oder ohne EtOH-Zugabe), lediglich bei einem pH-Wert von 3.0 der Guanidiniumphosphat-Lösung und des Sols wurde eine stabile Lösung erhalten. Durch Erniedrigung der Anteile des Sols im Gemisch war es bei einem pH-Wert von 3.0 möglich noch eine zusätzliche Stabilisierung zu erreichen.

**Tab. 27: Verschiedene Sol/Gel-Zusammensetzungen mit Guanidiniumphosphat als Additiv.**

| <b>Guanidiniumphosphat<br/>pH= 8.5</b> | <b>TEOS Sol /Gel<br/>4.0 Gew.-% pH=3.4</b> | <b>EtOH</b> | <b>Verhalten</b> |
|--|--|-------------|------------------|
| 1.0%                                   |  |             |                  |
| 2.0%                                   | Auf 10 mL                                  | 0-5 mL      | geliert          |
| 3.0%                                   |  |             |                  |
| 4.0%                                   |  |             |                  |

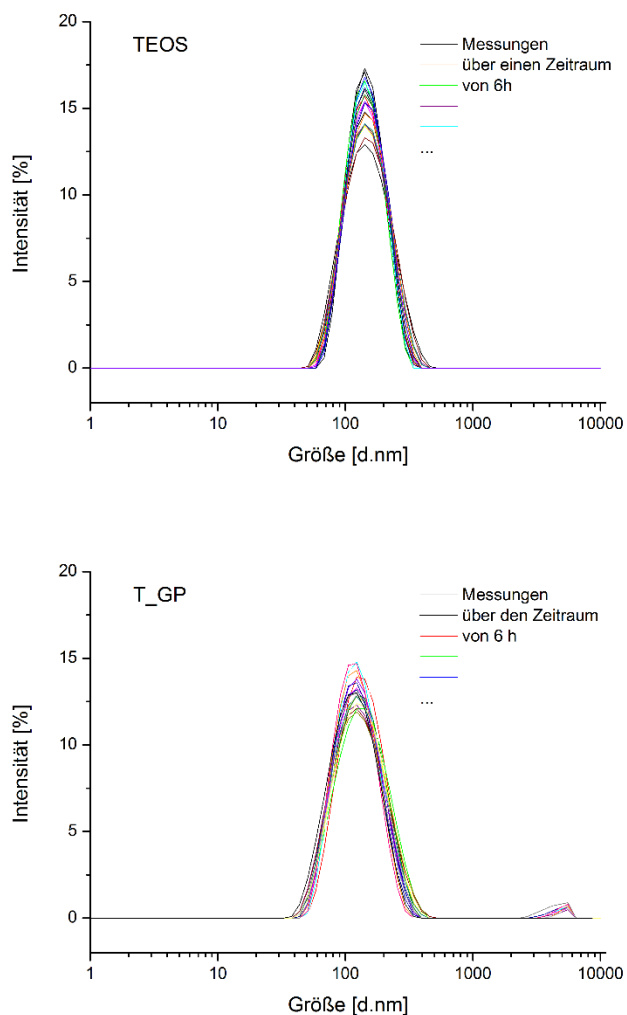
  

| <b>Guanidiniumphosphat<br/>8.0 Gew.-% pH= 3.0</b> | <b>TEOS Sol /Gel<br/>4.0 Gew.-% pH=3.0</b> | <b>EtOH</b> | <b>Verhalten</b> |
|---|--|-------------|------------------|
| 3 mL  | 5 mL                                       | 2 mL        | klare Lösung     |
| 5 mL  | 5 mL                                       | -           | klare Lösung     |

| <b>Guanidiniumphosphat<br/>8.0 Gew.-% pH= 6.7</b> | <b>TEOS Sol /Gel<br/>4.0 Gew.-% pH=3.0</b> | <b>EtOH</b> | <b>Verhalten</b> |
|---|--|-------------|------------------|
| 3 mL  | 5 mL                                       | 2 mL        | geliert          |
| 5 mL  | 5 mL                                       | -           | geliert          |

Das stabile System wurde mittels dynamischer Lichtstreuung auf seine Partikelgrößenverteilung untersucht und deren zeitliche Veränderung aufgenommen. Es zeigte sich ein über mindestens 6 Stunden stabiles Sol. Diese Ergebnisse sind nachfolgend dargestellt (Abb. 95). Der pH-Wert der Lösungen wurde mittels 85%iger H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> eingestellt.



**Abb. 95: (Oben) DLS- Messung von 4.0 Gew.-% TEOS Sol/Gel  $H_3PO_4$  katalysiert, (unten) DLS Messung von Guanidiniumphosphat (8.0 Gew.-%) in 4.0 Gew.-% TEOS Sol/Gel (1:1)  $H_3PO_4$  katalysiert (T\_GP).**

Das Sol mit dem Präkursor TEOS zeigte, über einen Zeitraum von 6 Stunden, einen monomodalen Kurvenverlauf mit Partikelgrößen um die 100 nm. Aus der Zugabe von Guanidiniumphosphat resultierte eine breitere Größenverteilung der Partikel. Außerdem kam es zur Ausbildung von größeren Partikeln zwischen 1000 und 10 000 nm. Zusammenfassend wurde eine überwiegend monodisperse Verteilung festgestellt und eine Systemstabilität von ca. 6 Stunden aufgezeigt.



### 9.2.2 System T\_GP

Die Effizienz des neuen Sol/Gel-Systems mit TEOS als Präkursor und Guanidiniumphosphat als Additiv (T\_GP), wurde zunächst direkt durch Ausrüstung von Baumwolle überprüft.

**Tab. 28: LOI-Werte der Systeme T\_GP\_0, T\_GP\_1 sowie der Rohware.**

| Probe                  | LOI [O <sub>2</sub> -%] | $\sigma_{LOI}$ |
|------------------------|-------------------------|----------------|
| T_GP_0 (keine Wäsche)  | 29.5                    | 0.21           |
| T_GP_1 (1 Waschzyklus) | 18.9                    | 0.24           |
| Rohware                | 19.0                    | 0.12           |

$\sigma_{LOI} n=6$

Mit dem Sol/Gel-System zeigte sich zunächst eine deutliche Erhöhung des LOI-Wertes. Jedoch fiel der Wert nach einer Wäsche auf den der Rohware, und das System wies somit keinerlei Waschbeständigkeit auf. Dies wurde auch mittels TGA sowie der Elementaranalyse bestätigt. Somit war eine kovalente Anbindung des Guanidiniumphosphats nicht möglich.

Vermutlich resultierte die gute flammhemmende Wirkung der Probe teilweise auch auf der für die pH-Einstellung zugesetzten Phosphorsäure. Durch die Wäsche wurde diese entfernt, da diese durch die angewendeten Kondensationstemperaturen keine chemische Bindung mit der Cellulose eingeht. Dies wurde auch über die Bestimmung der Phosphorkonzentration bestätigt. Auch weitere Versuche mit höheren Kondensationstemperaturen (160-200 °C) führten zu keiner kovalenten Anbindung.

**Tab. 29: Elementaranalyse der Proben T\_GP\_0 u. T\_GP\_1 mit resultierenden Restmassen.**

| Probe  | P [Gew.-%] | N [Gew.-%] | Restmasse [Gew.-%] |
|--------|------------|------------|--------------------|
| T_GP_0 | 1.2        | 1.6        | 2.7                |
| T_GP_1 | 0.1        | 0.1        | 0.0                |

### 9.2.3 System Cell-PN + GP

Das System basierte auf der Phosphorylierung Cell-PN (siehe 5.1.3). Eine anschließende Ausrüstung mittels Sol/Gel, bestehend aus TEOS und Guanidiniumphosphat (Cell-PN\_T\_GP) folgte. Durch die vorherige Phosphorylierung wurde eine Verbesserung der Permanenz des Sol/Gels auf der Baumwolle erhofft. Dargestellt sind die ermittelten LOI-Werte sowie die thermogravimetrische Analyse vor und nach einer Wäsche (siehe Tab. 30 und Abb. 96). Vergleichend dazu ist System Cell-PNSi dargestellt.

Tab. 30: LOI-Werte von System Cell-PN\_T\_GP und Cell-PNSi.

| Probe          | LOI [O <sub>2</sub> -%] | $\sigma_{LOI}$ |
|----------------|-------------------------|----------------|
| Cell-PN_T_GP_0 | 38.5                    | 0.33           |
| Cell-PN_T_GP_1 | 30.0                    | 0.28           |
| Cell-PNSi      | 28.6                    | 0.28           |

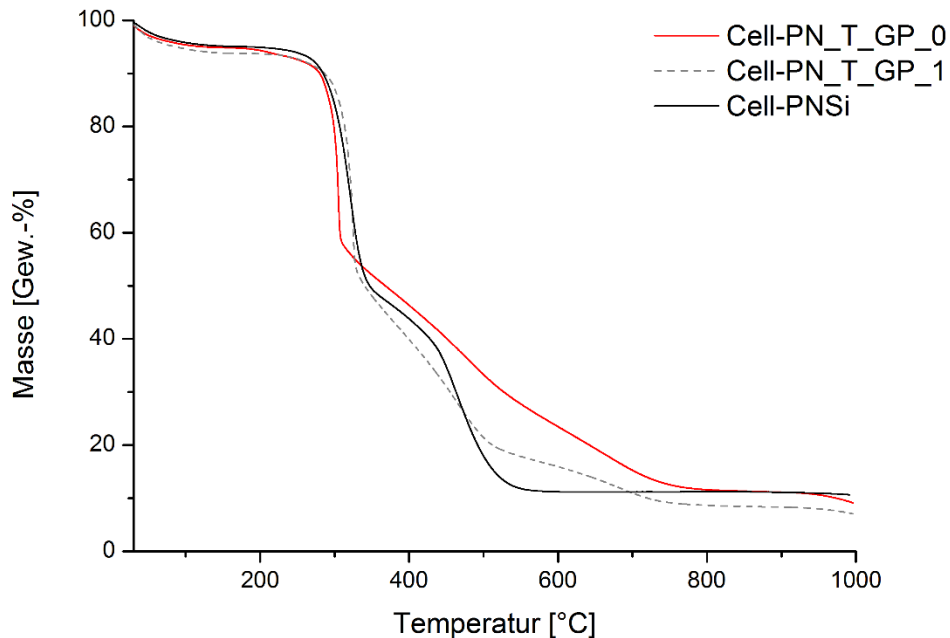


Abb. 96: Thermogravimetrische Analyse von System P\_T\_GP im Vergleich zu System Cell-PNSi.

Die ungewaschene Probe Cell-PN\_T\_GP\_0 zeigte eine Onset-Verschiebung hin zu niedrigen Temperaturen und eine verzögerte Pyrolyse ab ca. 380 °C, wobei eine Restmasse von ca. 9.0 Gew.-% erhalten wurde. Wurde die Probe einer Wäsche unterzogen (Cell-PN\_T\_GP\_1), trat der erste Onset etwas später ein und der erhaltene Kurvenverlauf war mit System Cell-PNSi vergleichbar. Anhand der nachfolgend aufgeführten Ergebnisse der Elementaranalyse (Tab. 31) zeigte sich, dass der Phosphorgehalt nach der Wäsche um fast 1.0 Gew.-% sank. Dies ist vermutlich, wie bereits beschrieben, darauf zurück zu führen, dass das Sol/Gel mittels  $H_3PO_4$  katalysiert wurde und somit noch ungebundene Phosphorsäure vorlag. Erst nach einer Wäsche lag der Phosphorgehalt bei 1.8%, was ein Standardwert für die verwendete Phosphorylierung war. Auch der Stickstoffgehalt nahm durch die Wäsche von 2.5 auf 1.4 Gew.-% ab. Es wird davon ausgegangen, dass das Guanidiniumphosphat unter den angewendeten Bedingungen nicht kovalent angebunden werden konnte.

**Tab. 31: Elementaranalyse und Restmassen der Proben Cell-PN\_T\_GP\_0 und Cell-PN\_T\_GP\_1.**

| Probe          | P [Gew.-%] | N [Gew.-%] | Restmasse [Gew.-%] |
|----------------|------------|------------|--------------------|
| Cell-PN_T_GP_0 | 2.7        | 2.5        | 9.1                |
| Cell-PN_T_GP_1 | 1.8        | 1.4        | 7.0                |

Korrelationen zwischen Phosphor- bzw. Stickstoffgehalt in Bezug auf die Restmassen wurden hier nicht vorgenommen. Aufgrund der fehlenden bzw. geringen chemischen Anbindung an die Cellulose war es nicht möglich, die Ergebnisse mit den bisherigen Systemen zu vergleichen. Es würde dadurch ein Vergleich unter verschiedenen Voraussetzungen stattfinden. Findet z.B. keine Derivatisierung der C6-Position der Cellulose statt, kommt es bei der Pyrolyse viel leichter zur Bildung des Levoglucosans und somit zur stärkeren Zersetzung der Probe und somit zu geringeren Rückständen. Sinnvoll sind daher nur Korrelationen zwischen Systemen, welche einer chemischen Derivatisierung unterliegen. Melaminphosphat wurde bisher nicht als Additiv eingesetzt, da die Löslichkeit sehr gering ist und so nicht in geeigneten Mengen zum Sol/Gel zugesetzt werden konnte. Generell überzeugte Guanidiniumphosphat als Zusatz zum Sol/Gel mit hohen LOI-Werten, welche durchaus auch mit den Ergebnissen des Systems Cell-PNSi ver-

gleichbar waren. Allerdings zeigte es sich, dass die Sol/Gel-Beschichtung in Bezug auf die Permanenz noch deutliche Schwachstellen aufweist. Eine Verbesserung der Permanenz wird durch die Sol/Gel-Methode vermutlich auch zukünftig nicht einfach zu realisieren sein, da sich das Salz, bedingt z.B. durch eine stärkere Vernetzung des Silikats, immer wieder auswaschen wird.

## Zusammenfassung und Ausblick

Im Zuge dieser Forschungsarbeit wurde das Augenmerk auf die Untersuchung der einzelnen Komponenten von Flammenschutzsystemen gelegt. Das Mitwirken der einzelnen Elemente sowie dadurch resultierende Korrelationen und Synergismen wurden erarbeitet. Die entwickelten Hauptsysteme Cell-P, Cell-PN sowie Cell-PNSi waren Ausgangspunkt einer Vielzahl weiterer Modifizierungen und Untersuchungen.

Die bei der Phosphorylierung gebildeten Strukturen wurden teilweise identifiziert. Cellulosecarbamat wurde eindeutig mittels Festkörper-NMR als auch ATR-FTIR Messungen nachgewiesen. Über das Vorliegen von Diammoniumhydrogenphosphat- oder einem Kaliumphosphatkomplex konnte nur spekuliert werden.

Darüber hinaus zeigten alle drei Systeme ein verändertes Brennverhalten im Vergleich zur Cellulose auf. Mit einer zusätzlichen Sol/Gel-Beschichtung (Cell-PNSi) wurden die besten Resultate mit einem LOI von 29.0 sowie einer Restmasse von 11 Gew.-% erhalten. Bei einem weiteren System („Sandwich“) konnten durch die doppelte Phosphorylierung sogar LOI-Werte > 36.0 erreicht werden. Durch Korrelationen der Systeme und zur Hilfenahme weiterer Kombinationen, war es möglich, den Einfluss der einzelnen Elemente auf den flammhemmenden Effekt zu reflektieren. So ließ sich ein synergistischer Effekt von Stickstoff bei diesen Systemen ausschließen. Besonders beim Vergleich von Cell-PNSi und Cell-PSi mit den resultierenden LOI-Werten und Restmassen wurde dies deutlich. Die erhaltenen Diagramme waren nahezu deckungsgleich. Allerdings zeigte sich bei der quantitativen STA-MS Analyse eine Beeinflussung der Freisetzung von CO und CO<sub>2</sub> durch Stickstoff. Stickstoff ist es möglich das CO<sub>2</sub>/CO-Verhältnis positiv zu beeinflussen. Dieser Effekt zeigte sich bei den Untersuchungen der Hauptsysteme (Cell-P, Cell-PN, Cell-PNSi) nicht. Die Wichtigkeit der Analyse der einzelnen Elemente wurde somit enorm verdeutlicht. Darüber hinaus zeigte sich die Notwendigkeit des Harnstoffs zur Reaktivitätssteigerung der Cellulose bei der Phosphorylierung, schließlich ergab sich bei Cell-P eine Limitierung des erreichbaren Phosphorgehalts von max. 1.0 Gew.-%. Phosphor stellte sich als das maßgebende Element für den flammhemmenden Effekt heraus. Die Veresterung der Cellulose mit der Phosphorsäure ermöglichte zum einen eine deutlich nachgewiesene Steigerung der Dehydratisierung der Cellulose, was sich auch in der Verschiebung der Onset-Temperaturen zu niedrigeren Temperaturen wie-

derspiegelte, zum anderen war für die Effizienz der Kondensationsreaktionen zu Pyrophosphaten, in Anbetracht der Oxidationszahl des Phosphors von +V, beste Bedingungen für die Ausbildung von vernetzten Schutzschichten gegeben.

