

# Schwerentflammbare Faserwerkstoffe unter Anwendung ökologischer Flammschutzmittel

## Flame-retardant fibre materials equipped with ecological fire-retardants

### Projektleiter

#### Project leader:

Prof. Dr. Detlef Krug

### Projektbearbeiter

#### Project team:

Martin Direske,  
Dr. Lars Passauer

### Fördermittelgeber

#### Sponsor:

BMEL (FNR)

### Projektpartner

#### Project partners:

IGP Chemie GmbH;  
Steico SE;  
Pfleiderer Deutschland GmbH;  
Prefere Resin

### AUSGANGSSITUATION UND ZIELSTELLUNG

Der Anteil flammgeschützter MDF ist bezogen auf die Gesamtproduktionsmenge mit weniger als 3 % in Europa gering. In jüngster Zeit gibt es in einigen europäischen Ländern jedoch den Trend zu weiterem Wachstum. In sensiblen Brandschutzbereichen (öffentliche Bereiche, hohes Verkehrsaufkommen, Rettungswege) gilt die Forderung nach u. a. schwerentflammbaren Fußbodenbelägen, Möbeln, Fenstern oder Türen.

Zur Verringerung des Brandrisikos können Flammschutzmittel (FSM) einen wichtigen Beitrag leisten. Für Holz und Holzwerkstoffe (HWS) werden aktuell vor allem Phosphor-basierte FSM eingesetzt. Phosphor unterliegt jedoch einer gravierenden Verknappung und wird v. a. als Dünger eingesetzt. Um Phosphor im Flammschutzbereich einzusparen, wird die Anwendung synergistisch wirkender Mehrkomponentensysteme, wie z. B. Phosphor-Stickstoff (P-N) Verbindungen als vielversprechend betrachtet. Dabei wird zumeist die Kombination von Phosphorsäure und einem basischen Reaktionspartner genutzt. Einen alternativen Ansatz stellen FSM auf Basis nachwachsender Rohstoffe dar. Als Basis dienen hierbei pflanzliche Neben- oder Abfallprodukte.

Ziel des Projektes war die Entwicklung schwerentflammbarer MDF durch eine möglichst effektive Kombination aus konventionellen P-N-haltigen FSM und FSM auf Basis nachwachsender Rohstoffe.

### INITIAL SITUATION AND OBJECTIVE

At less than 3 % in Europe, the share of flame-retardant MDF is low in comparison with the total production volume. Recently, however, there has been a trend towards further growth in some European countries. In sensitive fire protection areas (public areas, high traffic volume, escape routes), there is a requirement for fire-retardant floor coverings, furniture, windows or doors, among other things.

Fire-retardants (FR) can make an important contribution towards reducing the risk of fire. Currently, mainly phosphorus-based FR are applied to wood and wood-based materials. Phosphorus, however, is subject to drastic depletion and is mainly used as a fertiliser. In order to save phosphorus in the field of fire retardancy, the application of synergistically acting multi-component systems, such as phosphorus/nitrogen (P-N) compounds, is deemed promising. Thereby, mostly the combination of phosphoric acid and a basic reaction partner is used. An alternative approach is seen in FR based on regenerative resources, e.g., organic by-products or organic waste.

The aim of the project was to develop flame-retardant MDF by using a most effective combination of conventional P/N-containing FR and FR based on regenerative resource materials.

		APP	APP- MF	MPP	GP25	GP50	RP	WSPC	LSPC	MPP/ LSPC (2:1)	MPP/ LSPC (4:1)
<b>P-N- Gehalt content [%]</b>	<b>FSM</b>	45,3	47,0	19,3	27,6	47,0	38,7	40,6	37,3	23,5	20,6
	<b>FS + FSM</b>	1,8	2,3	4,6	5,5	5,5	4,3	2,4	3,3	4,0	3,6
<b>P/N [-]</b>	<b>FSM</b>	1,8	1,6	0,7	1,5	0,6	1,7	0,5	0,4	0,6	0,6
	<b>FS + FSM</b>	1,0	0,8	0,5	1,8	1,8	0,6	0,1	0,2	0,4	0,5

Tab. 1: Gehalt an Phosphor und Stickstoff in FSM sowie in mit 10 % FSM behandeltem Faserstoff (FS)

