



BIO-BASED LIGNOCELLULOSIC FIRE RETARDANTS

BACKGROUND PAPER

ABSTRACT

Kustannustehokkaiden, skaalautuvien ja biopohjaisten vihreiden paloa hidastavien kemikaalien ja formulaatioiden tutkimus ja kehittäminen on välttämätöntä, kun otetaan huomioon maailmanlaajuisten kemikaalien toimitusketjujen rajoitteet ja lisääntyvä tietoisuus kiertotaloudesta. Tämä taustapaperi tarjoaa yhteenvedon taustasta, lähestymistavoista, patenteista ja biopohjaisiin lignoselluloosapalonsuojaaineisiin perustuvista teollisuustuotteista.

Subramanian Ramjee,
Sritama Mukherjee, Juha
Lipponen, Anti Rohumaa,
Tapio Tirri, and Lasse
Pulkkinen



Sisällys

Alkusanat.....	1
Taustaa.....	1
Teknologia 1: Modifioitu MCC- ja ligniinipohjainen komposiitti palonestopinnoitteeksi	2
Teknologia 2: Filminmuodostuskemikaalit	4
Teknologia 3: Bio-polyolit	5
Patentit	6
Biopohjaisia palonestoaineita teollisuudessa.....	7
Palonestotutkimushankkeet (Suomi/EU):	8
Kirjallisuutta	9

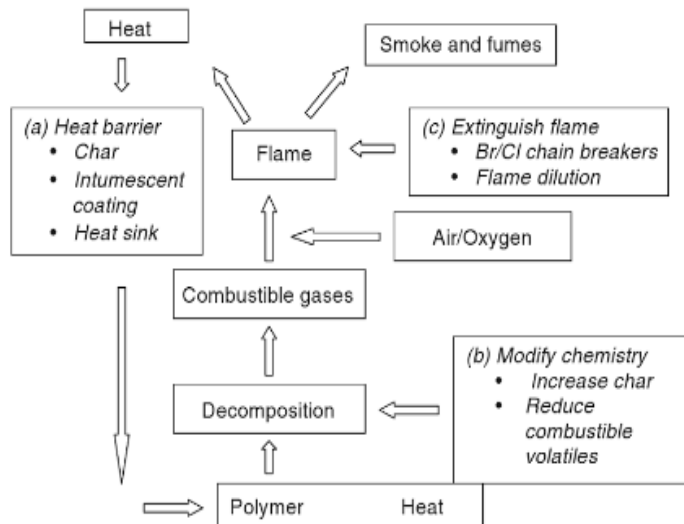
Alkusanat

Palonestoaineet vähentävät luonnostaan syttyvien puumateriaalien aiheuttamaa tulipalon vaaraa, mikä tekee rakennuksista turvallisempia. Kemikaalien toimitusketjun ja kiertotalouden ratkaisujen haasteet ovat avaintekijöitä biopohjaisten palonestokemikaalien ja puunkäsittelyyn tarkoitettujen formulaatioiden kehittämisessä. Tämä taustapaperi antaa tilannekuvan lupaavimmasta lähestymistavoista tehokkaiden, toimivien, skaalautuvien ja ympäristöystävällisten palonestoratkaisujen kehittämiseksi käyttämällä puun raaka-aineita. Lisäksi tässä katsauksessa käsitellään patenteja, teollisuustuotteita ja kansainvälisiä tutkimushankkeita, jotka koskevat paloa hidastavia kemikaaleja ja lignoselluloosakemikaaleja käyttäviä formulaatioita.

Taustaa

Syttyvyyttä pidetään usein puutuotteiden merkittävänä haittapuolena, ja siksi puumateriaalien käyttö rakentamisessa on tiukasti säänneltyä EU-määräysten mukaisesti. Puun palaminen on sarja fysikaalisia ja kemiallisia prosesseja. Lignoselluloosamateriaalit eivät pala suoraan, vaan ensin hajoavat (pyrolysoituvat) ja syttyvät sopivissa olosuhteissa ja hajoavat hiileksi ja kaasuiksi.

Lignoselluloosamateriaaleissa on olemassa useita palonestomekanismeja, jotka voivat tapahtua palamisreaktiosyklin eri vaiheissa ja joilla pyritään muuttamaan pyrolyysi suotuisaan suuntaan biohiilen, lämpösulun ja nielujen syntymiseksi, vapauttaen hiilidioksidia (Kuva 1).