Silizium wurde erfolgreich als Synergist identifiziert. Es war möglich einen additiven Effekt auszuschließen, indem Cell-Si analysiert wurde und im Zuge davon eine merkliche Steigerung der Verbrennung der Cellulose, anstelle einer Inhibierung ermittelt wurde. Zudem war es möglich durch Vergleich verschiedener Sol/Gel-Präkursoren, TEOS als besten Präkursor zu ermitteln. Eine Verbesserung der Permanenz der Sol/Gel-Beschichtung ist bis dato nicht gelungen.

Die eingehenden Untersuchungen der Pyrolysemechanismen führte die Signifikanz dieser Arbeit nochmals vor Augen. Es wurde ersichtlich, dass die Systeme sowohl als Ganzes aber auch der Einfluss einzelner Elemente oder weitere Elementkombinationen von immenser Bedeutung sind. Die Py-GC/MS-Messungen belegten, dass der Pyrolysemechanismus und vor allem die sich ergebenden Pyrolyseprodukte bei jedem System individuell sind. Überwiegend verlief der Mechanismus der Zersetzungen ähnlich, d.h. der ansonsten von der Cellulose präferierte Pfad über Levoglucosan als Intermediat wich dem Pfad über die oxidierende Kohlegerüstbildung, was sich in einer Erhöhung an aromatischen Zersetzungsprodukten wie Hydrochinon oder Phenolderivaten aber auch von Furanen äußerte. Zugleich nahm die Menge an gebildetem Levoglucosan beträchtlich ab und eine Zunahme an Levoglucosenon war zu beobachten. Daraus ergab sich auch die verbesserte Verkohlung durch die FSM-Systeme. Quantitative Bestimmungen der Peakflächen zeigten, bei Cell-P, Cell-PN und Cell-PNSi eine deutliche Zunahme des LGO:LG Verhältnisses (von 0.1 auf 4.0 bei 1.0 Gew.-% P). Mit Zunahme des Phosphorgehaltes stieg das Verhältnis noch weiter an und wurde dabei verdreifacht (12 bei 2.0 Gew.-%). Zur vollständigen Charakterisierung wurden auch die Peakflächen von Cell-Si, Cell-NSi, Cell-N sowie Cell-PNSi mit einbezogen. Die phosphorfreien Systeme führten zu einer gesteigerten Levoglucosan Freisetzung, wohingegen nur geringe Mengen an Levoglucosenon vorzufinden waren. Dies ermöglichte einen eindeutigen Nachweis dafür, dass Phosphor maßgeblich für das LGO:LG Verhältnis verantwortlich ist und die katalytische Wirkung der Phosphorsäure aktiv an der Levoglucosenon-Bildung beteiligt ist. Die simultane thermische Analyse erlaubte die quantitative Ermittlung leichtflüchtiger

Verbindungen wie  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$ . Die Quantifizierung wurde mit Hilfe von Calciumoxalat-Monohydrat, welches die erwähnten Verbindungen bei seiner Zersetzung stöchiometrisch freisetzt, umgesetzt. Auf diese Weise konnte anhand der Kalibrierung eine genaue Auswertung erfolgen und nicht wie häufig nur semiquantitative Analysen durchgeführt werden. Wie auch bei den Py-GC/MS-Messungen zeigte sich eine signifikante Verschiebung der Signale hin zu niedrigeren Temperaturen, was wiederum die katalysierte Dehydratisierung durch die betrachteten FSM bestätigte. Im Zuge dieser Messungen wurden auch die Einflüsse der einzelnen Elemente bestimmt. So zeigte Cell-P die größte Menge an freigesetztem Wasser (~34%), die  $\text{CO}$ - und  $\text{CO}_2$ -Mengen waren vergleichbar. Es wurde deutlich, dass eine hohe Menge an freigesetztem Wasser, nicht bedeutet, dass es sich um den besten Flammenschutz handeln muss. Es ist von enormer Bedeutung eine zuverlässige und effektiv wirkende Komponente für die Ausbildung einer Schutzschicht im System zu involvieren. Phosphorsäure stellte sich schon in vielen Arbeiten als eine gute Wahl dar. Allerdings konnte im Zuge dieser Arbeit gezeigt werden, dass anhand der Sol/Gel-Ausrüstung eine weitere Steigerung möglich ist. Zudem kam es durch verschiedene Phosphorkonzentrationen innerhalb der Systeme zu leichten Abweichungen in der Zusammensetzung der freigesetzten Gase.

Neben der Pyrolyse war die Untersuchung der Rückstände bzw. der Verlauf der Zersetzung Teil dieser Arbeit. Mittels EDX-Mapping wurden ausgebildete Kristalle als Kaliumphosphatverbindungen identifiziert auch andere Strukturen wie das glasige Coating durch die Pyrophosphatschutzschicht konnten dadurch analysiert werden. Die ATR-FTIR Pyrolysestudie gab nochmals zu verstehen, dass die Pyrolyse jedes Systems individuell ist und auch dort Unterschiede der charakteristischen Signale im Temperaturverlauf gab.

Ein weiterer wichtiger Aspekt stellte die Bestimmung der spezifischen Rauchdichte dar. Diese Untersuchung war von besonderem Interesse, da bisher nur selten Messungen an modifizierten Baumwollgeweben stattfanden. Durch die Systeme Cell-PN und Cell-PNSi (2.0 Gew.-% P) war es möglich die Rauchdichte um exzellente 75% zu reduzieren. Cell-P mit 1.0 Gew.-% Phosphor reduzierte die Rauchdichte um 43%. Im Falle eines Brandes wird dadurch mehr Sicht geboten und somit auch die Chance, das betroffene

Gebiet sicher zu verlassen, merklich erhöht. Zudem ist die Inhalation bereits geringer Mengen des Rauches tödlich.

Neben Phosphorsäure besitzen auch Schwefelverbindungen eine katalytische Wirkung auf die Dehydratisierung der Cellulose. Zumeist sind die Schwefelverbindungen sogar effektiver, bedingt durch ihren  $pK_s$ -Wert. Versuche mit Cellulose-Tosylaten und Derivaten davon sowie das System Cell-PNS bestätigten dies. Mit dem Tosylat als gute Abgangsgruppe, war es möglich, weitere Derivatisierungen (FR-0) problemlos durchzuführen. Durch Zugabe einer Base war es zudem möglich die Abspaltung der Tosylgruppe zu beeinflussen und somit die Schwefelkonzentration zu steuern. Für Vergleiche zu den vorherigen P-basierten Systemen wurde Cell-PNS entwickelt. Die Tosylate lagen nur als Pulver vor, was die Bestimmung, von z.B. LOI-Werten nicht ermöglichte. Die Tosylierung von Cellulosegewebe war nicht realisierbar, die Amidosulfonsäure wurde stattdessen zur Sulfatierung verwendet. Die Sulfonsäuren führten nochmals zu einer auffälligen Verschiebung der Onset-Temperaturen zu niedrigen Temperaturen. Dadurch wurde auch schnell der Nachteil der Systeme sichtbar. Werden die Schwefelwerte zu hoch gewählt, zersetzt sich die Cellulose aufgrund der zu starken Dehydratisierung. Des Weiteren bedarf es neben der Schwefelkomponente unbedingt einer weiteren Verbindung, welche in der Lage ist eine Schutzschicht bei höheren Temperaturen ausbilden zu können. Es erwies sich, dass für den Flammenschutz nur geringe Mengen an Schwefel effektiv sind ( $\sim 1.0$  Gew.-%), da ansonsten durch die katalysierte Pyrolyse die Phosphorkomponente ihre Effektivität nicht quantitativ entfalten kann. Unumgänglich ist das Vorliegen einer Phosphorkomponente, wie z.B. Phosphorsäure, welche die Kohlebildung unterstützt. Ein optimales Verhältnis zwischen S:P liegt bei 1:2.

Das Brennverhalten von Cell-PNS unterschied sich grundlegend von dem der P-basierten Systemen (Cell-P, Cell-PN, Cell-PNSi). Zwar wurden sehr hohe LOI-Werte von z.T.  $> 50$  erreicht, allerdings kam es dabei zum Nachglimmen und zur Bildung eines sehr brüchigen Kohlegerüsts. Mittels der Py-GC/MS konnte in Bezug darauf festgestellt werden, dass anders als zuvor auch eine Zunahme an Levoglucosan eintrat. Durch die Kombination von Phosphor und Schwefel erwies sich, dass sowohl die Pyrolysepfade über die Levoglucosan- als auch der oxidativen Kohlebildung stattfinden.



Bei den Versuchen kam die Frage auf, inwiefern Stickstoff die Systeme mit Schwefel beeinflusst. Als einzig geeignete Schwefelverbindung kam Na-Vinylsulfonat in Betracht. Versuche mit UV-induzierten Polymerisationen sollten zum Ziel führen. Allerdings war keine permanente Anbindung des Sulfonats mit Hilfe der Vernetzer (PEG-Acrylat oder Ethylenglykoldimethacrylat) möglich. Auch eine Anbindung von Vinylphosphonsäure an die Cellulose um die Vernetzung zu verbessern scheiterte und führten nur zu sehr geringen Mengen an gebundenen Sulfonaten und Phosphonaten. Für die zukünftige Forschung wäre es von großer Bedeutung ein System ohne Stickstoff zu finden. Eine UV-induzierte Polymerisation wäre auch von Interesse um die Permanenz der Sol/Gel-Beschichtungen zu steigern. Die Entwicklung eines neuen Sol/Gel-Systems mit Zusatz von Guanidiniumphosphat, zur Generierung eines Systems mit hohem Stickstoffgehalt, schlug aufgrund der fehlenden Permanenz fehl. Die erhaltenen LOI-Werte und Restmassen waren jedoch sehr vielversprechend; eine Weiterführung der Forschung in diesem Bereich wäre daher sehr erstrebenswert.



## Experimenteller Teil

### 10 Material und Chemikalien

Als Trägermaterial für das Finishing wurde Baumwollgewebe mit  $187 \text{ g/m}^2$  (Vorversuche zu Beginn) und  $230 \text{ g/m}^2$  (gebleicht und entschlichtet) von Kettelhack GmbH & Co. KG verwendet. Für die Versuche mit Cellulosepulver wurde Baumwollinters (DP= 911, Buckeye Technology Inc. USA, Serie 5159505) verwendet. Für die Modifizierungen wurde Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85%), Harnstoff, Melamin, Kaliumhydroxid, konzentrierte Salzsäure (Alfa Aesar) und als Katalysator Natriumxyloisulfonat (Sigma Aldrich) eingesetzt. Die Sol/Gel-Präkursoren Tetraethylorthosilikat, N-(2-Aminoethyl-3-Aminopropyl)trimethoxysilan (Dynasylan Damo), Diethylphosphatoethyltriethoxysilan und Aluminiumtriisopropoxid wurden von Merck GmbH bzw. abcr, Evonik und Alfa Aesar bezogen. Das Dispergiermittel Tissocyl RLB stammt von Zschimmer & Schwarz. Die Monomere für die UV-induzierten Polymerisationen PEG-Diacrylat und Ethylenglykoldimethacrylat stammten von Allnex. Als Comonomer diente Natriumvinylsulfonat (Alfa Aesar). Für die Synthese von FR-0 wurden die Edukte Diphenylphosphinchlorid (97+%) und 3-Aminopropyltrimethoxysilan (97%) von Alfa Aesar bezogen, Triethylamin von Sigma Aldrich. 2-(Diphenylphosphino)ethyltriethoxysilan (97%) sowie N-Phenylaminopropyltrimethoxysilan (95%) stammten von ABCR. Zur Erstellung einer Kalibriergeraden der STA-Untersuchungen wurde Calciumoxalat-Monohydrat (> 99%) von Alfa Aesar verwendet.

### 11 Geräte und Charakterisierungsmethoden

#### 11.1 Limiting Oxygen Index (LOI)

Zur Analyse der Brennbarkeit von flammhemmend ausgerüsteten Textilien, wurde der Limiting Oxygen Index bestimmt. Entsprechend behandelte Textilien, werden hierbei unter einem definiertem Sauerstoff/Stickstoffverhältnis entzündet. Auf diese Weise lässt sich der Sauerstoffgehalt bestimmen, welcher mindestens benötigt wird um eine Verbrennung aufrecht zu erhalten. Je nach Fasermaterial unterscheidet sich der LOI-Wert. Ganz allgemein gilt die Regel, dass ein Faserpolymer eine umso höhere Brennbarkeit besitzt, je höher der elementaranalytisch bestimmbare Wasserstoffgehalt ist. So liegt der

LOI-Wert zum Beispiel für aliphatische Standardpolyamide bei etwa 20, während er für aromatische Polyamide (z.B. Nomex<sup>®</sup>, Kevlar<sup>®</sup>) ca. 29 beträgt. Cellulosefasern wie Baumwolle oder Viskose haben LOI-Werte von ca. 17-18, d.h. sie brennen in gewöhnlicher Luftatmosphäre sehr rasch und komplett ab.

Die Bestimmung des LOI-Wertes erfolgte mit einem Gerät von Fire Testing Technology. Ein definiert zugeschnittener Probeprüfkörper (5 x15 cm), vertikal eingespannt in eine Halterung, wird in einem Glaszylinder von einem variabel gestaltbaren Sauerstoff-/Stickstoff-Gemisch umströmt. Die tatsächlich vorliegende Sauerstoffkonzentration ist hierbei über das paramagnetische Moment des Sauerstoffs sehr exakt bestimmbar. Die Probe wird von oben entzündet und durch Variation der Sauerstoffkonzentration der Sauerstoffgehalt bestimmt, ab welchem die Probe von selbst erlischt. Die Messungen erfolgten nach ASTM D 2863 Verfahren B <sup>[193]</sup> (orientierte Prüfung). Der LOI wurde wie in Gl. (1) berechnet.

$$\text{LOI} = c_f + k \cdot d \quad (1)$$

$c_f$ = letzter gemessener LOI-Wert;  $k$ = Tabellenwert;  $d$ = 0.2 (Messintervall [%])

Des Weiteren erfolgte eine Bestimmung der Standardabweichung (Gl.( 2)) anhand der letzten 6 Messwerte.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (c_i - \text{LOI})^2}{5}} \quad (2)$$

$c_i$ = letzten 6 Messwerte

### 11.2 Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrische Analyse wurde an einer *TA Q 500 (TA Instruments)* unter Luftatmosphäre bei einer Heizrate von 10K/min bis 1000 °C durchgeführt. Ca. 10 mg der Proben wurden als Gewebestück in einen Platintiegel eingewogen. Die Messung wurde bei Erreichen einer Temperatur von 30 °C gestartet. Die Probenspülströmung betrug 60 mL/min (synth. Luft) und die Ausgleichsspülströmung 40 mL/min (Stickstoff).