Tab. 1: Content of phosphorus and nitrogen in FR as well as in the fibre material (FS) treated with 10 % FR

## VORGEHENSWEISE

Die untersuchten FSM waren Ammoniumpolyphosphat ohne (APP) und mit Melamin (APP-MF), Melaminpolyphosphat (MPP), Guanidinphosphat (GP) sowie die am IHD entwickelten Stärkephosphatcarbamate (WSPC, LSPC). Diese enthalten zusätzlich zum chemisch an das Stärkemolekül gebundenen, flammhemmend wirkenden Substituenten freies Phosphat und freien Harnstoff. Zudem kam roter Phosphor (RP) als „klassisches“ anorganisches P-FSM zum Einsatz. Tab. 1 liefert einen Überblick über das Verhältnis und den Anteil von P und N in den FSM sowie im mit 10 % FSM versetzten Faserstoff.

Im Laborrefiner hergestellte Fasern wurden im Blender mit unterschiedlichen Klebstoffen (MUF, PF und MDI) und den unterschiedlichen FSM-Typen sowie -Anteilen gemischt. Aus diesen Faserstoffen gefertigte MDF wurden mechanisch-physikalischen sowie brandschutzrelevanten Prüfungen unterzogen. Für

## APPROACH

The FR investigated were ammonium polyphosphate without (APP) and with melamine (APP-MF), melamine polyphosphate (MPP), guanidine phosphate (GP) as well as the starch phosphate carbamates (WSPC, LSPC) developed at the IHD. Latter contain free phosphate and free urea in addition to the flame-retardant substituent chemically bound to the starch molecule. Moreover, red phosphorus (RP) as “classical” inorganic P-FR came to be used. Tab. 1 provides an overview of the ratios and the shares of P and N in the FR as well as in the fibre material mixed with 10 % FR.

The fibres prepared in the laboratory refiner were mixed in a blender (dry-blending) with various glues (MUF, PF and MDI) and the different types and proportions of FR. MDF made from these fibre materials were subjected to mechanical-physical as well as fire-resistance tests, the latter being

letztere wurde das Cone-Kalorimeter genutzt. Neben den Eigenschaftsprüfungen an den MDF wurden die Faserstoffe zum einen chemisch analysiert. So zeigt Tab. 1, wie sich der P-N-Wirkstoffkomplex in den behandelten Fasern darstellt. Zum anderen erfolgten thermische Untersuchungen mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA).

Basierend auf den Ergebnissen der Blender-Beleimung erfolgte die Auswahl von FSM für die Nutzung bei der industrieüblichen Blowline-Beleimung. Neben der Blowline wurden noch drei weitere Applikationsmöglichkeiten für FSM während des Zerfaserungsprozesses untersucht. In der abschließenden Versuchsreihe wurden aus einer Kombination von MPP und LSPC in Verbindung mit eMDI MDF-Proben für die Durchführung eines SBI-Tests hergestellt.

## ERGEBNISSE

Mittels TGA wurden signifikante Unterschiede im thermischen Zersetzungsverhalten der mit FSM behandelten Fasern im Vergleich zum unbehandelten Faserstoff festgestellt. Korrelationsanalysen zeigten zudem einen starken Zusammenhang zwischen den durch Cone-Kalorimetrie und TGA ermittelten thermischen und kalorischen Eigenschaften der untersuchten Werkstoffproben. Damit besteht perspektivisch die Möglichkeit, bereits in einem frühen Stadium der FSM-Entwicklung mittels TGA, Brandeigenschaften von HWS zu prognostizieren. In Abhängigkeit von den eingesetzten Klebstoffen, FSM-Typen und -Anteilen veränderte sich das Brandverhalten. Da Melamin eine organische N-Verbindung ist, zeigte MUF im Vergleich zu MDI und PF eine verringerte Wärmefreisetzung. Bei den FSM wirkte sich Melamin ebenfalls positiv auf die Brandei-

performed by using the cone calorimeter. Apart from property tests on the MDF, the fibre materials were chemically analysed for one thing. Tab. 1 shows how the P-N agent complex represents itself in the treated fibres. And, for the other, thermal investigations were carried out by means of thermogravimetric analysis (TGA).

