

Entwicklung biobasierter Flammschutzmittel auf Basis P- und N- funktionalisierter Polyosen für den Brandschutz von Holz und Holzwerkstoffen

Development of Biobased Flame Retardants Based on P and N-functionalised Polyoses for the Fire Protection of Wood and Wood-based Materials

Projektleiter**Project leader:**

Dr. Lars Passauer

Projektbearbeiter**Person in-charge:**

Dr. Lars Passauer

Fördermittelgeber**Funded by:**

BMW i (INNO-KOM-Ost)

ZIELSTELLUNG UND LÖSUNGSWEG

Aufgrund zunehmender Anforderungen des Brandschutzes im Holzbau sowie im Objekt- und Fahrzeuginnenausbau werden für die in diesen Bereichen eingesetzten brennbaren Holz und Polymer basierten Materialien und Beschichtungssysteme verstärkt Flamm-schutzkonzepte benötigt. Einige der bislang häufig eingesetzten Flammschutzmittel (FSM), insbesondere halogenierte Verbindungen, sind ökologisch bedenklich und gesundheitsschädlich. Ihre Verwendung wird somit zunehmend eingeschränkt. Ziel des Projektes war daher die Entwicklung neuartiger ökologisch und toxikologisch unbedenklicher und gleichzeitig hochwirksamer FSM auf Basis nachwachsender Rohstoffe (BioFSM). Die Schwerpunkte der Arbeit lagen dabei auf 1) der Darstellung von BioFSM durch chemische Funktionalisierung pflanzlicher Oligo-/Polysaccharide, 2) systematischen Analysen zu Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der erzeugten Derivate, 3) der gezielten Anwendung von BioFSM und 4) der thermischen Charakterisierung und Ermittlung des Brandverhaltens der mit BioFSM ausgestatteten Materialien.

ERGEBNISSE

Durch Anwendung eines auf Lösemittel verzichtenden Festphasenverfahrens erfolgte eine simultane Phosphorylierung (P) und

OBJECTIVE AND APPROACH

Due to rising requirements of fire safety in timber construction for interior design in properties or vehicles, flame-retardant concepts are increasingly required for combustible materials and coating systems based on wood or polymers, which are in use in these areas. Some of the previously used flame retardants (FR), in particular halogenated compounds, and their decomposition products are of ecological concern and found to be hazardous to human health. Thus, their use will soon be phased out. Hence, the objective of the project was to develop a novel ecologically and toxicologically harmless, yet at the same time highly effective FR based on renewable source materials (BioFR). Thereby, the focus of the works was on 1) preparation of BioFR by chemical functionalisation of plant derived oligo-/polysaccharides, 2) systematic analyses regarding structure-property relationships of the derivatives generated, 3) the targeted application of BioFR and 4) the thermal characterisation and determination of the resistance to fire of the materials equipped with BioFR.

RESULTS

By applying a solvent-neglecting solid-state method, phosphorylation (P) and carbamoylation (C) of various polysaccharides took place simultaneously. The – amongst

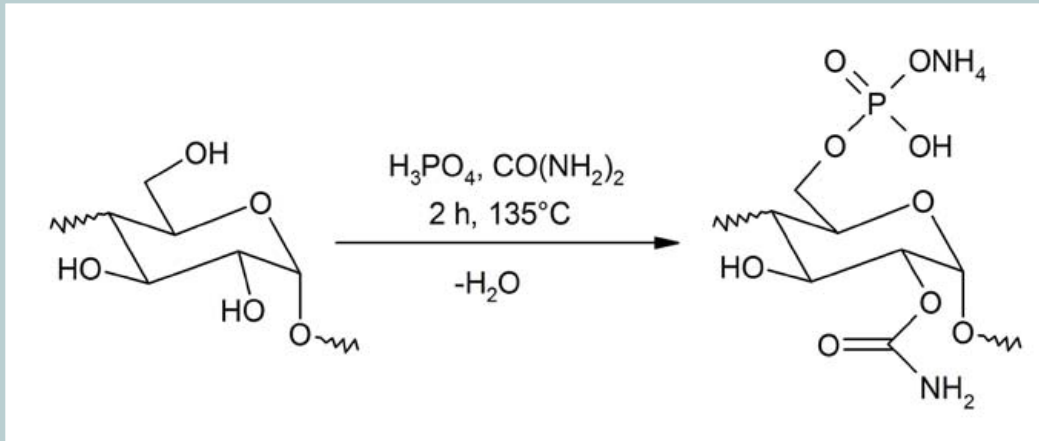


Abb. 1: Strukturschema zur Bildung von carbamidierem Ammoniumstärkephosphat (CASP) durch Umsetzung von Stärke mit Phosphorsäure und Harnstoff

Fig. 1: Structural scheme of forming carbamoylated ammonium starch phosphate (CASP) by converting starch with phosphoric acid and urea

Carbamidierung (C) verschiedener Polysaccharide. Die u. a. erzeugten Stärkederivate – carbamidierte Ammoniumstärkephosphate CASP (Abb. 1) – verfügen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen über variierende Substitutionsgrade (DS) an Phosphat-, Carbamat- und Ammoniumgruppen.