### 11.3 STA mit FTIR/MS Kopplung

Die Quantifizierungen sowie Ermittlungen von leicht flüchtigen Zersetzungsprodukten erfolgte mit einer STA-FTIR/MS (Netzsch STA 449F3 Jupiter<sup>®</sup> gekoppelt mit QMS 403 Äöolos<sup>®</sup> und Bruker Tensor 27).

Die Messungen wurden unter Helium (50 mL/min) mit einer Ausgleichsspülströmung von 20 mL/min (Stickstoff) bei einer Heizrate von 10 K/min bis 1000 °C durchgeführt. Es wurde zwischen 5-15 mg Probe in die Keramiktiegel eingewogen. Die gemessenen TG-Kurven wurden mittels einer Messung ohne Proben korrigiert (Auftriebskorrektur). Für die Quantifizierung von H<sub>2</sub>O, CO und CO<sub>2</sub> wurden Messungen von Calciumoxalat-Monohydrat (ca. 1, 2, 6, 9, 12, 18, 24 und 27 mg) durchgeführt und eine Kalibriergerade über die Einwaagen und MS-Signalfächen erstellt.

Die Massenspektren wurden mittels eines Scans im Bereich von  $14 < m/z < 100$  und die IR-Spektren wurden von 4000-400 cm<sup>-1</sup> aufgenommen.

### 11.4 Py-GC/MS

Die Pyrolyse-Messungen wurden an einem Pyrolyzer TDS II der Firma Gerstel und einer GC/MS Kopplung (HP 6890/ HP 5973 von Agilent) von Frau C. Prokop der CHT R. Beilich GmbH in Tübingen durchgeführt. Die Trennsäule HP-5ms UI (Agilent Technologies Inc.) mit einer Packungsspezifizierung von 5% Diphenyl- und 95% Dimethylpolysiloxan hatte eine Länge von 30 m sowie einen Innendurchmesser von 0.32 mm und eine Filmdicke von 0.25 µm.

Die Messungen erfolgten bei zwei unterschiedlichen Temperaturbereichen. 1) 150-350 °C sowie 2) 350-500 °C.

Die Thermodesorptionseinheit wurde 1) 150 °C-250 °C (Heizrate 20 K/min), für 2.5 min gehalten und weiter bis 350 °C geheizt (Heizrate 20 K/min). Entsprechend wurde bei 2) vorgegangen wobei bei 500 °C die Pyrolyse stattfand.

Die weiteren Programm- sowie Instrumentendaten waren wie folgt: Injektor: 280°C, Transferline: 300 °C Ofenprogramm: 50 °C (1 min isotherm), Rampe mit 10 K/min auf 250 °C (18 min halten und 0.5 min Postrun). Die Programme sind angelehnt an die Veröffentlichung von Herrera et al. <sup>[194]</sup>.

### **11.5 Spezifische optische Rauchdichte**

Die Messungen wurden mit der sogenannten „Rauchdichtekammer“ (Smoke Density Chamber) durchgeführt. Anhand dieser Methode wird die direkt messbare Lichtschwächung bestimmt. Die Proben wurden dabei unter verschwelenden Bedingungen mittels Heizelement einer konstanten Bestrahlungsstärke von  $25 \text{ kW/m}^2$  ausgesetzt. Die durch freigesetzte Rauchgase entstehende Transmission wurde über eine Lichtmessstrecke in der Probenkammer ermittelt und in einen Wert der spezifischen optischen Dichte umgerechnet. Diese ist ein Maß für den Grad der Lichtundurchlässigkeit multipliziert mit einem Faktor, der Probenoberfläche, Kammervolumen und Weglänge berücksichtigt.

Die Proben wurden horizontal (Orientierte Prüfung ISO 5659-2) in der Prüfkammer angeordnet und ihre Oberfläche einer Wärmestrahlung mit konstanter Bestrahlungsstärke von  $25 \text{ kW/m}^2$  ausgesetzt. Freigesetzte Rauchgase werden in der Prüfkammer gesammelt. Die Messung der optischen Dichte des entstehenden Rauchs erfolgte indirekt mittels der Transmission eines den Rauch durchdringenden Lichtstrahls über einen Zeitraum von 10 min <sup>[195]</sup>. Die Messungen wurden an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Berlin von Frau T. Raspe durchgeführt.

### **11.6 REM**

Die REM-Aufnahmen wurden mit einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (Auriga) der Firma Zeiss aufgenommen. Die Proben wurden mit einer 5 nm dicken Pt/Pd-Schicht (80/20) besputtert. Die Beschleunigungsspannung betrug 3 kV. Es wurde ein Sekundärelektronendetektor verwendet.

### **11.7 EDX**

Die EDX-Messungen wurden ebenfalls mit dem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop Auriga der Firma Zeiss durchgeführt. Die Proben wurden dafür mit Kohlenstoff in einer Schichtdicke von etwa 20 nm bedampft und eine probenabhängige Beschleunigungsspannung angelegt. Zur Detektion diente der XMax 50 detector von Oxford Instruments.

Die REM- sowie EDX-Aufnahmen wurden von Herrn Dipl.-Geol. (Uni) U. Hageroth und Frau S. Henzler durchgeführt.

### 11.8 ICP-OES und Elementaranalyse

Die Bestimmung der Elemente wurde mittels eines Emissionsspektrometers mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) (Acros, Spectro bzw. Thermo Scientific ICP-OES iCAP 6500) durchgeführt. Die Wellenlänge für Phosphor war  $\lambda = 214.914$  nm, der Hintergrund wurde bei einer Wellenlänge von  $\lambda_1 = 214.784$  nm,  $\lambda_2 = 214.813$  nm,  $\lambda_3 = 214.985$  nm,  $\lambda_4 = 215.022$  nm aufgenommen. Schwefel wurde bei  $\lambda = 180.731$  nm gemessen, die Wellenlängen des Hintergrundes betragen  $\lambda_1 = 180.600$  nm,  $\lambda_2 = 180.654$  nm,  $\lambda_3 = 180.823$  nm,  $\lambda_4 = 180.860$  nm. Zur Kalibrierung wurden Standards von 0.0, 1.0, 2.5, 3.75, 5, 7.5 mg/L der jeweiligen Elemente hergestellt und gemessen.

Für den Aufschluss wurden ca. 5-10 mg der Probe mit 1-2 mL konzentrierter Schwefelsäure für 3-4 h unter Rühren gelöst. Die Proben wurden in einem Analysenkolben auf 50 mL mit deionisiertem Wasser aufgefüllt und anschließend filtriert. Über die Einwaage sowie das Probenvolumen ließ sich der Elementgehalt in Gew.-% errechnen. Bei Untersuchungen des S-Gehaltes wurde der Aufschluss mit einer Mischung aus  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$  (p.A.) durchgeführt.

Schwerlösliche Derivate, wie z.B. die modifizierten Tosylate, wurden mittels Mikrowellenaufschluss in einer Mischung aus  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$  (p.A.) oder  $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$  aufgeschlossen. Die eingesetzten Probenmengen für den Aufschluss betragen zwischen 10-20 mg.

Ein Teil der Aufschlüsse wurde von der CHT R. Beitlich GmbH Tübingen durchgeführt. Dabei wurde das Emissionsspektrometer *ICP-OES iCAP 6500 (Thermo Scientific)* und für die Druckaufschlüsse das Mikrowellensystem *MARS5 (CEM GmbH)* verwendet. Die Kalibrierung lag zwischen 0.2–1.0 ppm und 1.0–5.0 ppm. Silizium wurde bei den Wellenlängen  $\lambda_1 = 251$  nm,  $\lambda_2 = 611$  nm,  $\lambda_3 = 288$  nm und  $\lambda_4 = 158$  nm gemessen.

### Si-Aufschluss

40-100 mg der Proben wurden mit 5 mL HNO<sub>3</sub> (p.A.), 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (p.A.) und 0.5 mL HF (p.A.) unter Druck in der Mikrowelle aufgeschlossen. Das Programm der Mikrowelle war wie folgt: (Leistung: 1200 W, 1. Heizrate: 15 K/min bis 120 °C für 5 min, 2. Heizrate: 16 K/min bis 220 °C für 20 min, abkühlen).

Die CHN-Elementaranalysen wurden von Frau B. Förtsch vom Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart mit Hilfe eines Perkin Elmer Analyser 240 durchgeführt.

### **11.9 NMR**

Die <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P-Spektren wurden mit dem *Ultraschild 400 Plus* Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Die Frequenzen betragen dabei 400 MHz (<sup>1</sup>H), 101 MHz (<sup>13</sup>C) und 162 MHz (<sup>31</sup>P). Als Lösungsmittel wurden DMSO-d<sub>6</sub> und CDCl<sub>3</sub> verwendet.

### **11.10 Festkörper NMR**

Die <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-MAS-NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance III 400WB-Spektrometer bei Resonanzfrequenzen von 101 MHz (<sup>13</sup>C) bzw. 162 (<sup>31</sup>P) MHz, bei 30 °C und mit einem 4 mm-Bruker-MAS-NMR-Probenkopf von Herrn Prof. Dr. M. Hunger aufgenommen. Die Aufnahme der <sup>31</sup>P-MAS-NMR-Spektren erfolgte nach  $\pi/2$ -Einzelimpulsanregung, mit einer Wiederholungszeit von 30 s und Hochleistungsprotonenentkopplung (HPDEC). Die Rotationsgeschwindigkeit betrug hierbei 8 kHz. Für die Aufnahme der <sup>13</sup>C-Kreuzpolarisations-(CP-)MAS-NMR-Spektren wurde eine Kontaktzeit von 5 ms und eine Wiederholzeit von 2 s verwendet. Die Rotationsgeschwindigkeit betrug 10 kHz. Die Werte der chemischen Verschiebungen wurden auf Tetramethylsilan (<sup>13</sup>C) und Phosphorsäure (<sup>31</sup>P) kalibriert.



### 11.11 Viskosimetrie

Der mittlere Polymerisationsgrad (DP) wurde viskosimetrisch in Anlehnung an DIN 54 270 mit einem Ubbelohde-Viskosimeter (Typ Ia, Schott Geräte GmbH) in einer alkalischen Lösung des Eisen(III)-Weinsäure-Natrium-Komplexes (EWN) bestimmt. Berechnen ließ sich der DP von Cellulose aus den Laufzeiten von Lösungsmittel und Lösung. Die Basis der EWN-Lösung wurde aus 217.2 g Natriumtartrat · 2 H<sub>2</sub>O, gelöst in 300 mL deionisiertem Wasser und 81.2 g FeCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, gelöst in 250 mL deionisiertem Wasser hergestellt. Die erwärmten Lösungen wurden innerhalb von 15 Minuten unter Rühren miteinander gemischt. Das Zutropfen einer Lösung von 96.1 g NaOH in 180 mL deionisiertem Wasser erfolgte unter Kälte. Es resultierte eine grüne Lösung, welche im Messkolben auf 1 L aufgefüllt und bei 5 °C aufbewahrt wurde.

Zur Bestimmung des DP wurden 40 bis 50 mg der bei 105 °C vorgetrockneten Cellulose-Proben in einem 50 mL-Messkolben eingewogen, mit 30 mL der EWN-Lösung versetzt und über Nacht bei 0 °C unter Schütteln gelöst. Die auf Raumtemperatur erwärmten Messkolben wurden bis zur Marke aufgefüllt. Zur Ermittlung der Grenzviskosität wurde die Cellulose-EWN-Lösung in ein Ia-Ubbelohde-Kapillarviskosimeter gefüllt und die Laufzeiten von Lösungsmittel und Lösung bei 25 °C bestimmt. Aus den Laufzeiten des Lösungsmittels  $t_0$  und der Lösung  $t$  ließ sich die spezifische Viskosität  $\eta_{spez}$  wie folgt berechnen:

$$\eta_{spez} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (3)$$

Daraus folgt die intrinsische Viskosität:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{spez} - 1}{c} \right) \quad (4)$$

Nach Schulz-Blaschke gilt <sup>[196-197]</sup>:

$$[\eta] = \frac{\eta_{spez}}{c \cdot (1 + k_\eta \cdot \eta_{spez})} \quad (5) \quad \text{mit } k_\eta = 0.339 \text{ [198-199].}$$

Anhand der Mark-Houwink-Sakurada-Gleichung wurde der DP berechnet <sup>[200-203]</sup>:

$$[\eta] = K \cdot (M_M \cdot DP)^a \quad (6)$$

mit  $M_M = 162$  g/mol (Molekulargewicht Monomer),  $a = 1$  und  $K \cdot M_M = 152$  <sup>[204]</sup>.

Die Messungen wurden von Frau Dr. J. Spörl durchgeführt.

### **11.12 Dynamische Lichtstreuung (DLS)**

Die DLS-Messungen wurden mit dem Zetasizer Nano-ZS der Firma *Malvern Instruments* bei 25 °C durchgeführt. Pro Messungen wurden jeweils 3 Einzelmessungen durchgeführt. Es wurden Einweg Quarz-Küvetten verwendet. Die Brechungsindices wurden individuell für jede Dispersion und Lösungsmittelzusammensetzung bestimmt.

### **11.13 ATR-FTIR**

IR-Spektren von den Proben vor und nach ihrer Zersetzung bei unterschiedlichen Temperaturen, wurden an einem *Bruker IFS 28* mit der ATR-Technik bei einer Wellenzahl von 4000-400 cm<sup>-1</sup> gemessen.

### **11.14 Foulardierung**

Die Phosphorylierungs- bzw. Sol/Gel-Lösungen wurden mittels eines Foulards auf das Textil aufgebracht. Hierzu wurde ein Foulard Typ HVF der Fa. Werner Mathis AG, Schweiz verwendet, der eine gleichmäßige Imprägnierung und eine definierte Flottenaufnahme des Textils erlaubt. Durch Massenbestimmung der Probe vor und nach der Behandlung kann die prozentuale Aufnahme bestimmt werden (vgl. Gl. 7 Kapitel 12.3).

### **11.15 Trocknung und Kondensation am Spannrahmen**

Die Kondensationsreaktion zwischen der Cellulose und den Reaktionslösungen wurde über die Trocknung in einem Spannrahmen (Labortrockner) realisiert. Um eine gleichmäßige Kondensation zu erreichen, wurde stets ein Vortrocknungsschritt bei niedriger Temperatur durchgeführt (meist 100 °C). Weiterhin wurde der austretende Luftstrom (Ventilator) auf eine geringe Stufe eingestellt (ungefähr 1700 upm). Als Labortrockner wurden der Labdryer/-coater vom Typ LTE-S(M) sowie der Labordämpfer (ohne Dampf verwendet) DHE 61599 der Fa. Werner Mathis AG, Schweiz verwendet.

### **11.16 Überprüfung der Waschpermanenz**

Zur Überprüfung der Waschechtheit des Finishings wurden die Proben in einem Lab Jet der Firma Mathis mehreren Waschzyklen unterzogen. Die Messreihe umfasste 0, 1, 5 und 10 Waschzyklen (Probenname mit Endung \_0, \_1, \_5, \_10) sowie die Reproduktion. Wobei die Endung 0 bedeutet, dass die Proben nach der Phosphorylierung zweimal mit deionisiertem Wasser ausgewaschen wurden, um ungebundene Komponenten zu entfernen. Ein Waschzyklus dauerte 12 min bei 40 °C. Die Waschflotte bestand aus 4 g/L phosphatfreiem Farbechtheitswaschmittel (ECE 98) und deionisiertem Wasser. Die Proben wurden nach jedem Waschzyklus mit deionisiertem Wasser gespült und danach getrocknet (105 °C, 5 min). Die Wäschen mit deionisiertem Wasser wurden an einem LAB JUMBO JET JFH und die tensidhaltigen Wäschen an einem LAB JUMBO JET JFO, beides von der Fa. Werner Mathis AG, Schweiz durchgeführt.

## 12 Modifizierungen, Reaktionen und Synthesen

### 12.1 Phosphorylierung nach Yurkshtovich et al. <sup>[139]</sup>

125.23 g Harnstoff (4.17 Mol) wurden mit 1.4 Mol Phosphorsäure (47 mL auf 500 mL) in einem Analysenkolben auf 500 mL aufgefüllt. Die fertige Lösung wurde mittels Foulard auf das Textil appliziert und anschließend am Labortrockner getrocknet (100 °C, 2-3 min) sowie kondensiert (120-150 °C, 0.5-4 min).

