

Holz-Beschichtungssysteme auf Basis funktionalisierter Polysaccharide



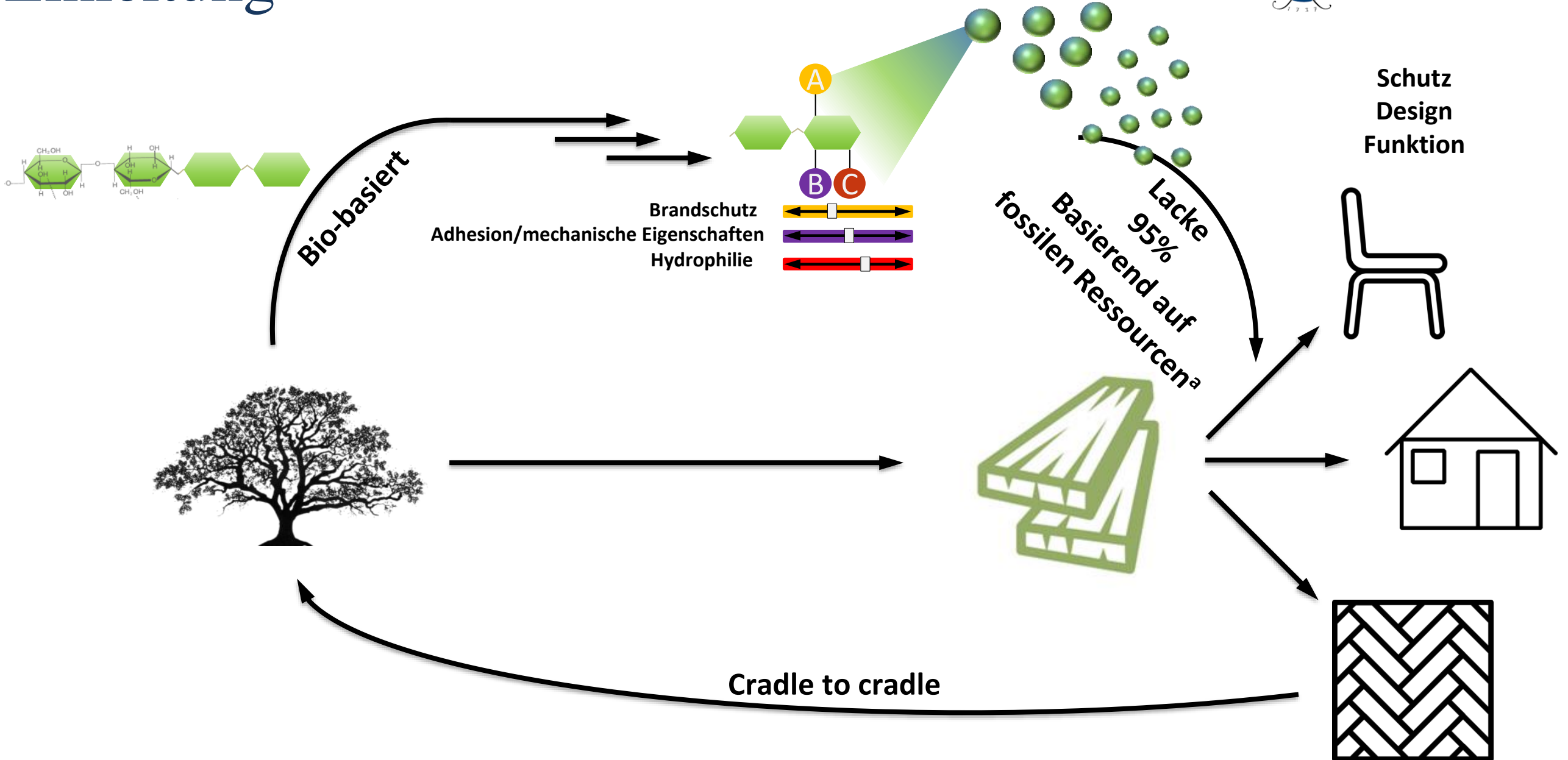
 **BASF**
We create chemistry

 **HOMANIT**



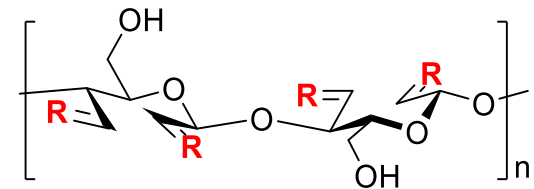
DÖRKEN
COATINGS

Einleitung



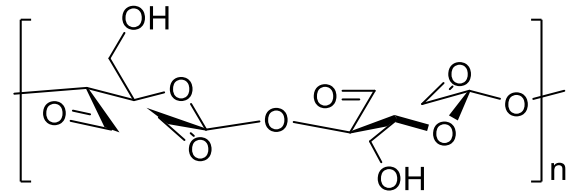
[a] https://www.european-coatings.com/articles/archiv/bio_based-coatings-overview-increasing-activities

