

Wirt-Gast-Komplexe aus cyclischen Oligosacchariden und Phosphorverbindungen als neuartige Flammschutzmittel für wasserbasierte Holzbeschichtungen

Host-guest complexes of cyclic oligosaccharides and phosphorous compounds as novel flame retardants for aqueous wood coatings

Projektleiter

Project leader:

Dr. Lars Passauer

Projektbearbeiter

Person in charge:

Jens Uhlemann

Fördermittelgeber

Co-funded by:

BMWK (INNO-KOM)

AUSGANGSSITUATION UND ZIELSTELLUNG

Ziel des Projektes war die Darstellung neuartiger Wirt-Gast-Komplexe (Cplx) aus nativen oder chemisch modifizierten cyclischen Oligosacchariden (cOS) und phosphororganischen Verbindungen (POV). Die Komplexe sollen als umweltfreundliche und leistungsfähige, weitestgehend biobasierte und wasserlösliche Flammschutzmittel (FSM) zur Flammhemmung wässriger Holzbeschichtungssysteme oder als Flammschutzimprägnierungen für lignocellulosebasierte Materialien eingesetzt werden.

VORGEHENSWEISE

Die Schwerpunkte des Projektes lagen auf:

- 1) der Entwicklung von Syntheserouten zur Darstellung von cOS-Derivaten und Cplx;
- 2) Untersuchungen zu den Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der cOS-Derivate und Cplx, zu deren flammhemmender Wirkung und der diesen zugrunde liegenden Wirkmechanismen;
- 3) der Entwicklung Cplx-modifizierter, flammhemmender wässriger Imprägnierungen und Holzbeschichtungsformulierungen sowie auf

INITIAL SITUATION AND OBJECTIVE

The objective of the project was to synthesise novel host-guest complexes (Cplx) of native or chemically modified cyclic oligosaccharides (cOS) and organophosphorus compounds (POV). The complexes are expected to be applied as environmentally friendly and high-performance, largely organic-based and water-soluble flame retardants (FSM) for flame retardancy of aqueous wood-coating systems or as flame retardant impregnations for lignocellulose-based materials.

APPROACH

Emphasis of this project was on:

- 1) the development of methods for the synthesis of cOS derivatives and Cplx;
- 2) the investigation of the structure-property relations of the cOS derivatives and Cplx, into their flame-retardant effect and into the underlying mechanisms of such effects;
- 3) the development of Cplx-modified, flame-retardant aqueous impregnations and formulations for wood-coatings;
- 4) the application of Cplx-modified coating materials and the identification of the thermal behaviour and reaction to fire of the materials equipped with Cplx.

- 4) der Applikation Cplx-modifizierter Beschichtungsmaterialien und der Ermittlung des thermischen und Brandverhaltens der mit Cplxen ausgestatteten Materialien.

ERGEBNISSE

Im Rahmen des Vorhabens ist es gelungen, Wirt-Gast-Komplexe aus vollständig biobasierten cOS mit Arylphosphaten und Arylphosphonaten herzustellen. Es konnte gezeigt werden, dass

- 1) die Wasserlöslichkeit der unpolaren POV durch Komplexierung mit cOS signifikant erhöht und dadurch deren Formulierbarkeit in wässrigen Polyacrylatdispersionen deutlich verbessert wird und dass
- 2) eine Effizienzsteigerung der POV in Bezug auf deren flammhemmende Wirkung durch synergistische Wechselwirkung dieser mit der cOS-Matrix im Cplx erreicht wird. Bedingt wird dies durch:
 - a. gegenüber den Einzelverbindungen (cOS, POV) verringerten Aktivierungstemperaturen der Cplxe,
 - b. forcierte Dehydratation der cOS-Matrix im Cplx oder im physikalischen Wirt-Gast-Gemisch,
 - c. verstärkte Verkohlung und thermische Stabilisierung der Cplxe bzw. der damit behandelten Beschichtungen/Holzoberflächen sowie durch
 - d. teilweise Intumescenz der Cplxe.