### 12.2 Phosphorylierung nach Hawkes et al. <sup>[140]</sup>

Für einen 500 mL Ansatz wurden 80.3 g (1.96 Mol) phosphorige Säure in 200 mL H<sub>2</sub>O gelöst und 163.5 g (5.44 Mol) Harnstoff zugegeben. 96.0 g (3.24 Mol) KOH wurden langsam zugesetzt und mit 100 g H<sub>2</sub>O aufgefüllt. Es folgten 32.5 g 35%ige Ammoniaklösung. Die Zugabe von 0.25 g (0.002 Mol) des Katalysators Natriumxyloisulfonat erfolgte nach Abkühlen der Lösung. Die hergestellte Lösung wurde mittels Foulard appliziert (100%) und anschließend für 30 s bei 120 °C getrocknet und für 90 s bei 200 °C. Nach Rehydratisierung der Proben über Nacht folgte eine zweite Kondensation bei 200 °C für 90 s. Abschließend wurden die Proben mit deionisiertem Wasser bis zu einem neutralen pH-Wert ausgewaschen, um nicht gebundene Komponenten zu entfernen.

### 12.3 Phosphorylierung von Baumwollgewebe (Cell-P und Cell-PN)

Sowohl bei Cell-P als auch Cell-PN beruhte der Ansatz auf einer Abwandlung des Patents WO 2009/030947 <sup>[140]</sup> in Kombination mit der Phosphorylierung mit Phosphorsäure und Harnstoff nach Yurkshtovich et al. <sup>[139]</sup>

Für das System Cell-PN wurde Harnstoff (4.17 Mol), Kaliumhydroxid (0.1-0.2 Mol Überschuss in Bezug auf H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, pH 6-7) sowie Natriumxyloisulfonat (0.002 Mol) mit 0.05, 0.1, 0.35, 0.7, 1.0, 1.4, 2.0 und 2.2 M) Phosphorsäure in einem Analysenkolben auf 1000 mL aufgefüllt. Als Folge der exothermen Reaktion durch das Kaliumhydroxid löste sich der Harnstoff ohne weiteres Erwärmen. Der pH-Wert der Lösung lag zwischen 6 und 7. Die fertige Lösung wurde mittels eines Foulards auf das Textil appliziert und mit einem Spannrahmen getrocknet sowie kondensiert (120 °C 60 s / 200 °C 90 s). Die Applikation betrug 100% und wurde mittels Gl. (7) berechnet. Nach Rehydratisierung über

Nacht wurden die Proben erneut für 90 s bei 200 °C kondensiert. Anschließend wurden diese zweimal für 10 min in deionisiertem Wasser gewaschen um Rückstände zu entfernen.

System Cell-P wurde entsprechend hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Zugabe von Harnstoff wegfiel und der pH-Bereich zwischen 5-6 lag.

$$A = \frac{w_a - w_b}{w_b} \cdot 100 \quad (7)$$

$w_a$ : Gewicht nach dem Auftrag,  $w_b$ : Gewicht vor dem Auftrag

Berechnung des Substitutionsgrades:

$$DS = \frac{M_{AGU} \cdot \%P}{(M_P \cdot 100) - (\%P \cdot M_{P-Subst.})} \quad (8)$$

## 12.4 Finishing mit der Sol/Gel Technik

Die Rohware bzw. die bereits phosphorylierten Proben (Cell-PN) wurden mit 1.0-, 2.0-, 4.0- und 12.0-gew.-%igen Solen ausgerüstet. Als Präkursor wurde primär Tetraethylorthosilikat (TEOS), aber auch N-(2-Aminoethyl-3-aminopropyl)trimethoxysilan (Dynasylan Damo) und Diethylphosphatoethyltriethoxysilan (DEPETEOS) verwendet.

Für einen 1000 mL Ansatz wurden 957 g deionisiertes Wasser mit 40 g Tetraethylorthosilikat sowie 1.0 g Tissocyl RLB (Dispergiermittel) versetzt und mittels Ultra Turrax bei 10,000 upm für 30 s dispergiert. Zur Einstellung des pH-Wertes (zwischen 3.0-4.0) wurden 2.0 g verdünnte Salzsäure zu getropft. Die Lösung wurde für ca. 2 h gerührt, bis eine Aufklärung der Lösung zu beobachten war.

Die fertige Lösung konnte mittels Foulard auf das Textil appliziert und anschließend kondensiert (100 °C, 3 min/ 150 °C, 4 min) werden. Die Applikationsmenge lag überwiegend bei 100%.

Alternativ wurde ein System mit Aluminiumtriisopropoxid (AIP) als Präkursor verwendet. Die Sol-Herstellung wurde dabei nach der Methode von Landry et al. [205] durchgeführt. Eine wässrige 1 molare AIP-Lösung wurde für 2 h bei 85 °C gerührt und 0.2 Mol HCl zugeben. Es wurde für eine weitere Stunde gerührt bis sich das Sol gebildet hatte. Die Applikation erfolgte wie oben beschrieben.

### **12.5 Herstellung der Referenzsysteme (Cell-N, Cell-Si, Cell-NSi)**

Für das System Cell-N wurden verschiedene Konzentrationen an Harnstofflösung (1.0, 2.0, 3.0, 4.17 und 5.0 Mol) unter Zugabe von 0.002 Mol Natriumxylolsulfonat hergestellt. Applikation sowie Trocknung und Kondensation verliefen analog wie unter 12.1 beschrieben. Cell-Si wurde wie unter 12.4 beschrieben mit einem 1.0 gew.-%igen und 4 gew.-%igen Sol modifiziert. Das System Cell-NSi wiederum war eine Kombination aus Cell-N und Cell-Si (Sol 4.0 Gew.-%).

### **12.6 Sulfatierung von Baumwollgewebe**

#### **12.6.1 Sulfatierung mit Amidosulfonsäure**

Der verwendete Ansatz beruht auf dem Patent US2511229 (A) von John et al. [189] welches die Herstellung von Cellulosesulfonat beschreibt.

Erste Ansätze wurden, wie in der Literatur beschrieben, mit 1.0 Mol (20%) Amidosulfonsäure und 3.4 Mol (40%) Harnstoff hergestellt. Der pH lag dabei mit einem Wert von 1.0 sehr niedrig und beeinflusste zum Teil die textilmechanischen Eigenschaften durch Abbau der Baumwolle. Analog zum System der Phosphorylierung erfolgte die pH-Justierung durch Zugabe von KOH. Die Menge an KOH wurde sukzessiv (1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.8 Mol) angepasst, um den pH-Wert zu erhöhen.

### **12.7 Herstellung von Cellulose-Tosylat**

Die Synthese des Cellulose-Tosylats wurde, wie von Rahn et al. beschrieben, durchgeführt [186].

Hierfür wurden in einem Drei-Hals-Rundkolben zunächst 20.2 g (118.7 mmol) Cellulose in 470 mL DMAc unter Rückfluss bei 160 °C und Schutzgasatmosphäre unter Rühren gelöst. Nach einer Stunde wurde der Ansatz destilliert, um vorhandenes H<sub>2</sub>O zu entfernen (~ 40 mL). Zu dem auf 100 °C abgekühlten Ansatz wurden 40 g trockenes LiCl gegeben und über Nacht gerührt um die Cellulose vollständig zu lösen.

Zu der Cellulose/DMAc Lösung wurde unter Rühren ein Gemisch aus 59.4 mL NEt<sub>3</sub> (427.2 mmol) und 40.6 mL DMAc gegeben und auf 8 °C gekühlt. Die Tosylierung erfolgte anschließend mit einer Lösung aus 40.7 g (213.6 mmol) p-Toluolsulfonsäurechlorid in 60 mL DMAc, welche tropfenweise innerhalb von 30 min zugegeben wurde. Die Reaktion lief für 20 h bei 8 °C ab, anschließend auf 5 °C gekühlt und nach 32 h beendet. Für die Aufarbeitung wurde die Lösung in 5 L kaltem deionisiertem H<sub>2</sub>O langsam unter Rühren ausgefällt und daraufhin abfiltriert. Der Rückstand wurde dreimal mit jeweils 5 L deionisiertem H<sub>2</sub>O gewaschen und danach mit 2 L EtOH. Der über zwei Tage getrocknete Rückstand wurde in 1 L Aceton gelöst und nach mehreren Stunden erneut in 3 L deionisiertem H<sub>2</sub>O ausgefällt. Der Rückstand wurde abfiltriert und mit 1 L EtOH gewaschen. Das Cellulose-Tosylat wurde mittels Gefriertrocknung getrocknet. Es wurde ein weißer faseriger Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 32 Scans) δ (ppm)= 7.82/7.45 (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> =7,6 Hz, 4H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), δ= 4.46/4.22 (—(C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>)<sub>n</sub>—), δ= 2.42 (3H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 10 000 Scans) δ= 145 C-10, δ= 132 (C-7), δ= 129/127 (C-8/9), δ= 72 (C-3/2), δ= 71 (C-2/3/4/5, -OCH<sub>2</sub>-R), δ= 68 (C-6, -OCH<sub>2</sub>-Tos), δ= 21 (-CH<sub>3</sub>)EA: C= 48.8, H= 4.82, S= 10.98, Ausbeute ~ 90%. DS= 1.18 (berechnet nach Gl. (9)).

$$DS = \frac{M_{AGU} \cdot \%S}{(M_S \cdot 100) - (\%S \cdot M_{S-Subst.})} \quad (9)$$

$$DS = \frac{161 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 10.98}{(32 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 100) - (10.98 \cdot 155 \frac{\text{g}}{\text{mol}})}$$

## Modifizierung von Cellulose-Tosylat sowie Cellulose

### 12.7.1 Synthese von FR-0

FR-0 wurde nach den Vorgaben von Yang et al.<sup>[185]</sup> synthetisiert. Abweichend zum literaturbeschriebenen Vorgehen wurde die Synthese z.T. in der Glovebox durchgeführt. 4.8 mL (25 mmol) Diphenylphosphinchlorid wurden in 20 mL THF gelöst und zu einer Lösung aus 4.4 mL (25 mmol) 3-Aminopropyltrimethoxysilan mit 20 mL THF und 3.5 mL (25 mmol) Triethylamin langsam in der Glovebox zu getropft. Der Ansatz wurde für 20 h bei RT gerührt und das entstandene Triethylammoniumchlorid mittels einer Fritte (Pore 4) abfiltriert. Mit der Hochvakuumpumpe wurde das Lösemittel vom Filtrat abgetrennt. Restliches THF konnte über Nacht an einer Ultrahochvakuumpumpe bei 60 °C entfernt werden. Es wurde ein weiß-gelblicher Feststoff mit einer Ausbeute von 92.3% erhalten.

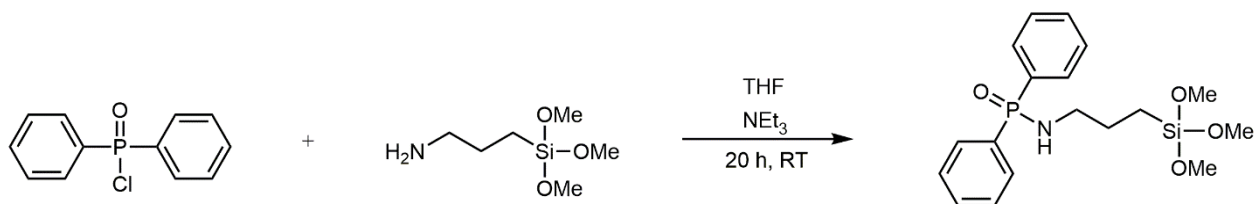


Abb. 97: Synthese von FR-0 aus Diphenylphosphinchlorid und 3-Aminopropyltrimethoxysilan.

### Aufreinigung

Die Aufreinigung mittels Abtrennung des THF mit dem Rotationsverdampfer reichte nicht aus. Zudem erwies sich das Produkt als hydrolyseempfindlich. Das Produkt wurde daher unter Schutzgas mit der Ultrahochvakuumpumpe destilliert, da ansonsten noch Lösemittelreste sowie z.T. noch vorhandene Edukte vorzufinden waren. Das Trocknen erfolgte für 2 Tage an der Ultrahochvakuumpumpe ( $10^{-6}$  mbar) bei 60 °C.

Elementaranalyse: C: 56,45, H: 6,79, N: 3,69. Minimale Abweichung beim Gehalt von C durch Reste an THF, welche aber zu keiner Beeinflussung der weiteren Reaktionen führten.

<sup>1</sup>H-NMR von FR-0 (siehe Anhang) (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) chemische Verschiebung  $\delta$  (ppm): a/b= 7.90/7.44 (m, 10H, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-), g= 3.5 (s, 9H, -OCH<sub>3</sub>), c=3.04 (s, 1H, -NH-), e= 2.96 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), f=1.68 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), d= 0.64 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-). Die Signale bei  $\delta$ = 0.88,



$\delta = 1.21$  und  $\delta = 3.48$  wurden durch Pentan sowie Diethylether im deuterierten Lösungsmittel verursacht.

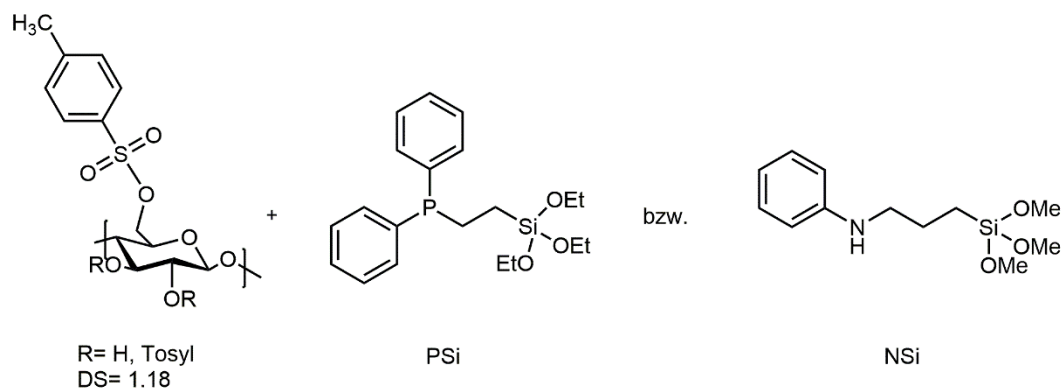
### 12.7.2 Reaktion von Cellulose-Tosylat mit FR-0 (mit Base)

Um die flammhemmenden Eigenschaften des FlammSchutzmittels FR-0 in Verbindung mit der Cellulose zu überprüfen, wurde zunächst eine Umsetzung mit Cellulose-Tosylat durchgeführt. Dafür wurden 0.3 g (0.87 mmol) Cellulose-Tosylat (DS=1.18) in 20 mL DMAc für 1 h unter Rühren gelöst. 0.33 g (0.87 mmol) von FR-0 wurden zusammen mit 0.06 g (0.435 Mol)  $K_2CO_3$  zu der Cellulose-Tosylat/DMAc Lösung zugegeben. Der Ansatz wurde auf 60 °C erhitzt und für 24 h gerührt. Die Ausfällung erfolgte in kaltem deionisiertem  $H_2O$ . Der Rückstand wurde über eine Fritte (Pore 4) abfiltriert und mehrmals mit deionisiertem  $H_2O$  gewaschen. Es folgte eine Vakuum- sowie Gefriertrocknung. Es wurde ein feiner weißer Feststoff erhalten. Ausbeute 58.4%.