TG-Analysen zeigen eine gegenüber nativer Stärke signifikant erhöhte und vom Modifikationsgrad abhängige thermische Stabilität von CASP (hoher Zersetzungsrückstand) sowie eine deutlich unterhalb der Zersetzungstemperatur von Holz (ca. 300°C) bzw. Polymeren und Beschichtungen (ca. $300\text{--}400^\circ\text{C}$) liegende Aktivierungstemperatur ($210\text{--}230^\circ\text{C}$) der Derivate (Abb. 2a). Die flammhemmende Wirkung von CASP resultiert dabei u.a. aus der Freisetzung von Ammoniak und PO-Radikalen (Flammenvergiftung), einer beschleunigten Dehydratation der Polysaccharidmatrix (Charring) durch Phosphorsäure und der Bildung von Polyphosphat in der kondensierten Phase. In Abhängigkeit vom Modifikationsgrad zeigen CASP intumeszierende Eigenschaften und erweisen sich somit als effektive FSM.

others – generated starch derivatives, carbamoylated ammonium starch phosphates CASP (Fig. 1) have at their disposal varying degrees of substitution (DS) of phosphate, carbamate and ammonia groups depending on the reaction conditions.

Contrasted to native starch, TG analyses of CASP (high degradation residue) show a significantly higher thermal stability that is dependent on the degree of modification as well as an activation temperature ($210\text{--}230^\circ\text{C}$) of the derivatives (Fig. 2a) clearly below the degradation temperature of wood (approx. 300°C) or of polymers and coatings (approx. $300\text{--}400^\circ\text{C}$). Thereby, the flame-retardant effect of CASP results, among other things, from the release of ammonia and PO radicals (flame retardancy), an accelerated dehydration of the polysaccharide matrix (charring) by phosphoric acid and from forming polyphosphate in its condensed phase. Depending on the degree of modification, CASP show intumescent properties, thus proving to be effective FR.

CASPs lassen sich, verbunden mit Viskositätsanstiegen, bis zu einem Anteil von ca. 5 %–15 % gut in wässrige Holzbeschichtungen einbinden. Eine gegenüber konventionellem Ammoniumpolyphosphat (APP) verbesserte flammhemmende Wirkung von CASP konnte dabei insbesondere für wässrige Imprägnierungen und Styrol-Acrylat basierte Beschichtungen mittels TGA nachgewiesen werden (Abb. 2b). Die positiven Effekte CASP-modifizierter Beschichtungen auf das Brandverhalten furnierter Aluminiumsandwichplatten konnten im Rahmen von Cone-Kalorimeter-Tests (ISO 5660; Abb. 3) und Prüfungen gem. IMO FTP Code/ISO 5658 nachgewiesen werden.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Im Rahmen des Vorhabens wurden umfangreiche Untersuchungen zur Darstellung und Charakterisierung, zu den Wirkprinzipien und zur Anwendung Oligo-/Polysaccharid basierter FSM durchgeführt. Die erzeugten Derivate bewirken aufgrund ihrer flammhemmenden funktionellen Gruppen eine signifikante Verbesserung des Brandverhaltens BioFSM-modifizierter wässriger Holzbeschichtungen, entsprechend imprägnierter bzw. beschichteter Furniere bzw. furnierter Werkstoffverbunde. Im Hinblick auf die Verträglichkeit von BioFSM mit Beschichtungstoffen, deren Bindemitteln bzw. Hilfsstoffen sowie auf eine Verbesserung der Dispergierfähigkeit/Löslichkeit von BioFSM in wässrigen Systemen besteht weiterer Entwicklungsbedarf.

Along with rising degrees in viscosity, CASPs allow to be bonding well in aqueous wood coatings up to a percentage of approx. 5 to 15 %. In contrast to conventional ammonium polyphosphate (APP), an enhanced flame-retardant effect of CASP could thereby be proved by means of TGA, especially for aqueous impregnations and styrene-acrylate-based coatings (Fig. 2b). The positive effects of CASP-modified coatings on the resistance to fire of veneered aluminium sandwich panels could be proved within the scope of cone calorimeter tests (ISO 5660; Fig. 3) and tests acc. to IMO FTP Code/ISO 5658.

SUMMARY AND OUTLOOK

Within the scope of the project, extensive investigations on preparation and characterising, on the principles of effect and on the application of oligo-/polysaccharide-based FR were performed. Thanks to their flame-retardant functional groups, the derivatives generated effect a significant enhancement of resistance to fire of BioFR-modified aqueous wood coatings, of appropriately impregnated or coated veneers or veneered material composites. With a view to the compatibility of BioFR with coating materials, their binders or additives as well as to an enhancement of the dispersibility/solubility of BioFR in aqueous systems, there is need for further development.