Hydrophobe
Eigenschaften der
Beschichtung



R = O or N(CH₂)₁₇CH₃

**Amphilic
Cellulose (AC)**



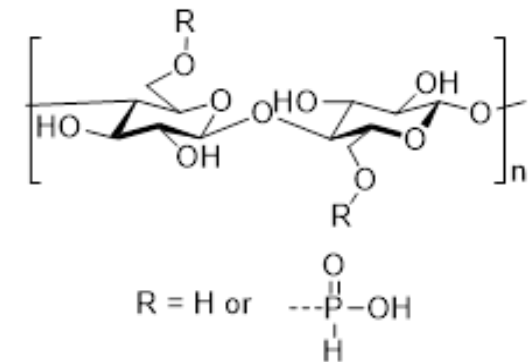
**Dialdehyde
Cellulose
(DAC)**

**Funktionale
biobasierte
Beschichtungen**

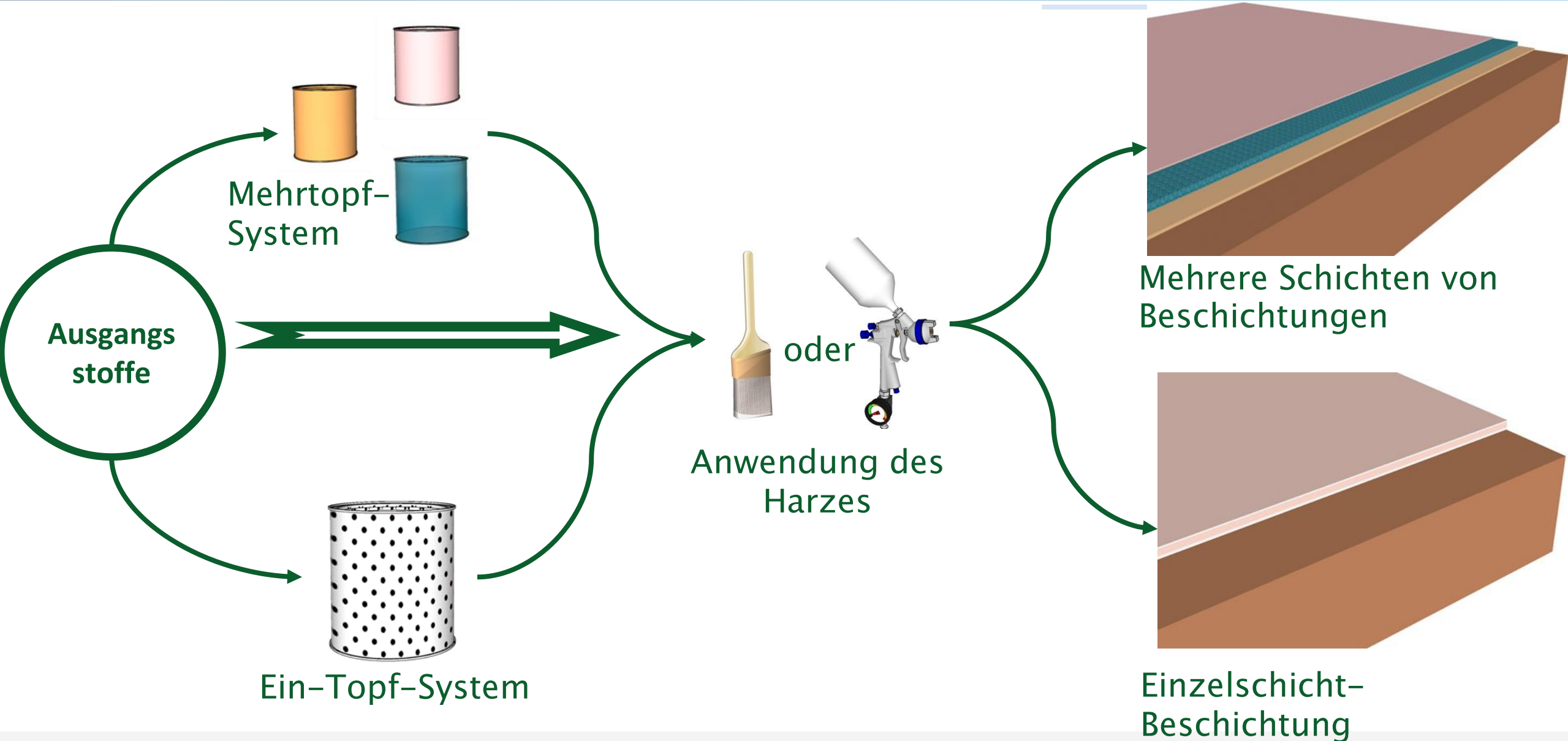
**Phosphorylierte
Cellulose (PC)**

Filmbildende Schicht
für starke **Haftung**
und **Kratzfestigkeit**

Bietet **Brandschutz**
und kann als
Verdickungsmittel
wirken



Funktionalisierte bio-basierte Beschichtungen