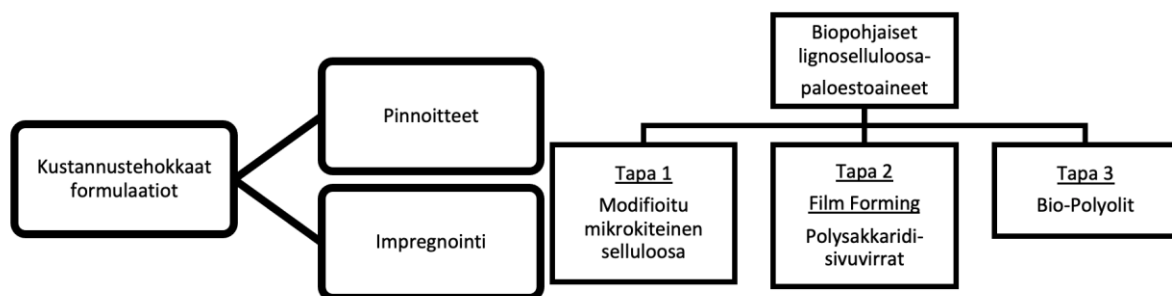


Kuva 1. Paloa hidastavat mekanismit ja niiden rooli palamistapahtumassa ¹

Hankkeessa ehdotetaan alla (esitettyjä) lähestymistapoja kuusipuualustan palonestokyvyn aikaansaamiseksi.

Laajuus:

Fokus:



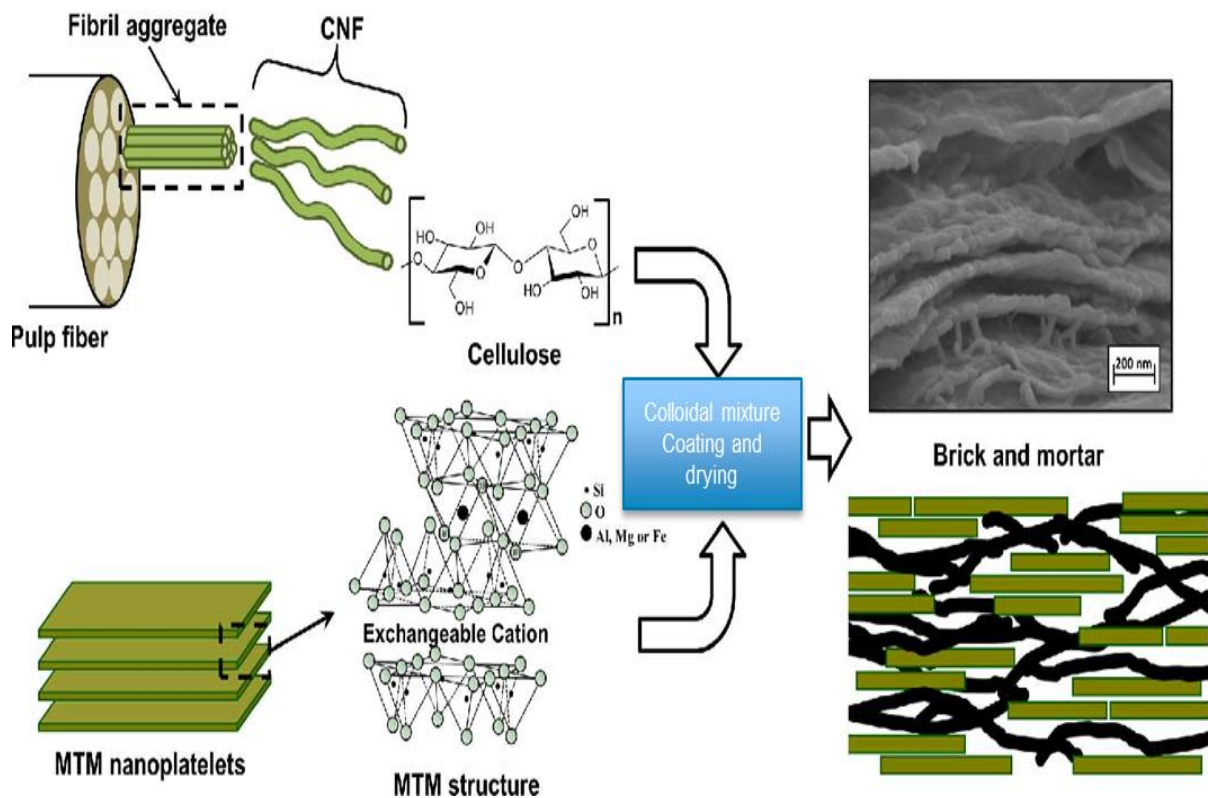
Kuva 2. Projektin laajuus ja focus.