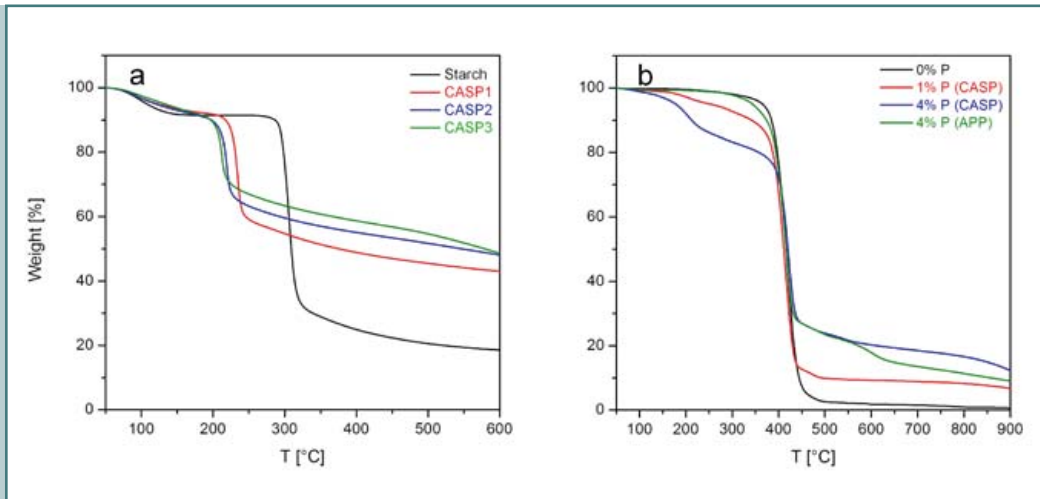


Abb. 2: a) TG-Kurven von nativer Stärke und dreier CASP-Typen (steigender Modifikationsgrad von 1–3) und b) einer Styrol-Acrylat basierten Beschichtung (freier Film) ohne FSM (0 % P), mit konventionellem FSM APP und mit CASP; P-Anteile in der Beschichtung 1 % bzw. 4 %

Fig. 2: a) TG graphs of native starch and of three types of CASP (increasing degree of modification from 1 to 3) and b) of a styrene-acrylate-based coating (free film) without any FRA (0 % P), with conventional FRA APP and with CASP; P percentage in the coating 1 % and 4 %, respectively

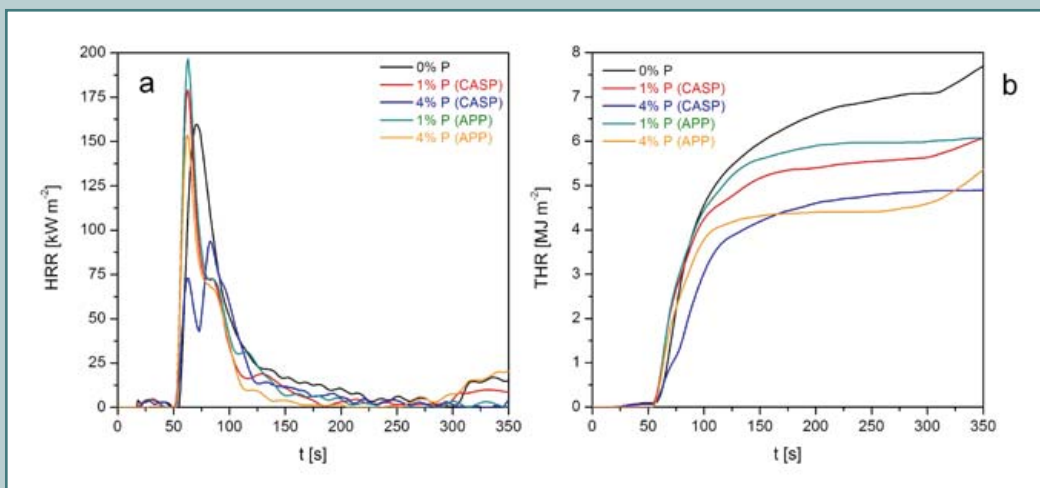


Abb. 3: a) Wärmefreisetzungsraten (HRR) und b) Gesamtwärmefreisetzung (THR) von Beschichtungen (Imprägnierung + Decklack) auf furnierten Aluminiumsandwichplatten: ohne FSM (0 % P), mit CASP und mit APP; P-Anteile in der Imprägnierung und im Decklack jeweils 1 % bzw. 4 %

Fig. 3: a) Heat-release rates (HRR) and b) total heat release (THR) from coatings (impregnation + finishing lacquer) on veneered aluminium sandwich panels: without FR (0 % P), with CASP and with APP; P percentages in the impregnation and in the finishing lacquer 1 % and 4 %, respectively