Cplxe zeigen daher eine gegenüber den nicht komplexierten POV sowie im Vergleich zu konventionellen FSM (z. B. Ammoniumpolyphosphat, APP) verbesserte Wirksamkeit. Dies wird anhand des Vergleichs der

RESULTS

The project was able to provide proof of successfully generating host-guest complexes out of entirely organic-based cOS with aryl phosphates and aryl phosphonates. It could be shown that

- 1) the water solubility of the non-polar POV is significantly improved by complexation with cOS, thereby clearly enhancing their formulability in aqueous polyacrylate dispersions;
- 2) an increase in the efficiency of the POV with regard to their flame-retardant effect is achieved through synergistic interaction of them with the cOS matrix in the Cplx. This is caused by:
 - a. reduced activation temperatures of the Cplxes compared to single compounds (cOS, POV),
 - b. enforced dehydration of the cOS matrix in the Cplx or in the physical host-guest mix,
 - c. more intense charring and thermal stabilisation of the Cplxes or of the coatings/wood surfaces treated with them,
 - d. partial intumescence of the Cplxes.

Therefore, in contrast to non-complexed POV and compared to conventional flame retardants (such as ammonium polyphosphate, APP), Cplxes show enhanced effectiveness. This becomes clear by comparing thermogravimetric (TG) or derivative TG graphs (DTG) of a native cOS, of an aryl phosphonate (POV) and of the 1:1 Cplx of both components (Fig. 1). In addition, Cplxes that contain large shares of regenerative raw materials represent a sustainable solution for coating materials or wood surfaces/veneers

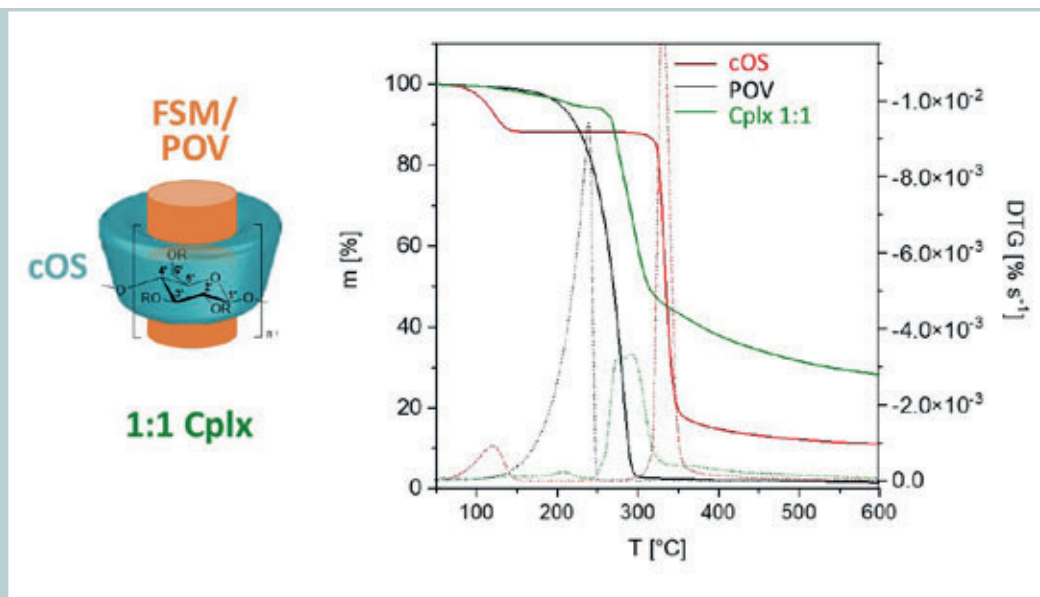


Abb. 1: Schematische Darstellung eines Wirt-Gast-Komplexes (1:1-Cplx) aus einem cyclischen Oligosaccharid (cOS) und einer phosphororganischen Verbindung POV (links); TG- (durchgehende) und DTG-Kurven (unterbrochene Linien) von cOS, POV und des 1:1- Cplxes beider Verbindungen (rechts)

Fig. 1: Schematic representation of a host-guest complex (1:1 Cplx) of a cyclic oligosaccharide (cOS) and an organo-phosphorus compound POV (left); TG (continuous) and DTG (dotted lines) graphs of cOS, POV and the 1:1 Cplx of both compounds (right).