Taustatilanne ja tämänhetkinen teknologian kehitys hankkeessa puun palosuojauksessa on kuvattu alla.

Teknologia 1: Modifioitu MCC- ja ligniinipohjainen komposiitti palonestopinnoitteeksi

Selluloosapohjaisia ympäristöystävällisiä palonestopinnoitteita voidaan valmistaa syttyville alustoille, kuten puulle, jotka toimivat passiivisina esteinä pinnalla. Eräs selluloosapohjaisten pinnoitteiden haittapuoli on kuitenkin niiden huono palonkestävyys alhaisesta lämpöstabiilisuudesta ja puhtaiden selluloosamateriaalien syttyvyydestä. Hyvien paloa hidastavien ominaisuuksien kehittäminen on erittäin tärkeää näille biopohjaisille komposiiteille. Paloa hidastavia lisäaineita ja epäorgaanisia alkuaineita, erityisesti savimineraaleja, käytetään usein yhdessä mikrokiteisen selluloosan (MCC)

kanssa palonestokyvyn saavuttamiseksi selluloosapohjaisissa pinnoitteissa. Tätä rakennetta kutsutaan usein "nanotiiliseinäksi", koska polymeeri toimii laastina, joka pitää yhdessä kohdistettuja savilevyjä. Korkean savipitoisuuden omaavat pinnoitteet toimivat pääasiassa kondensoituneessa faasissa paisuvana lämpösulkuna (intumescent). Suojamekanismi tiivistyneen vaiheen aikana viittaa hiiltyneen kerroksen muodostumiseen savihiukkasia sisältäviin komposiitteihin palon aikana. Eristävä hiilisulku estää hajoamistuotteiden massan siirtymisen palavalle polymeeripinnalle. Tämä puolestaan rajoittaisi edelleen altistumista lämmölle ja hapelle ja estäisi palamisprosessia. (Nano)savella voidaan päästä erinomaiseen palonestokyvyn polymeerimatriiseissa parantamalla lämmön vapautumisnopeutta, syttymisaikaa ja palonkasvuindeksiä.