### 12.7.3 Reaktion von Cellulose-Tosylat mit FR-0 (ohne Base)

Um die Abspaltung der Tosylgruppen zu verringern, wurde eine Reaktion ohne Base durchgeführt. Zudem wurde auf DMF als Lösungsmittel umgestiegen und die Reaktion vollständig in der Glovebox vorbereitet, bevor sie außerhalb für 24 h erhitzt wurde. Somit sollte eine eventuelle Hydrolyse des FR-0 verhindert werden. Für die Reaktion wurden 0.3 g (0.87 mmol) Cellulose-Tosylat (DS=1.18) in 20 mL DMAc gelöst und anschließend 0.33 g (0.87 mmol) FR-0 zugegeben. Der Ansatz wurde aus der Glovebox ausgeschleust, auf 80 °C erhitzt und für 24 h unter Schutzgas gerührt. Die Ausfällung erfolgte in kaltem deionisiertem  $H_2O$ . Der Rückstand wurde über eine Fritte (Pore 4) abfiltriert und mehrmals mit deionisiertem  $H_2O$  gewaschen sowie mit EtOH. Es folgte eine Vakuum- sowie Gefriertrocknung. Als Produkt wurde ein gelber feiner Feststoff erhalten. Ausbeute 25.5%.

### 12.7.4 Reaktion von Cellulose-Tosylat mit P*Si* bzw. N*Si*



**Abb. 98: Reaktion von Cellulose-Tosylat mit P*Si* bzw. N*Si*.**

Der Ansatz wurde in der Glovebox angesetzt. 0.3 g (0,87 mmol) Cellulose Tosylat wurden dafür in 18 mL DMF gelöst und mit 0.33 g (0.87 mmol) 2-(Diphenylphosphino)ethyltriethoxysilan (P*Si*), gelöst in 2 mL DMF, zum Tosylat zugegeben. Der ausgeschleuste Ansatz wurde für 24 h bei 80 °C gerührt. Ausgefällt wurde der Ansatz in kaltem deionisiertem Wasser und über eine Fritte (Pore 4) abfiltriert. Der Rückstand wurde mehrmals mit Wasser und EtOH gewaschen. Nach der Gefrierdryingung wurde ein feiner weißer Feststoff erhalten, Ausbeute 31.5%.

Die Reaktion von Cellulose-Tosylat mit N*Si* erfolgte analog, Eingesetzt wurden hier 0.4 g (1.16 mmol) Cellulose-Tosylat und 0.4 g (1.16 mmol) N*Si*. Es wurde ein hell-rosa Feststoff erhalten, Ausbeute 92%.

### 12.7.5 Reaktion von Cellulose mit FR-0 (mit Base)

0.15 g (0.93 mmol) Cellulose wurden in 16 mL DMF unter Zugabe von 0.3 g LiCl über Nacht gelöst, bzw. gequollen. 0.064 g (0.465 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sowie 0.35 g (0.93 mmol) FR-0 wurden zugegeben und nach dem Ausschleusen aus der Glovebox bei 120 °C für 24 h gerührt. Die Ausfällung erfolgte in kaltem deionisiertem Wasser. Der abfiltrierte Rückstand wurde mit deionisiertem Wasser gewaschen. Es konnte ein gelblicher Feststoff erhalten werden. Ausbeute 13%.

### **12.7.6 Reaktion von Cellulose mit P*Si* bzw. N*Si***

Der Ansatz wurde in der Glovebox angesetzt. 0.3 g (1.85 mmol) Cellulose wurden in 16 mL DMF unter Zugabe von 0.6 g LiCl über Nacht in der Glovebox gequollen. 0.128 g (0.925 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sowie 0.697 g (1.85 mmol) P*Si*, gelöst in 4 mL DMF, zur gequollenen Cellulose zugegeben. Der ausgeschleuste Ansatz wurde für 24 h bei 120 °C gerührt. Ausgefällt wurde der Ansatz in kaltem deionisiertem Wasser und über eine Fritte (Pore 4) abfiltriert. Der Rückstand wurde mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach der Gefriertrocknung wurde ein gelblicher Feststoff erhalten. Ausbeute 38.4%.

Die Reaktion von Cellulose mit N*Si* erfolgte analog. Eingesetzt wurden hier 0.3 g (1.85 mmol) Cellulose und 0.4 g LiCl sowie 0.128 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.925 mmol) und 0.472 g (1.85 mmol) N-Phenylaminopropyltrimethoxysilan (N*Si*). Es wurde ein leicht gelblicher Feststoff erhalten. Ausbeute 46.3%.

## **12.8 Entwicklung neuer Sol/Gel-Systeme mit Additiven**

### **12.8.1 Finishing von Baumwollgewebe mit Guanidiniumphosphat (Sol/Gel-Technik)**

Zu den Sol/Gel-Systemen wie unter 12.4 beschrieben wurden wässrige Melamin Phosphat bzw. Guanidiniumphosphat-Lösungen zugesetzt. Die Lösungen wurden zuvor mit verdünnter H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lösungen auf einen bestimmten pH-Wert eingestellt.



## Anhang

## 13 Charakterisierungen

## 13.1 Phosphorylierung von Baumwolle

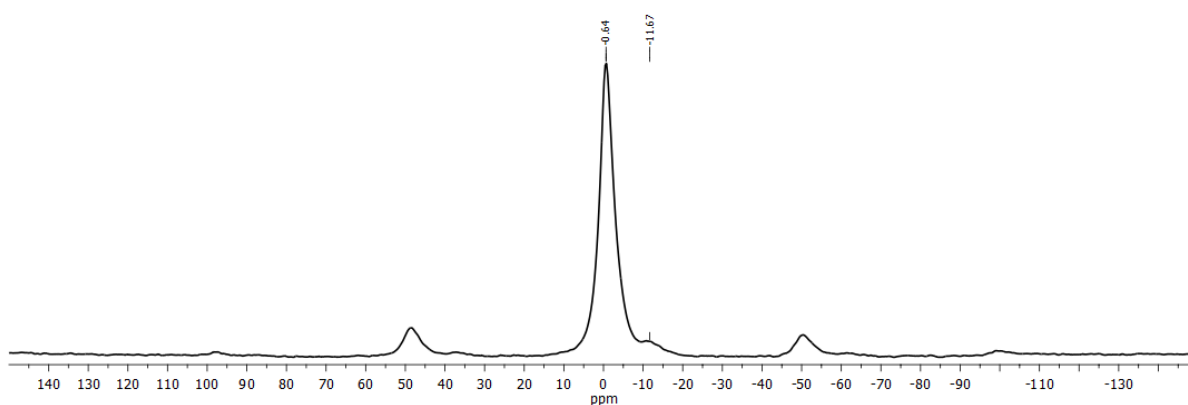


Abb. 99:  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR von Cell-PN (ausgewaschen mit HCl).

$^{31}\text{P}$ -MAS-NMR von Cell-PN (8 kHz)  $\delta$  (ppm): -0.64 (P1), -11.67 (P2). Bei den weiteren Signalen handelt es sich um Rotationsseitenbanden.

## 13.2 Cellulose-Tosylat

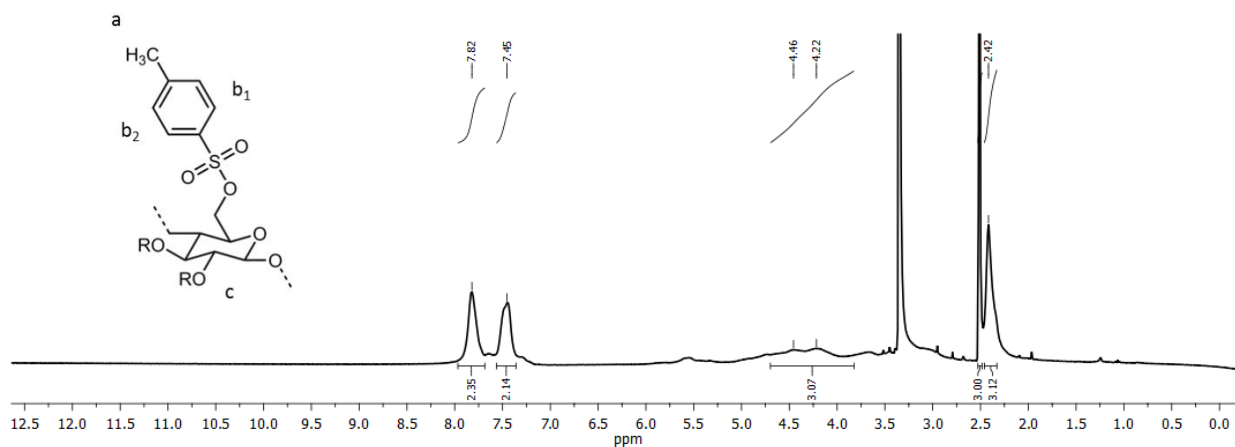


Abb. 100:  $^1\text{H}$ -NMR von Cellulose-Tosylat (400 MHz, 15ppm,  $\text{DMSO-d}_6$ ).

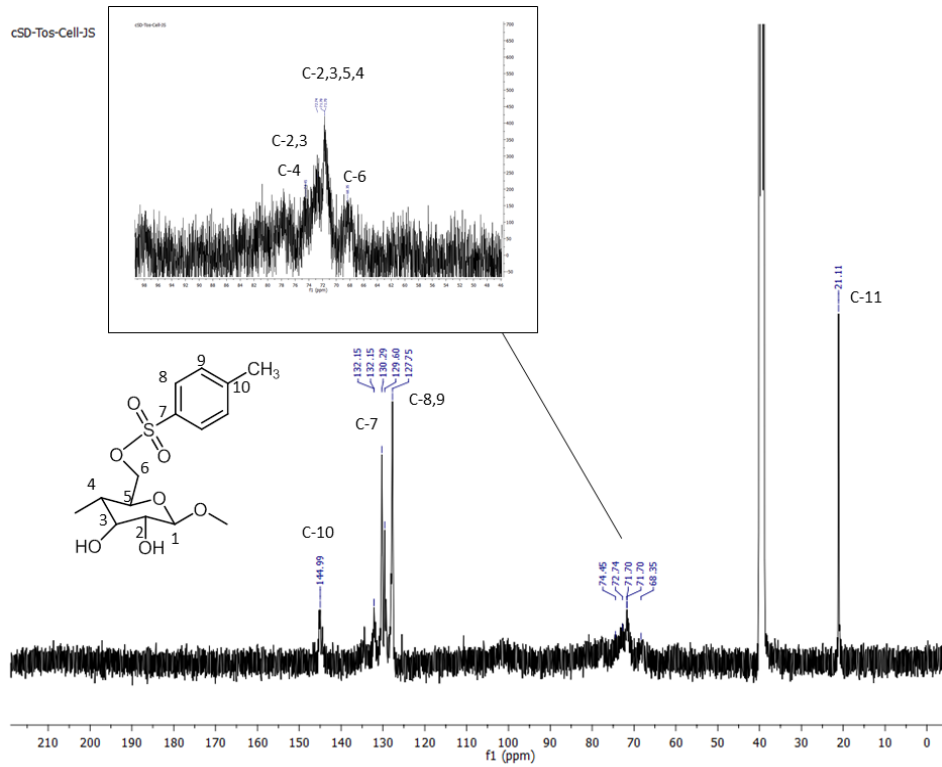


Abb. 101:  $^{13}\text{C}$ -NMR von Cellulose-Tosylat (400 MHz, 200 ppm,  $\text{DMSO-d}_6$ ).

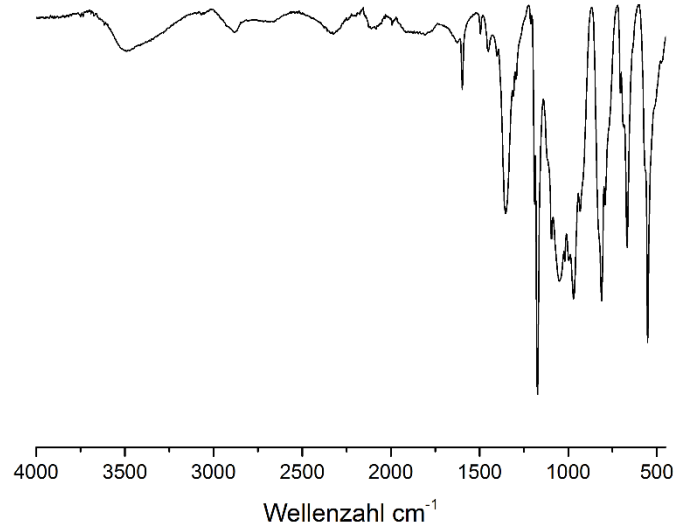
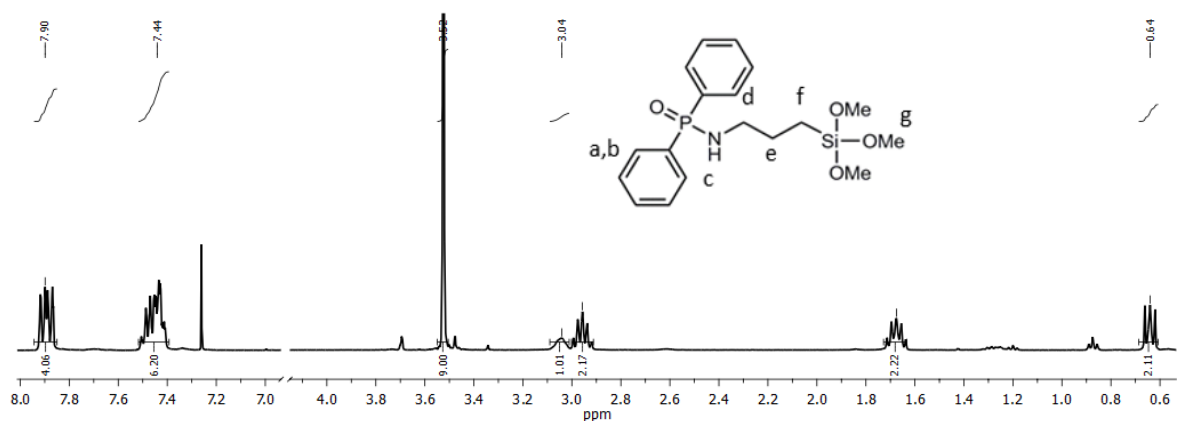


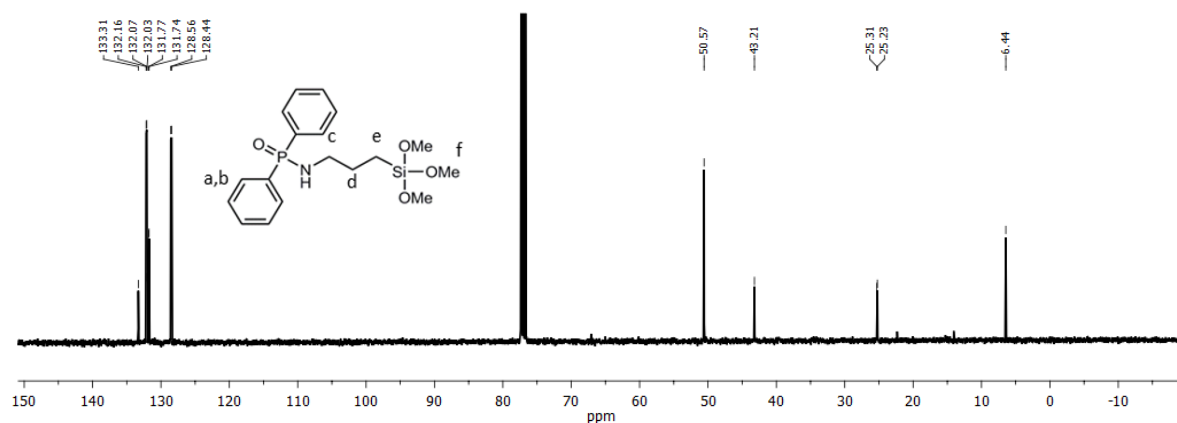
Abb. 102: ATR-FTIR Spektrum von Cellulose-Tosylat.

Die charakteristischen Banden sind bei  $2800 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ ) und  $1350 / 1200 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{R-SO}_2\text{-OR}$ ) zu sehen.

## 13.3 FR-0

Abb. 103:  $^1\text{H}$ -NMR von FR-0 (400 MHz, 15ppm,  $\text{CDCl}_3$ ).