Thermogravimetrie- (TG) bzw. derivativen TG-Kurven (DTG) eines nativen cOS, eines Arylphosphonates (POV) und des 1:1-Cplxes beider Komponenten deutlich (Abb. 1). Cplxes stellen zudem aufgrund ihres hohen Anteils an nachwachsenden Rohstoffen eine umweltverträgliche und nachhaltige Lösung zur brandhemmenden Ausstattung von Beschichtungsstoffen bzw. Holzoberflächen/Furnieren dar.

Cplxes lassen sich, verbunden mit teils signifikanten Viskositätsanstiegen, bis zu einem Anteil von ca. 5 %–15 % gut in wässrige Holzbeschichtungen einbinden. Eine gegenüber nicht komplexierten POV und konventionellen FSM wie APP verbesserte flammhemmende Wirkung von Cplxes konnte dabei insbesondere für wässrige polyacrylatbasierte Imprägnierungen und Beschichtungen mittels TG-Analyse und Einzelflammentest (DIN EN ISO 11925) nachgewiesen werden. Positive Effekte Cplx-modifizierter Beschichtungen auf das Brandverhalten furnierter Aluminiumsandwichplatten zeigten auch Cone-Kalorimeter-Tests gemäß ISO 5660 (Abb. 2).

that need to be equipped with flame retardant properties.

Cplxes can be well incorporated into waterborne wood coatings up to a proportion of approx. 5 %–15 %, sometimes with significant increases in viscosity. An improved flame-retardant effect of Cplxes compared to non-complexed POV and conventional FSM, such as APP, could be demonstrated in particular for waterborne polyacrylate-based impregnations and coatings by means of TG analysis and single flame testing (DIN EN ISO 11925)). Positive effects of Cplx-modified coatings on the reaction to fire of veneered aluminium sandwich panels were also shown in cone calorimeter tests according to ISO 5660 (Fig. 2).



Abb. 2: Cone-Kalorimeter (links) und Prüfkörper mit beschichteter Fichtenfurnieroberfläche mit konventionellem Flammenschutzmittel (FSM) und neuartigem Wirt-Gast-Komplex (Cplx) vor und nach der Brandprüfung (rechts)

Fig. 2: Cone calorimeter (left) and specimen of a spruce-veneered surface coated with a conventional flame retardant (FSM) and a novel host-guest complex (Cplx) before and after reaction-to-fire testing (right)

AUSBLICK

Im Rahmen des Vorhabens wurden umfangreiche Untersuchungen zur Darstellung und Charakterisierung, zu den Wirkprinzipien und zur Anwendung weitestgehend biobasierter Wirt-Gast-Komplexe als neuartige FSM für wässrige Holzbeschichtungssysteme durchgeführt. Die Komplexe bewirken aufgrund ihrer flammhemmenden funktionellen Gruppen und Gastverbindungen eine signifikante Verbesserung des Brandverhaltens Cplx-modifizierter wässriger Holzbeschichtungen, entsprechend imprägnierter bzw. beschichteter Furniere bzw. furnierter Werkstoffverbunde. Im Hinblick auf die Verträglichkeit der Cplx mit Beschichtungsstoffen, deren Bindemitteln bzw. Hilfsstoffen sind weiterführende Forschungs- und Entwicklungsarbeiten angezeigt.

SUMMARY AND OUTLOOK

Within the scope of the project, extensive investigations were undertaken on the presentation and characterisation, on the principles of effect and on the application of largely organic-based host-guest complexes as novel FSM for aqueous wood-coating systems. For their flame-retardant functional groups and guest compounds, the complexes cause significant improvement in the reaction to fire of Cplx-modified waterborne wood coatings, of appropriately impregnated or coated veneers or veneered material composites. With view to the compatibility of Cplxes with coating materials, their bonding agents or auxiliary materials, further research and development work is indicated.