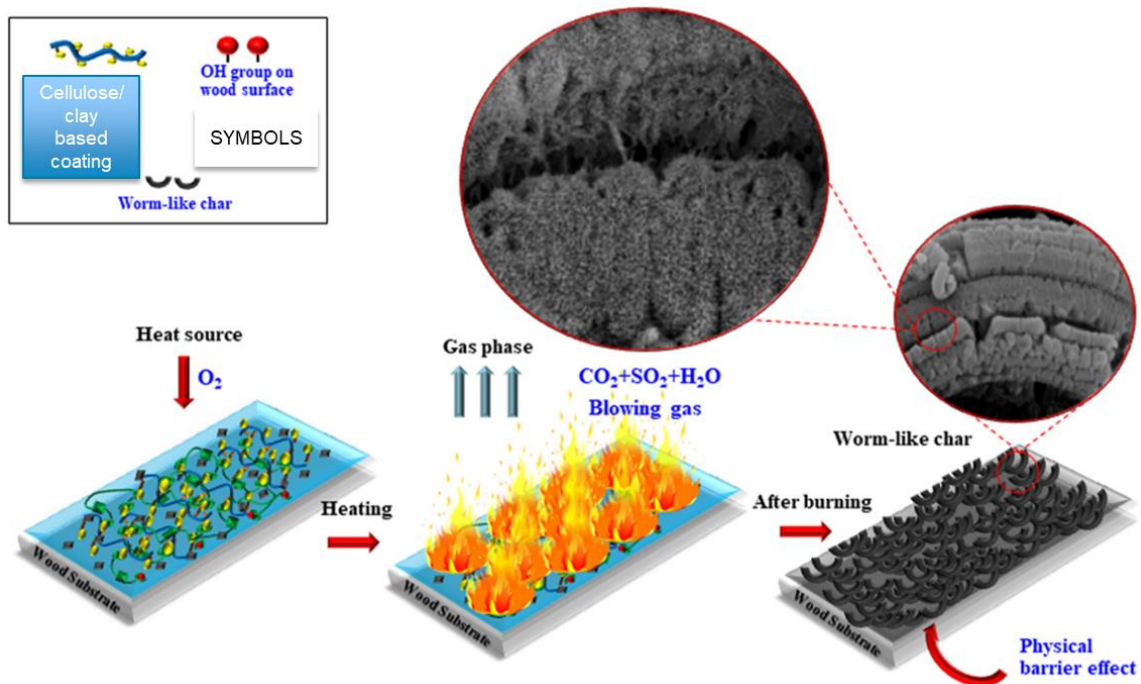


Kuva 3. Kaaviokuva CNF/MTM -komposiitista ja lopullisesta Nano -tiili- ja -laasti -rakenteesta²

Pienten molekyylien tapauksessa tutkijat tyypillisesti lisäävät suuria fosforipitoisuuksia (tyypillisesti fosfoniinihapporyhmien muodossa) selluloosan vapaisiin hydroksyyliiryhmiin teksteileissä. Tällä tavoin käsitellyillä kankailla on hyvät paloesto-ominaisuudet. Esimerkiksi puuvillaan kiinnitetyn biologisesti johdetun fytiinihapon on osoitettu vähentävän puuvillan HRR-arvoa lähes 95%, samalla kun se parantaa pesukestävyyttä, kaikki alle 20%:n painonlisäyksellä³

Viime vuosina ligniini on saanut suurta huomiota biopohjaisena intumesoivana (intumescent) palonestoaineena, johtuen sen suuresta hiilipitoisuudesta (noin 35–40%) palotapahtumassa. Intumesoiva palonestoaine muodostaa kuumennettaessa paisuvan vaahtomaisen kerroksen, joka

suojelee sen alla olevaa rakennetta sekä liekeiltä, että toimien lämpöeristeenä. Ligniinin mekanismi tässä perustuu hiiltyneeseen kerrokseen, joka hidastaa lämmön ja massan virtausta kaasun ja kondensoitun faasin välillä⁴.

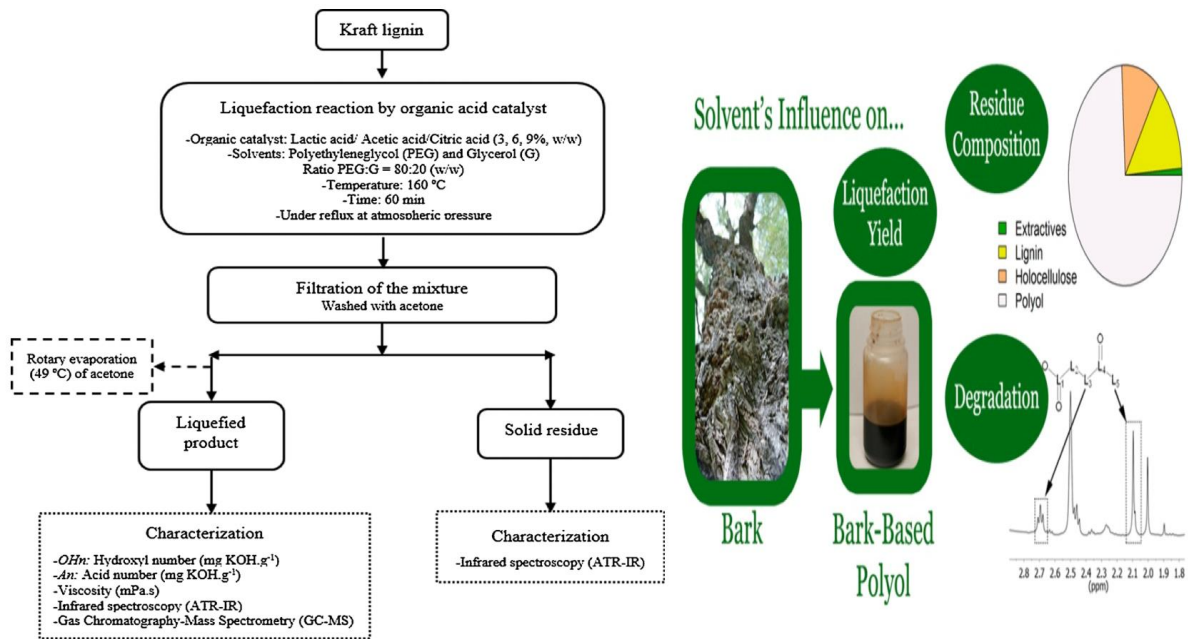


Kuva 4. Ligniini-/ligniiniptoiseen MCC:hen perustuvan palonestoainepinnoitteen palonestoainemekanismi⁵.