Based on these results, the FR were selected for use in industrially common blowline-blending. Apart from the blowline, three more application options for FR were investigated during the defibration process. In the concluding test series, MDF samples were made from a combination of MPP and LSPC in conjunction with eMDI to carry out an SBI test.

## RESULTS

Significant differences in the thermal decomposition behaviour of the fibres treated with FR in comparison with untreated fibre material were determined by means of TGA. Besides, correlation analyses showed a strong interrelation between the thermal and calorific properties of the investigated samples determined by cone calorimetry and TGA. This opens up the possibility to predict the reaction to fire characteristics of wood-based materials at an early stage of FR development already using TGA.

Reaction to fire characteristics change depending on the glues, types and proportions of FR applied. Since melamine is an organic N compound, MUF showed lower heat release compared to MDI and PF. In the FR, melamine also had a positive effect on the reaction to fire properties. Building material class B was reached with 10 % APP-MF and MPP, in combination with MUF and MDI as

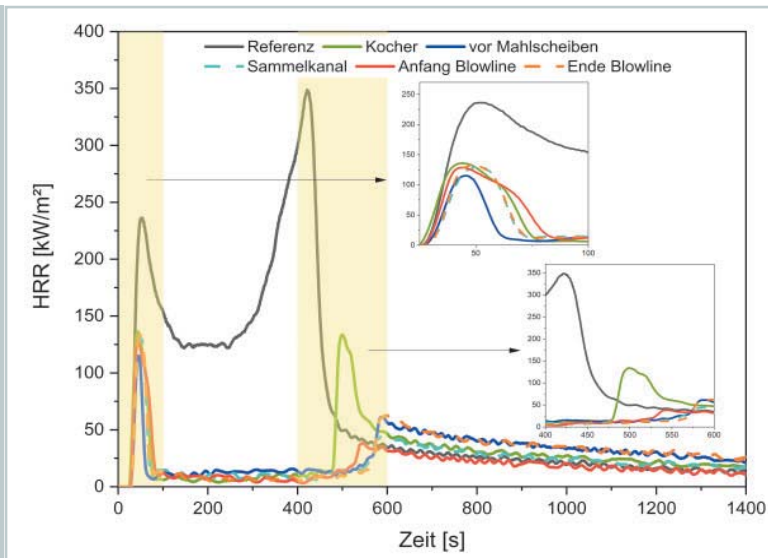


Abb. 1: Wärmefreisetzungsrate von MDF ohne FSM (Referenz) und mit FSM (10 % MPP), die zu verschiedenen Prozesszeitpunkten der MDF-Herstellung appliziert wurden

Fig. 1: Heat release rate from MDF without FR (reference) and treated with FR (10 % MPP), which were applied at different times of processing during MDF manufacture

genschaften aus. Mit 10 % APP-MF und MPP wurde, in Kombination mit MUF und MDI als Klebstoff, die Baustoffklasse B erreicht. Bei den anderen FSM war dies erst mit einem FSM-Anteil von 20 % möglich.

Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass die Zugabestelle für FSM während des Zerfaserungsprozesses Einfluss auf die Platteneigenschaften hat. Während die Zugabe auf die Hackschnitzel im Kocher einen geringen flammhemmenden Effekt bewirkte, führte die Zugabe der FSM im Refiner (vor den Mahlscheiben, im Sammelkanal) zu signifikant erniedrigten Wärmefreisetzungsraten, ähnlich wie nach Zugabe in der Blowline (Abb. 1).

Mit der abschließenden SBI-Prüfung zeigte sich, dass sich aus FSM, die bis zu einem Drittel auf nachwachsenden Rohstoffen basieren und einen gegenüber kommerziellen Produkten deutlich geringen P-Anteil aufweisen, schwerentflammbare MDF für den allgemeinen Einsatz im Innenbereich herstellen lassen.

glues. In the other FR, this became possible only at an FR share of 20 %.

Furthermore, it could be shown that the point of adding FR during the defibration process has an influence on the panel properties. While the addition to the chips in the digester had a low flame-retardant effect, the addition of FR in the refiner (before the grinding discs, in the collection duct) led to significantly lower heat release rates, similar to those after FR addition in the blowline (Fig. 1).

The concluding SBI test showed that flame-retardant MDF for general use in interior design can be produced from FR, which is based on up to one third of regenerative resource material and has a significantly lower P content compared to commercial products.