$^1\text{H}$ -NMR von FR-0 (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) chemische Verschiebung  $\delta$  (ppm): a/b= 7.90/7.44 (m, 10H,  $-\text{C}_6\text{H}_5-$ ), g= 3.5 (s, 9H,  $-\text{OCH}_3$ ), c=3.04 (s, 1H,  $-\text{NH}-$ ), e= 2.96 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), f=1.68 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), d= 0.64 (t, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ). Die Signale bei  $\delta= 0.88$ ,  $\delta= 1.21$  und  $\delta= 3.48$  wurden durch Pentan sowie Diethylether im deuterierten Lösungsmittel verursacht.

Abb. 104:  $^{13}\text{C}$ -NMR von FR-0 (101 MHz, 200 ppm,  $\text{CDCl}_3$ ).

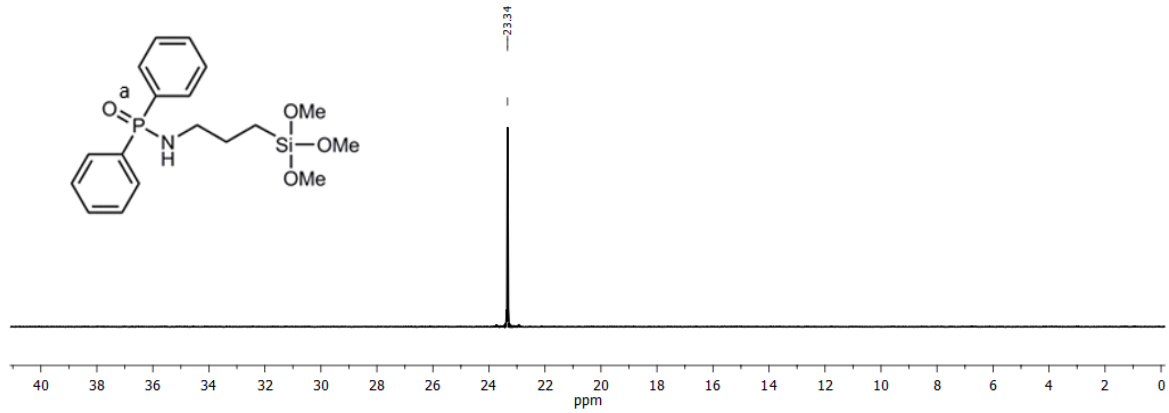


Abb. 105:  $^{31}\text{P}$ -NMR von FR-0 (162 MHz, 100 ppm,  $\text{CDCl}_3$ ).

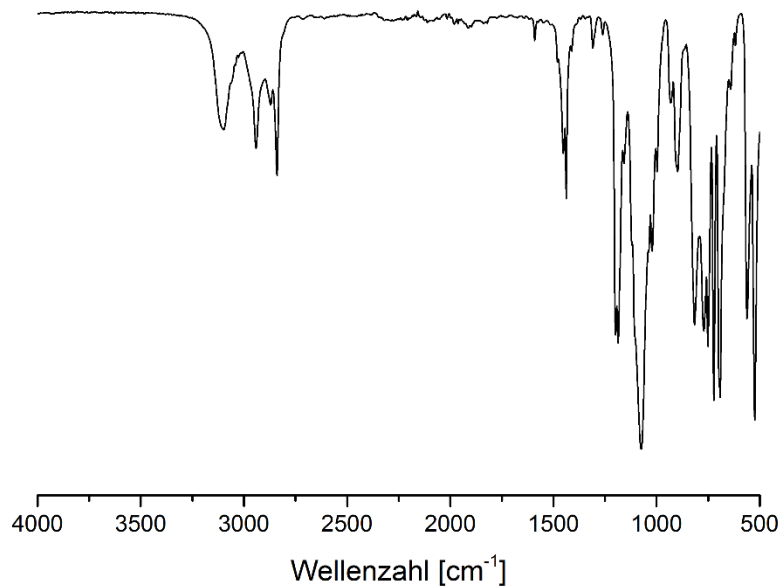


Abb. 106: ATR-FTIR von FR-0 ( $\nu = 4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ).

Die charakteristischen Banden sind bei  $1438\text{ cm}^{-1}$  und  $997\text{ cm}^{-1}$  (-P-N-) und  $3098\text{ cm}^{-1}$  (-NH-) sowie bei  $1260\text{ cm}^{-1}$  (P=O) zu sehen. Die Werte weichen leicht von den Literaturwerten ab <sup>[185]</sup>.



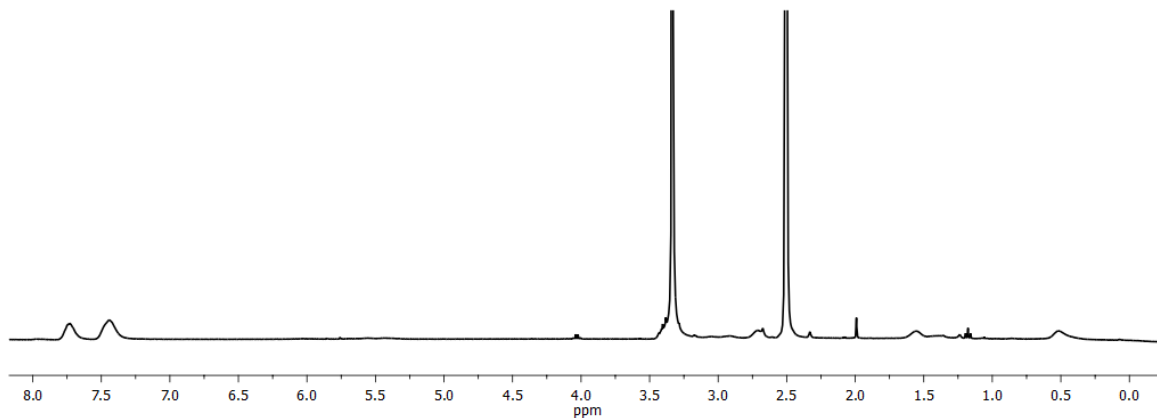


Abb. 107:  $^1\text{H-NMR}$  C\_FR-0\_mB.

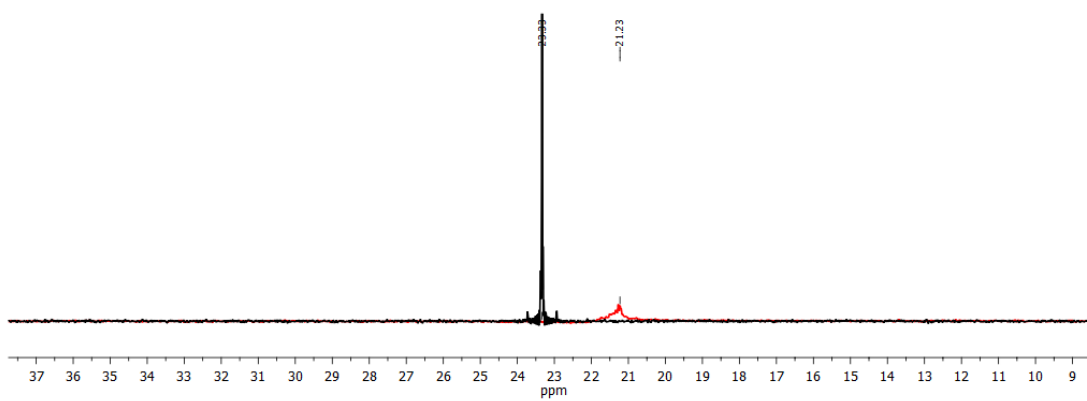


Abb. 108:  $^{31}\text{P-NMR}$  C\_FR-0\_mB (rot) im Vergleich mit FR-0 (schwarz).

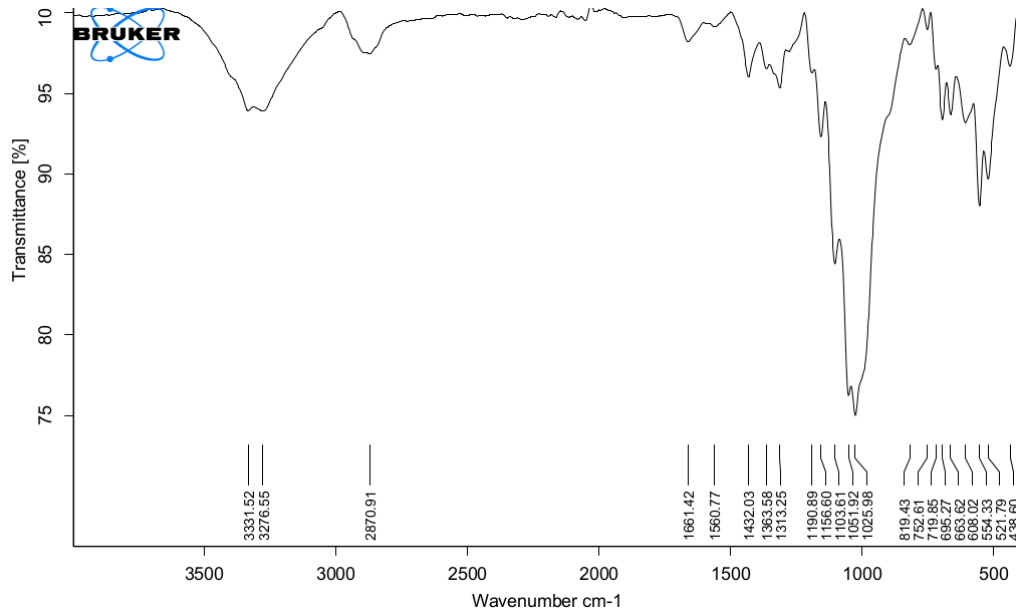


Abb. 109: ATR-FTIR C\_FR-0\_mB.

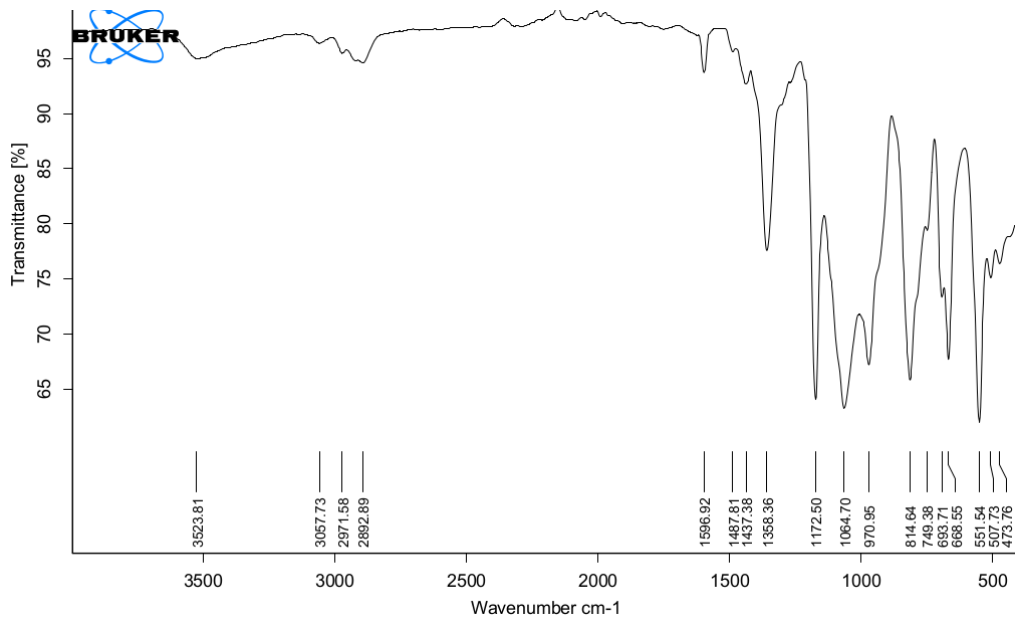


Abb. 110: ATR-FTIR CT\_PSi.

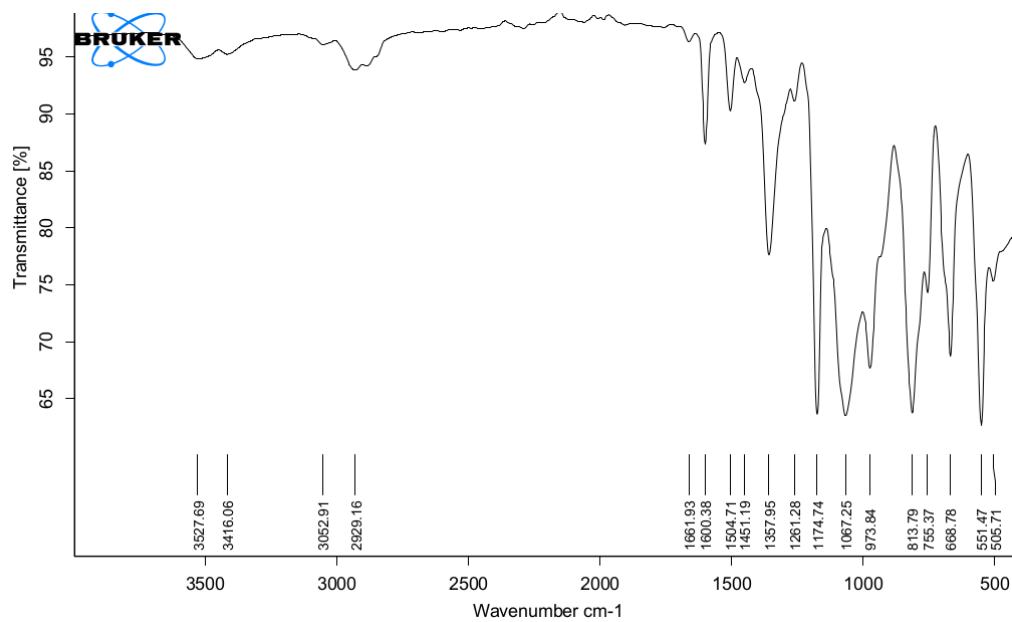


Abb. 111: ATR-FTIR CT\_NSi

### 13.4 Py-GC/MS-Messungen 350-500 °C

**Tab. 32: Ausgewählte Retentionszeiten und dazugehörige Verbindungen der Rohware bei 350-500 °C.**

| Zeit [min] | Verbindung*  |
|------------|--|
| 2.598      | Ameisensäure   |
| 2.870      | Essigsäure   |
| 3.141      | 1-Hydroxy-2-propanon (Acetol)                        |
| 4.612      | Furfural   |
| 4.982      | 2-Furanmethanol                                      |
| 5.770      | 2(5H)-Furanon  |
| 6.353      | 5-Methyl-2-furancarboxaldehyd                        |
| 8.466      | Cyclopropylcarbinol                                  |
| 8.565      | Levoglucosenon                                       |
| 8.625      | Maltol   |
| 8.671      | 3-Ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-on                 |
| 10.108     | 1,4;3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glukopyranose         |
| 10.379     | 5-(Hydroxymethyl)-2-furancarboxaldehyd (5-HMF)       |
| 14.651     | Levoglucosan (1,6-Anhydro- $\beta$ -D-glukopyranose) |

\*Daten mit Hilfe von NIST MS Search 2.0 ermittelt.

**Tab. 33: Ausgewählte Retentionszeiten und dazugehörige Verbindungen von Cell-P bei 350-500 °C.**

| Zeit [min] | Verbindung*                 |
|------------|-----------------------------|
| 2.809      | Essigsäure                  |
| 2.961      | 1-Butanol                   |
| 4.080      | Cyclopentanon               |
| 5.001      | 5-Hexen-1-ol                |
| 5.458      | Vinylbenzol                 |
| 5.676      | 2-Methyl-2-Cyclopenten-1-on |
| 8.087      | 2-Methylphenol              |
| 8.444      | 3-Methylphenol              |
| 10.954     | Triethylenglykol            |
| 15.788     | 5-Phenyl-1-pentanol         |

\*Daten mit Hilfe von NIST MS Search 2.0 ermittelt.