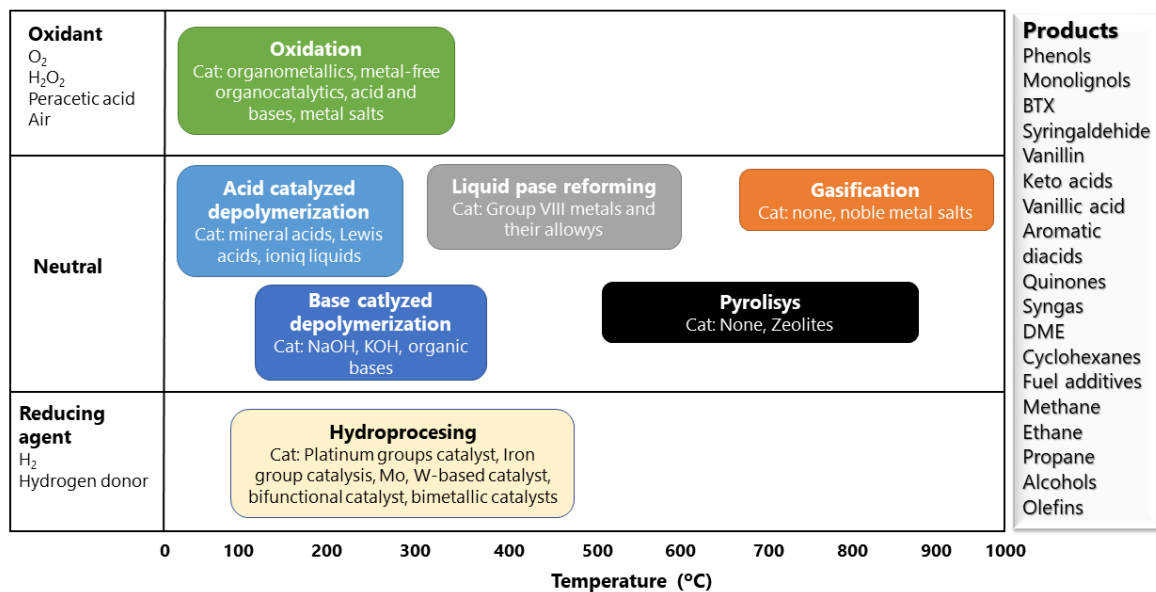
Teknologia 2: Filminmuodostuskemikaalit

Puunkäsittelyyn käytettävät kaupalliset palonestoaineet ja pinnoitteet voivat olla joko filmin muodostavia tai ei-filmiä muodostavia (petsit). Jommankumman käyttö tarjoaa useita etuja kovettumistekniikoihin verrattuna. Edut ovat parempi ulkonäkö, edulliset hinnat ja yksinkertainen hakuprosessi. Toisaalta niillä voi olla huono sään ja homeenkestävyys. Näillä pinnoitteilla on yleensä kolme vaikuttavaa ainetta: hiililähde (esim. polyolit), happolähde (esim. fosforiyhdisteet) ja vaahdonmuodostaja (esim. melamiini)⁶

Oruç Köklükaya⁷ on tutkinut väitöskirjassaan (LbL) selluloosakuitu/fibrillimateriaaleihin perustuvaa palonestotekniikkaa, jossa käytetään kerros kerrokselta (LbL) -pinnoitemenetelmää. LbL-kalvonmuodostusmenetelmä on kuvattu ohessa (Kuva 5). Tulokset osoittavat, että LbL:n modifioitu selluloosapinta koostuu polyelektrolyyteistä ja/tai nanohiukkasista, ja nanokomposiitit muodostavat ohuita kalvoja millä tahansa pinnalla. On osoitettu, että ne ovat tehokkaita palonestoaineita selluloosallepohjaisille materiaaleille. Yksi väitöskirjan jatkotutkimusehdotuksista on tuottaa sandwich-rakenne, joka koostuu vaahdoista ja aerogeeleistä selluloosa-substraateille.



Kuva 6. Ligniinin ja puun nesteytys polyolien tuottamiseksi ^{8, 9}



Kuva 7. Kemialliset tavat palonestoaineiden kemikaalien tuottamiseksi ligniinistä¹⁰.

Lisäksi puujauhoja ja oksypropyloitua tärkkelystä voidaan myös nesteyttää happokatalysoiduilla reaktioilla polyolien muodostamiseksi. Tässä prosessissa tuotetut polyolit sisältävät monomeerisiä ja oligomeerisiä polyoleja ja polyoleja¹¹. Muita kemiallisia tapoja palonestoaineiden tuottamiseksi ligniinistä on kuvattu ohessa ^{10, 11, 12}.






Patentit

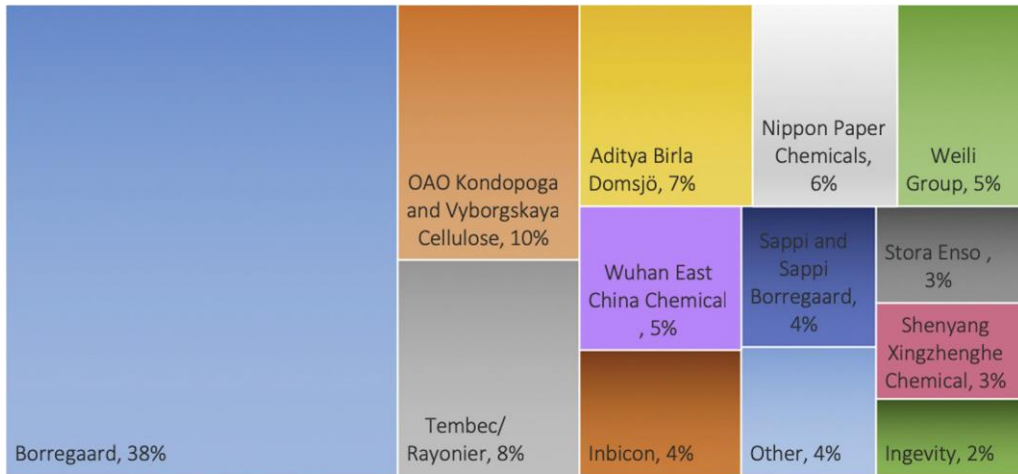
Euroopan patenttietokannassa tehdyssä puubiomassapohjaisia palonestoaineita koskevassa haussa löytyi yhteensä 234 patenttia. Tietokannassa tutkitut paloestomateriaaleihin sisältyy:

biomassapohjaiset polyolit, geelit, liuennet selluloosa- ja selluloosakomposiitit, palonestoaineet hartsit, ioniset nestemäiset palonestoaineet ja modifioinnit paloneston parantamiseksi.

Biopohjaisia palonestoaineita teollisuudessa

Taulukko 1. Luettelo polyolien, biopohjaisten palonestoaineiden ja vaahdotettujen tuotteiden kaupallisista tuottajista

	Biesterfeld työskentelee muovien, kumin ja erikoiskemikaalien parissa. Työskentelee Bio-polyolien tuotannossa useisiin sovelluksiin.
	Biopohjaisten polyolien tuotanto, jota voidaan käyttää erilaisissa sovelluksissa, mukaan lukien polyuretaanivaahdot ja PIR-vaahdot
	Innovatiivisten ympäristöystävällisten ratkaisujen tarjoaminen yleisen suorituskyvyn parantamiseksi ja polymeeriteollisuuden hiilijalanjäljen pienentämiseksi. Tuotteet: BioPolyolit
	Transparent by Nature: Kehittää fpalosuojaa-aineita puulle (NT DECO) tuotevalikoimalle
	Luonnonpalonestoaineet Puu- ja luonnonkuitutuotteiden ratkaisut. Esiintyy hedelmissä ja vihanneksissa ja löytyy luonnosta niiden alkuainemuodossa.