**Tab. 34: Ausgewählte Retentionszeiten und dazugehörige Verbindungen von Cell-PN bei 350-500 °C.**

| <b>Zeit [min]</b> | <b>Verbindung*</b>                             |
|-------------------|--|
| 2.818             | Essigsäure                                     |
| 2.957             | 1-Butanol                                      |
| 3.077             | 1-Hydroxy-2-propanon                           |
| 4.070             | Cyclopentanon                                  |
| 4.586             | Furfural                                       |
| 5.302             | Vinylbenzol                                    |
| 5.527             | 2-Methyl-2-cyclopenten-1-on                    |
| 5.573             | Acetylfuran                                    |
| 5.785             | 1,2-Cyclopentandion                            |
| 6.302             | 2-Methylphenol                                 |
| 7.249             | 5-Methyl-2-furancarboxaldehyd                  |
| 7.626             | 2-Methylphenol                                 |
| 7.937             | 4-Methylphenol                                 |
| 8.341             | 2,3-Dimethylfumarsäure                         |
| 8.507             | Levogluosenon                                  |
| 8.765             | Allomaltol                                     |
| 8.997             | 2,5-Dimethylphenol                             |
| 9.911             | 1,4;3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glukopyranose   |
| 10.176            | 5-(Hydroxymethyl)-2-furancarboxaldehyd (5-HMF) |
| 10.884            | Hydroquinon                                    |
| 15.546            | 5-Phenyl-1-pentanol                            |

\*Daten mit Hilfe von NIST MS Search 2.0 ermittelt.

**Tab. 35: Ausgewählte Retentionszeiten und dazugehörige Verbindungen von Cell-PNSi bei 350-500 °C.**

| <b>Zeit [min]</b> | <b>Verbindung*</b>            |
|-------------------|-------------------------------|
| 2.809             | Essigsäure                    |
| 2.948             | 1-Butanol                     |
| 3.292             | Propansäure                   |
| 4.060             | Cyclopentanon                 |
| 5.477             | 2-Methyl-2-cyclopenten-1-on   |
| 5.544             | Acetylfuran                   |
| 5.742             | 1,2-Cyclopentandion           |
| 6.272             | 5-Methyl-2-furancarboxaldehyd |
| 6.530             | Vinylfuran                    |

Fortsetzung von Tab. 35

| <b>Zeit [min]</b> | <b>Verbindung*</b>                           |
|-------------------|--|
| 7.219             | 3-Methyl-1,2-cyclopentandion                 |
| 7.901             | 3-Methylphenol                               |
| 8.305             | 2,3-Dimethylfumarsäure                       |
| 8.477             | Levoglucosenon                               |
| 8.735             | Allomaltol                                   |
| 9.957             | 4,7-Dimethylbenzofuran                       |
| 9.911             | 1,4;3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glukopyranose |
| 10.821            | Hydroquinon                                  |
| 11.748            | Methylhydrochinon                            |
| 15.503            | 5-Phenyl-1-pentanol                          |

\*Daten mit Hilfe von NIST MS Search 2.0 ermittelt.

---

**Referenzen**

- [1] B. K. Kandola, A. R. Horrocks, D. Price, G. V. Coleman, *J. Macromol. Sci., Part C* **1996**, 36, 721-794.
- [2] S. V. Levchik, E. D. Weil, *J. Fire Sci.* **2006**, 24, 345-364.
- [3] C. E. Talsness, *Environ. Res.* **2008**, 108, 158-167.
- [4] E. D. Weil, S. V. Levchik, *J. Fire Sci.* **2008**, 26, 243-281.
- [5] European Parliament and the Council, *Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency.*, **2006**.
- [6] A. R. Horrocks, B. K. Kandola, P. J. Davies, S. Zhang, S. A. Padbury, *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, 88, 3-12.
- [7] J. H. Troitzsch, *Chemistry Today* **1998**, 16.
- [8] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J. M. Lopez-Cuesta, P. Dubois, *Mater. Sci. Eng., R* **2009**, 63, 100-125.
- [9] K. Rohr, National Fire Protection Association, Quincy, MA, **April 2005**.
- [10] M. M. Hirschler, T. Piansay, *Fire Mater.* **2007**, 31, 373-386.
- [11] S. Bourbigot, in *Advances in Fire Retardant Materials* (Eds.: A. R. Horrocks, D. Price), Woodhead Publishing, **2008**, pp. 9-40.
- [12] J. Green, *J. Fire Sci.* **1996**, 14, 426-442.
- [13] M. Stefanidou, S. Athanasis, C. Spiliopoulou, *Inhalation Toxicol.* **2008**, 20, 761-766.
- [14] Y. Alarie, *Crit. Rev. Toxicol.* **2002**, 32, 259-289.
- [15] M. Eckstein, P. M. Maniscalco, *Prehosp. Disaster. Med.* **2006**, 21, s49-s55.
- [16] H. Macskásy, G. Palyi, *Plastics: Their behaviour in fires*, Elsevier, **2012**.
- [17] P. Visakh, Y. Arao, *Flame Retardants: Polymer Blends, Composites and Nanocomposites*, Springer, **2015**.
- [18] D. P. Oulton, in *Chemistry of the Textiles Industry* (Ed.: C. M. Carr), Springer Netherlands, Dordrecht, **1995**, pp. 102-124.
- [19] C. Tomasino, in *Chemistry and Technology of Fabric Preparation and Finishing*, North Carolina State University, Raleigh, **1992**, p. 268.
- [20] W. Zinser, *Wirkungsweise und Effektivität von Flammenschutzmitteln*, 5. VDTF-Fachseminar-Flammenschutz, **2008**.
- [21] A. Dasari, Z.-Z. Yu, G.-P. Cai, Y.-W. Mai, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, 38, 1357-1387.
- [22] P. Kiliaris, C. D. Papaspyrides, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, 35, 902-958.

- [23] M. E. Mngomezulu, M. J. John, V. Jacobs, A. S. Luyt, *Carbohydr. Polym.* **2014**, *111*, 149-182.
- [24] O. Grexa, H. Lübke, *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *74*, 427-432.
- [25] A. B. Morgan, J. W. Gilman, *Fire Mater.* **2013**, *37*, 259-279.
- [26] J. Troitzsch, *Plastics Flammability Handbook: Principles, Regulations, Testing, and Approval*, Hanser, **2004**.
- [27] D. W. van Krevelen, *Polymer* **1975**, *16*, 615-620.
- [28] B. K. Kandola, A. R. Horrocks, *Text. Res. J.* **1999**, *69*, 374-381.
- [29] B. K. Kandola, A. R. Horrocks, *Fire Mater.* **2000**, *24*, 265-275.
- [30] S. Bourbigot, J. M. Leroy, in *Fire Retardancy of Polymers*, Woodhead Publishing, **1998**, pp. 129-139.
- [31] Clariant International AG, *Flammschutzmittel Wirkungsweise*, <http://www.flameretardants-online.com/web/de/106/84575cb4764b9030e1338c8cfd52c9a2.htm>, **2016**.
- [32] G. Camino, L. Costa, *Polym. Degrad. Stab.* **1988**, *20*, 271-294.
- [33] I. S. Wichman, *Prog. Energ. Combust.* **2003**, *29*, 247-299.
- [34] S. Chapple, R. Anandjiwala, *J. Thermoplast. Compos.* **2010**, *23*, 871-893.
- [35] S. Bourbigot, S. Duquesne, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2283-2300.
- [36] A. Granzow, J. F. Cannelongo, *J. Appl. Polym. Sci.* **1976**, *20*, 689-701.
- [37] D. J. Nowakowski, C. R. Woodbridge, J. M. Jones, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2008**, *83*, 197-204.
- [38] G. Dobeles, D. Meier, O. Faix, S. Radtke, G. Rossinskaja, G. Telysheva, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2001**, *58-59*, 453-463.
- [39] A. Granzow, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 177-183.
- [40] B. K. Kandola, A. R. Horrocks, *Polym. Degrad. Stab.* **1996**, *54*, 289-303.
- [41] P. Meyer, *Untersuchungen über die Dehydratisierung von Cellulosefasern im Hinblick auf eine Optimierung der Wirksamkeit von Flammschutzmitteln*, **1977**.
- [42] K. Katsuura, N. Inagaki, *Text. Res. J.* **1975**, *45*, 103-107.
- [43] K. Kishore, K. Mohandas, *Fire Mater.* **1982**, *6*, 54-58.
- [44] V. Babushok, W. Tsang, *Combust. Flame* **2000**, *123*, 488-506.
- [45] E. N. Peters, *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, *24*, 1457-1464.
- [46] F. Laoutid, L. Ferry, J. M. Lopez-Cuesta, A. Crespy, *Fire Mater.* **2006**, *30*, 343-358.
- [47] A. F. Grand, C. A. Wilkie, *Fire retardancy of polymeric materials*, CRC Press, **2000**.



- [48] S. M. Lomakin, G. E. Zaikov, *Ecological aspects of polymer flame retardancy*, Vol. 10, Vsp, **1999**.
- [49] S. V. Levchik, *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, Wiley, **2007**.
- [50] P. Gijsman, R. Steenbakkers, C. Fürst, J. Kersjes, *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, 78, 219-224.
- [51] M. Gao, B. Ling, S. Yang, M. Zhao, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2005**, 73, 151-156.
- [52] M. Gao, C. Sun, K. Zhu, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2004**, 75, 221-232.
- [53] H. Horacek, R. Grabner, *Polym. Degrad. Stab.* **1996**, 54, 205-215.
- [54] S. Liang, N. M. Neisius, S. Gaan, *Prog. Org. Coat.* **2013**, 76, 1642-1665.
- [55] H. R. Allcock, *Phosphorus-nitrogen compounds : cyclic, linear, and high polymeric systems*, Acad. Press, New York [u.a.], **1972**.
- [56] C. W. Allen, *J. Fire Sci.* **1993**, 11, 320-328.
- [57] R. De Jaeger, M. Gleria, *Prog. Polym. Sci.* **1998**, 23, 179-276.
- [58] S.-Y. Lu, I. Hamerton, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 1661-1712.
- [59] C. W. Allen, D. Hernandez-Rubio, (Eds.: M. Gleria, R. De Jaeger), Nova Science Publishers, **2004**, pp. 485-503.
- [60] H. R. Allcock, *Appl. Organomet. Chem.* **1998**, 12, 659-666.
- [61] D. Timpe, *Silicone rubber flame resistance*, Hose Manufacturers Conference, R. a. P. News, **2007**.
- [62] S. Hamdani, C. Longuet, D. Perrin, J.-M. Lopez-cuesta, F. Ganachaud, *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, 94, 465-495.
- [63] F.-Y. Hshieh, *Fire Mater.* **1998**, 22, 69-76.
- [64] S.-W. Kuo, F.-C. Chang, *Prog. Polym. Sci.* **2011**, 36, 1649-1696.
- [65] E. Ayandele, B. Sarkar, P. Alexandridis, *Nanomaterials* **2012**, 2, 445-475.
- [66] N. M. Sulca, A. Lungu, R. Popescu, S. A. Garea, H. Iovu, *Mater. Plast.* **2009**, 46, 1-10.
- [67] J. J. Schwab, J. D. Lichtenhan, *Appl. Organomet. Chem.* **1998**, 12, 707-713.
- [68] F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1741-1748.
- [69] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, R. L. Blanski, K. J. Weller, J. W. Ziller, *Organometallics* **1991**, 10, 2526-2528.
- [70] N. M. Sulca, A. Lungu, G. Voicu, S. A. Garea, H. Iovu, *Mater. Plast.* **2009**, 46, 124-128.
- [71] J. Alongi, G. Brancatelli, G. Rosace, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 123, 426-436.
- [72] J. Alongi, M. Ciobanu, G. Malucelli, *Cellulose* **2011**, 18, 167-177.
- [73] J. Alongi, M. Ciobanu, G. Malucelli, *Carbohydr. Polym.* **2011**, 85, 599-608.

- [74] J. Alongi, M. Ciobanu, J. Tata, F. Carosio, G. Malucelli, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *119*, 1961-1969.
- [75] J. Alongi, M. Ciobanu, G. Malucelli, *Carbohydr. Polym.* **2012**, *87*, 2093-2099.
- [76] J. Alongi, C. Colleoni, G. Malucelli, G. Rosace, *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97*, 1334-1344.
- [77] J. Alongi, C. Colleoni, G. Rosace, G. Malucelli, *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98*, 579-589.
- [78] J. Alongi, C. Colleoni, G. Rosace, G. Malucelli, *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *99*, 92-98.
- [79] G. Brancatelli, C. Colleoni, M. R. Massafra, G. Rosace, *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96*, 483-490.
- [80] C.-L. Chiang, R.-C. Chang, *Compos. Sci. Technol.* **2008**, *68*, 2849-2857.
- [81] C.-L. Chiang, C.-C. M. Ma, *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 2219-2224.
- [82] A. Cireli, N. Onar, M. F. Ebeoglugil, I. Kayatekin, B. Kutlu, O. Culha, E. Celik, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *105*, 3748-3756.
- [83] S. Hribernik, M. S. Smole, K. S. Kleinschek, M. Bele, J. Jamnik, M. Gaberscek, *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, *92*, 1957-1965.
- [84] M. Shabir Mahr, T. Hüberr, B. Scharrel, H. Bahr, M. Sabel, H. Militz, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2012**, *64*, 452-464.
- [85] J. Alongi, F. Carosio, G. Malucelli, *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *106*, 138-149.
- [86] J. Alongi, M. Ciobanu, G. Malucelli, *Cellulose* **2011**, *18*, 1335-1348.
- [87] J. Alongi, C. Colleoni, G. Rosace, G. Malucelli, *Cellulose* **2013**, *20*, 525-535.
- [88] J. Alongi, G. Malucelli, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 21805-21809.
- [89] J. Alongi, G. Malucelli, *Carbohydr. Polym.* **2012**, *90*, 251-260.
- [90] Z. Altıntaş, E. Çakmakçı, M. V. Kahraman, N. K. Apohan, A. Güngör, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2011**, *58*, 612-618.
- [91] Y. Xing, X. Ding, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *103*, 3113-3119.
- [92] Y. Xing, X. Yang, J. Dai, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2007**, *43*, 187-192.
- [93] B. Mahltig, D. Fiedler, H. Böttcher, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2004**, *32*, 219-222.
- [94] N. Abidi, E. Hequet, S. Tarimala, L. L. Dai, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104*, 111-117.
- [95] A. R. Horrocks, *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96*, 377-392.
- [96] A. R. Horrocks, *Polym. Degrad. Stab.* **1996**, *54*, 143-154.
- [97] B. K. Kandola, S. Horrocks, A. R. Horrocks, *Thermochim. Acta* **1997**, *294*, 113-125.
- [98] A. R. Horrocks, *J. Soc. Dyers Colour.* **1983**, *99*, 191-197.