Kuva 8. Ligniinin tuotanto globaalisti 2017¹³ (Luana Dessbessell, 2020)

Palonestotutkimushankkeet (Suomi/EU):

Hanke (kansallinen / EU)	Koordinaattori	Tiivistelmä
Hefcel / FireCellCoat (Suomi)	VTT	Entsyyttävä fibrilloitu selluloosa
Wood-FLARETCOAT (EU)	Lurederra, Fundcion Para El Desarrollo Tecnológico Y Social (SPAIN)	Nanomagnesiumhydroksidiin, huntiittiin ja hydromagnesiittiin perustuvat pinnoitteet puusovelluksiin
Electronics and Automotive (EU-HASNEH)	Daren Laboratories and Scientific Consultants (Israel)	Bio – lisäaine (modifioitu lignosulfonaatti selluoprosessista) palonestoaineena Biomuoveissa
Kestäviä ratkaisuja biopolymeerien, palonestoaineisiin ja barrier-pakkauksiin (EU-DAFIA)	AIMPLAS, Spain	Kalastusteollisuuden sivutuotteiden ja kiinteän yhdyskuntajätteen muuntaminen biomuoveiksi, palonestoaineiksi ja barrier-tuotteiksi.
Kestävät palonestoaineet kaivostoiminnasta ja kuonojen sulattamisesta (EU- IDEAL)	EIT Raw Materials (connecting Matters)	Palolta suojaava "Air Fresh" - materiaali rakentamiseen kaivoskuonoista
Vesiliukoiset, ympäristöystävälliset palonestoaineet (EU-Burnblock)	Burnblock ApS	Vesiliukoiset, ympäristöystävälliset palonestoaineet (Patentoitu)
Peltometsäjätettä korkean lisäarvon tuotteisiin (EU-REHAP)	Bio Base Europe Pilot Plant, Belgium	Maa- ja metsätalousjätteestä saatavat uudet materiaalit ja se, miten niitä voidaan käyttää kaupallisesti vihreän rakentamisen alalla (mukaan lukien palonestosovellukset)

Kirjallisuutta

- ¹ Hautamäki, S. (2017). Veener modification with fire retardant chemicals. *Master's Thesis, Aalto University*.
- ² Carosio, F. K. (2015). Oriented Clay Nanopaper from Biobased Components - Mechanisms for superior Fire Protection Properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5847-5856.
- ³ Lazar, S. T. (2020). Flame-retardant surface treatments. *Nature Reviews Materials*, 259-275.
- ⁴ Mandlekar, N. C. (2018). An overview on the use of lignin and its derivatives in fire retardant polymer systems. *Lignin - Trends and Applications*, 207-231.
- ⁵ Nontasak, W. T. (2021). Fire-retardant wood coating based on natural rubber bearing methacrylic functionality. *Journal of Polymer Engineering*, 44-53.
- ⁶ Laura Dubrulle, e. (2020). Effect of Fire-Retardant Coatings and Accelerated-Weathering on the Flammability of Wood-Based Materials in Wildland-Urban Interface (WUI) Communities. *NIST, USA, Technical Note 2094* (<https://doi.org/10.6028/NIST.TN.2094>), 22.
- ⁷ Köklükaya, O. (2018). Flame - Retardant Cellulose fiber/fibril based materials via layer-by-layer technique. *Doctoral Thesis, Department of Fibre and Polymer Technology, KTH, Stockholm*, 81.
- ⁸ Silvia Helena Fuentes da Silva, I. E. (2019). Liqefaction of kraft lignin using polyhydric alcohols and organic acids as catalysts for sustainable polyols production. *Industrial Crops & Products*, 687-693.
- ⁹ Jason D Souza, S. Z. (2015). Solvolytic Liquefaction of Bark: Understanding the Role of Polyhydric Alcohols and Organic Solvents on Polyol Characteristics. *Sustainable Chemistry & Engineering*, DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00908.
- ¹⁰ Arce, J. P. (2020). A New Route Towards Lignin Based Polyols: A Highway for Exploitation. *Doctoral Thesis, University of Basque country, Renewable Materials Engineering*, 222.
- ¹¹ Mariko Yoshioka, e. (2013). Synthesis of Biopolyols by Mild Oxypropylation of Liquified Starch and its Application to Polyurethane Rigid Foams. *J. APPL.POLYM.SCI.*, 622 - 630.
- ¹² Hakkarainen, B. Y. (2013). Green Platicizers from Liquified Wood. *Waste Biomass Valor*, DOI 10.1007/s12649-013-9259-2.
- ¹³ Luana Dessbessell, e. (2020). Global lignin supply overview and kraft lignin potential as an alternative for petroleum-based polymers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 109768 (<https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109768>).