- [99] HUNTSMAN, *Textile Effects - Comfortable protection with PYROVATEX® flame retardant finish*, [http://www.huntsman.com/textile\\_effects2/Media%20Library/a\\_MC22FB78577854CFAE040EBCD2C6B1A27/Technical%20Textiles\\_MC22FB7857ADC4CFAE040EBCD2C6B1A27/files/pyrovatex.pdf](http://www.huntsman.com/textile_effects2/Media%20Library/a_MC22FB78577854CFAE040EBCD2C6B1A27/Technical%20Textiles_MC22FB7857ADC4CFAE040EBCD2C6B1A27/files/pyrovatex.pdf), **2007**.
- [100] HUNTSMAN, *Textile Effects - PYROVATEX® CP NEW PYROVATEX® CP-LF Handbook for technicians—flame retardants*, [http://www.huntsman.com/textile\\_effects2/Media%20Library/a\\_MC22FB78577854CFAE040EBCD2C6B1A27/Technical%20Textiles\\_MC22FB7857ADC4CFAE040EBCD2C6B1A27/files/PYROVATEX\\_technical\\_brochure\\_APRIL\\_20\\_2012\\_LR.pdf](http://www.huntsman.com/textile_effects2/Media%20Library/a_MC22FB78577854CFAE040EBCD2C6B1A27/Technical%20Textiles_MC22FB7857ADC4CFAE040EBCD2C6B1A27/files/PYROVATEX_technical_brochure_APRIL_20_2012_LR.pdf), **2012**.
- [101] N. Jianguo, Q. Rong, *J. Fire Sci.* **1986**, *4*, 355-362.
- [102] D. Price, A. R. Horrocks, M. Akalin, A. A. Farooq, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1997**, *40–41*, 511-524.
- [103] A. A. Farooq, D. Price, G. J. Milnes, A. R. Horrocks, *Polym. Degrad. Stab.* **1991**, *33*, 155-170.
- [104] S. Gaan, G. Sun, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2007**, *78*, 371-377.
- [105] D. Bakoš, M. Košík, K. Antoš, M. Karolyová, I. Vyskočil, *Fire Mater.* **1982**, *6*, 10-12.
- [106] T. E. Lawler, M. J. Drews, R. H. Barker, *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, *30*, 2263-2277.
- [107] R. Cole, Albright & Wilson Ltd, Oldbury, England, *Flameproofing of textiles*, U.S. Patent 4,078,101, **1978**.
- [108] G. Byrne, D. Gardiner, F. Holmes, *J. Appl. Chem.* **1966**, *16*, 81-88.
- [109] Archroma, *Flame Retardance*, <http://textiles.archroma.com/products-services/finishing/flame-retardance/>, **2016**.
- [110] S. Kudo, Z. Zhou, K. Yamasaki, K. Norinaga, J.-i. Hayashi, *Catalysts* **2013**, *3*, 757-773.
- [111] A. M. Sarotti, M. M. Zanardi, R. A. Spanevello, A. G. Suarez, *Curr. Org. Synth.* **2012**, *9*, 439-459.
- [112] D. Urabe, T. Nishikawa, M. Isobe, *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 125-135.
- [113] S. Chand, *J. Mater. Sci.* **2000**, *35*, 1303-1313.
- [114] W. A. Reeves, R. M. Perkins, B. Piccolo, G. L. Drake, *Text. Res. J.* **1970**, *40*, 223-231.
- [115] F. Shafizadeh, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1982**, *3*, 283-305.
- [116] Y. Liao, S. Wang, X. Ma, *Prepr. Pap. - Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* **2004**, *49*, 407-411.
- [117] D. Radlein, J. Piskorz, D. S. Scott, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1991**, *19*, 41-63.
- [118] P. Zhu, S. Sui, B. Wang, K. Sun, G. Sun, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2004**, *71*, 645-655.

- [119] F. Shafizadeh, in *Appl. Polym. Symp*, Vol. 28, DTIC Document, **1975**, pp. 153-174.
- [120] F. Shafizadeh, *Adv. Carbohydr. Chem.* **1968**, 23, 419-474.
- [121] A. G. W. Bradbury, Y. Sakai, F. Shafizadeh, *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, 23, 3271-3280.
- [122] F. Shafizadeh, A. G. W. Bradbury, *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, 23, 1431-1442.
- [123] F. Shafizadeh, Y. L. Fu, *Carbohydr. Res.* **1973**, 29, 113-122.
- [124] F. Shafizadeh, R. A. Susott, G. D. McGinnis, *Carbohydr. Res.* **1972**, 22, 63-73.
- [125] T. Heinze, T. Liebert, A. Koschella, *Esterification of Polysaccharides*, Springer, **2006**.
- [126] A. C. O'Sullivan, *Cellulose* **1997**, 4, 173-207.
- [127] A. L. Sullivan, R. Ball, *Atmos. Environ.* **2012**, 47, 133-141.
- [128] W. D. Major, *The degradation of cellulose in oxygen and nitrogen at high temperatures*, Georgia Institute of Technology **1958**.
- [129] A. Basch, M. Lewin, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **1973**, 11, 3071-3093.
- [130] H. Rodrig, A. Basch, M. Lewin, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **1975**, 13, 1921-1932.
- [131] A. Basch, M. Lewin, *Text. Res. J.* **1975**, 45, 246-250.
- [132] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic press, **2013**.
- [133] H. K. Schmidt, Saarländische Universitäts- und Landesbibliothek, Saarbrücken, **2010**.
- [134] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 33-72.
- [135] G. W. Scherer, D. M. Smith, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 189, 197-211.
- [136] A. M. Siouffi, *J. Chrom. A* **2003**, 1000, 801-818.
- [137] D. M. Smith, G. W. Scherer, J. M. Anderson, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 188, 191-206.
- [138] K. Kajihara, *J. As. Ceram. Soc.* **2013**, 1, 121-133.
- [139] N. K. Yurkshtovich, T. L. Yurkshtovich, F. N. Kaputskii, N. V. Golub, R. I. Kosterova, *Fibre Chem.* **2007**, 39, 31-36.
- [140] J. A. Hawkes, P. Webb, D. M. Lewis, A. Bayliff, *Method and composition*, WO 2009/030947 A1, **2009**.
- [141] M. Tretter, *Herstellung und Charakterisierung von Silica Aquasolen zur Ausrüstung von Textilien*, Shaker, **2011**.
- [142] B. Kaur, I. S. Gur, H. L. Bhatnagar, *Angew. Makromolek. Chem.* **1987**, 147, 157-183.

- [143] B. Kaur, R. K. Jain, I. S. Gur, H. L. Bhatnagar, H.-R. Schulten, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1987**, *11*, 465-498.
- [144] D. L. VanderHart, R. H. Atalla, *Macromolecules* **1984**, *17*, 1465-1472.
- [145] P. L. Granja, L. Pouységu, M. Pétraud, B. De Jéso, C. Baquey, M. A. Barbosa, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82*, 3341-3353.
- [146] C. Yin, J. Li, Q. Xu, Q. Peng, Y. Liu, X. Shen, *Carbohydr. Polym.* **2007**, *67*, 147-154.
- [147] Y. Yokogawa, J. Paz Reyes, M. R. Mucalo, M. Toriyama, Y. Kawamoto, T. Suzuki, K. Nishizawa, F. Nagata, T. Kamayama, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **1997**, *8*, 407-412.
- [148] D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, A. Bohn, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3422-3458.
- [149] L. D. Quin, A. J. Williams, *Practical Interpretation of P-31 NMR Spectra and Computer-assisted Structure Verification*, Advanced Chemistry Development, **2004**.
- [150] D. J. MacLachlan, K. R. Morgan, *J. Phys. Chem.-US* **1990**, *94*, 7656-7661.
- [151] A. C. Nuessle, F. M. Ford, W. P. Hall, A. L. Lippert, *Text. Res. J.* **1956**, *26*, 32-39.
- [152] F. M. Ford, W. P. Hall, *US 2482756 A - Flameproofing of fibrous materials*, **1949**.
- [153] F. Groebe, *US 2089697 A - Electrical insulation and method of making the same*, **1937**.
- [154] E. Lecoœur, I. Vroman, S. Bourbigot, T. M. Lam, R. Delobel, *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *74*, 487-492.
- [155] C. Carr, *Chemistry of the Textiles Industry*, Springer Netherlands, **1995**.
- [156] G. Dobele, G. Rossinskaja, G. Telysheva, D. Meier, O. Faix, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1999**, *49*, 307-317.
- [157] G. Dobele, T. Dizhbite, G. Rossinskaja, G. Telysheva, D. Meier, S. Radtke, O. Faix, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2003**, *68-69*, 197-211.
- [158] A. R. Horrocks, D. Price, *Fire Retardant Materials*, CRC Press, **2001**.
- [159] S. Coppick, W. P. Hall, in *Monograph series* (Ed.: R. W. Little), Reinhold, New York, **1947**, pp. 188-189.
- [160] R. F. Schwenker, L. R. Beck, *J. Polym. Sci. Pol. Sym.* **1963**, *2*, 331-340.
- [161] D. K. Shen, S. Gu, *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 6496-6504.
- [162] A. Blazej, M. Kosík, in *Ellis Horwood series in organic chemistry* (Ed.: J. F. Kennedy), Horwood [u.a.], Chichester [u.a.], **1985**, pp. 97-117.
- [163] J. T. Langley, M. J. Drews, R. H. Barker, *J. Appl. Polym. Sci.* **1980**, *25*, 243-262.
- [164] R. K. Jain, K. Lal, H. L. Bhatnagar, *Thermochim. Acta* **1986**, *97*, 99-114.
- [165] X. Zhang, W. Yang, C. Dong, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2013**, *104*, 19-27.

- [166] J. C. Irvine, J. W. H. Oldham, *J. Chem. Soc.* **1921**, 119, 1744-1759.
- [167] A. M. Pakhomov, *Bull. Acad. Sci. USSR Ch+* **1957**, 6, 1525-1527.
- [168] G. R. Ponder, G. N. Richards, T. T. Stevenson, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1992**, 22, 217-229.
- [169] F. H. Holmes, C. J. G. Shaw, *J. Appl. Chem.* **1961**, 11, 210-216.
- [170] Y. Sekiguchi, F. Shafizadeh, *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, 29, 1267-1286.
- [171] S. Madorsky, V. Hart, S. Straus, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **1956**, 56, 343-354.
- [172] M. Statheropoulos, S. A. Kyriakou, *Anal. Chim. Acta* **2000**, 409, 203-214.
- [173] S. Li, J. Lyons-Hart, J. Banyasz, K. Shafer, *Fuel* **2001**, 80, 1809-1817.
- [174] R. R. Baker, *J. Therm. Anal.* **1975**, 8, 163-173.
- [175] S. Nazaré, B. Kandola, A. Horrocks, *J. Fire Sci.* **2008**, 26, 215-242.
- [176] A. P. Mouritz, Z. Mathys, A. G. Gibson, *Compos. Part. A-Appl. S.* **2006**, 37, 1040-1054.
- [177] K. Ishimaru, T. Hata, P. Bronsveld, D. Meier, Y. Imamura, *J. Mater. Sci.* **2007**, 42, 122-129.
- [178] M. M. Tang, R. Bacon, *Carbon* **1964**, 2, 211-220.
- [179] R. K. Jain, K. Lal, H. L. Bhatnagar, *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, 33, 247-282.
- [180] P. J. Launer, *Silicone Compounds Register and Review* **1987**, 100-103.
- [181] D. M. Suflet, G. C. Chitanu, V. I. Popa, *React. Funct. Polym.* **2006**, 66, 1240-1249.
- [182] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, **2005**.
- [183] S. Gaan, G. Sun, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2009**, 84, 108-115.
- [184] A. Schmidt, *Chem. Ing. Tech.* **1966**, 38, 1140-1144.
- [185] Z. Yang, B. Fei, X. Wang, J. H. Xin, *Fire Mater.* **2012**, 36, 31-39.
- [186] K. Rahn, M. Diamantoglou, D. Klemm, H. Berghmans, T. Heinze, *Angew. Makromolek. Chem.* **1996**, 238, 143-163.
- [187] D.-Y. Kim, Y. Nishiyama, M. Wada, S. Kuga, *Cellulose* **2001**, 8, 29-33.
- [188] J. Vasiljević, S. Hadžić, I. Jerman, L. Černe, B. Tomšič, J. Medved, M. Godec, B. Orel, B. Simončič, *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, 98, 2602-2608.
- [189] C. T. John, *Process for the preparation of cellulose sulfate*, US2511229 (A) **1950**.
- [190] M. Lewin, *J. Fire Sci.* **1997**, 15, 263-276.
- [191] M. Lewin, *Polym. Adv. Technol.* **2001**, 12, 215-222.
- [192] M. Lewin, S. M. Atlas, E. M. Pearce, *Flame-Retardant Polymeric Materials*, Springer US, **1975**.

- 
- [193] ASTM D2863-13, Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index), ASTM International, West Conshohocken, PA, **2013**.
- [194] M. Herrera, G. Matuschek, A. Kettrup, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2003**, 70, 35-42.
- [195] S. Krüger, T. Raspe, BAM, **2015**, p. 13.
- [196] G. V. Schulz, F. Blaschke, *J. Prakt. Chem.* **1941**, 158, 130-135.
- [197] E. Husemann, G. V. Schulz, *J. Prakt. Chem.* **1944**, 1, 197-202.
- [198] L. Valtasaari, *Pap. Puu - Pap. Tim.* **1957**, 39, 243-248.
- [199] E. Gruber, R. Gruber, *Das Papier* **1981**, 35, 133-141.
- [200] E. Guth, H. Mark, *Monatsh. Chem. Verw. Teile Anderer Wiss.* **1934**, 65, 93-121.
- [201] W. Kuhn, *Kolloid Z.* **1934**, 68, 2-15.
- [202] T. Saegusa, *Macromol. Symp.* **1995**, 98, 1199-1210.
- [203] R. Houwink, *J. Prakt. Chem.* **1940**, 157, 15-18.
- [204] W. B. Archwal, T. V. Narayan, U. M. Purao, *Tappi J.* **1967**, 50, 90A-93A.
- [205] V. Landry, P. Blanchet, G. Boivin, *J. Nanopart.* **2013**, 2013, 8.





## Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

**„Phosphorylierung und Sol/Gel-Ausrüstung von flammhemmend auszurüstenden Cellulose Textilien“** selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

## Declaration of Authorship

I hereby certify that the dissertation entitled

**„Phosphorylierung und Sol/Gel-Ausrüstung von flammhemmend auszurüstenden Cellulose Textilien“** is entirely my own work except where otherwise indicated. Passages and ideas from other sources have been clearly indicated.

Name/Name: Sarah Deh

Unterschrift/Signed:

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Sarah Deh', with a stylized flourish at the end.

Datum/Date: 24.08.2016

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

---

Name: Sarah Deh  
Geburtsdatum/-ort: 10. März 1988, Reutlingen  
Staatsangehörigkeit: deutsch

## Promotion

---

11/2012-07/2016      Institut für Polymerchemie, Universität Stuttgart,  
Durchführung am ITCF in Denkendorf und am  
Institut für Polymerchemie  
  
Thema: „Phosphorylierung und Sol/Gel-Ausrüstung  
von flammhemmend auszurüstenden Cellulose-  
textilien.“

## Studium

---

10/2007-07/2010      Bachelor Studium an der Hochschule Reutlingen  
Studiengang: Angewandte Chemie (akkreditiert)  
Schwerpunkt: Bioanalytik  
07/2010                Abschluss: Bachelor of Science (B.Sc.)  
  
10/ 2010-08/2012      Master Studium an der Hochschule Aalen  
Studiengang: Analytische und Bioanalytische Chemie  
(akkreditiert)  
08/2012                Abschluss: Master of Science (M.Sc.)

## Schulbildung

---

06/2007                Abitur am Johannes-Kepler-Gymnasium in Reutlingen

## **Wissenschaftliche Beiträge während der Promotion**

### **Publikationen**

**2016**

#### **Synergistic Effects in the Pyrolysis of Phosphorus-based Flame-Retardants: The Role of Si- and N-based Compounds**

S. Deh, F. Gähr, M. R. Buchmeiser, Polym. Degrad. Stab., 130, 155-164

### **Kurzveröffentlichung**

**2014**

„Ausrüstung von Textilien für den Objektbereich mit Hilfe von Flammenschutzmitteln auf Basis Silicium/Phosphor- und Stickstoff/Phosphor-Verbindungen sowie deren Weiterentwicklung unter Berücksichtigung der zugrundeliegenden Pyrolysemechanismen“

(IGF 17336 N; AiF 17336 N)

F. Gähr, S. Deh, M. R. Buchmeiser

### **Vorträge**

**2015**

10. Textilveredlertag in Friedrichshafen

„Neue Ansätze zur Entwicklung phosphorbasierter Flammenschutzmittelsysteme.“

### **Posterpräsentationen**

**2014**

Aachen Dresden International Textile Conference

“Novel phosphorus-based flame retardant nanocomposites for textile applications.”

S. Deh, F. Gähr, M. R. Buchmeiser

**2015**

15<sup>th</sup> European Meeting on Fire Retardancy and Protection of Materials (FRPM) in Berlin

“Pyrolysis mechanisms of cellulose treated with novel phosphorus-based flame retardant systems.”

S. Deh, F. Gähr, M. R. Buchmeiser