Synthese der Komponenten

Funktionale
biobasierte
Beschichtungen

DAC

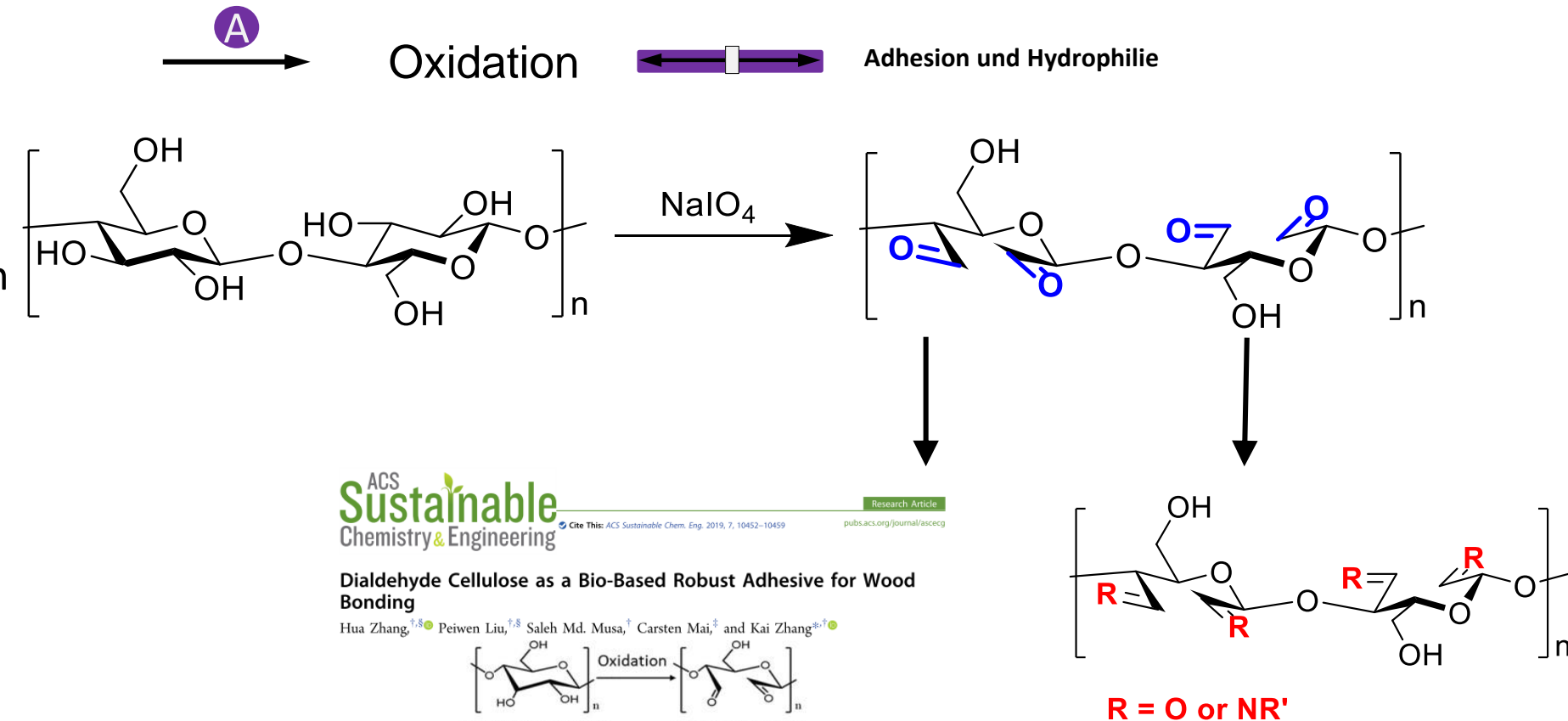
AC

PC

Ausgangsmaterial Cellulose

Periodat-Oxidation

- Wasserlöslichkeit von Cellulose
- Polymere Struktur bleibt erhalten
- Haftung an Holz
- Aldehydgruppen für weitere Funktionalisierung



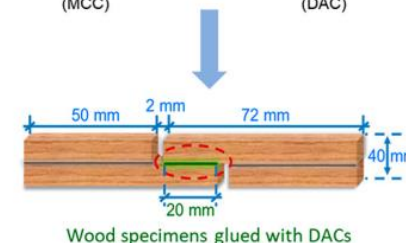
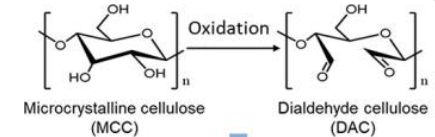
ACS
Sustainable
Chemistry & Engineering

Cite This: ACS Sustainable Chem. Eng. 2019, 7, 10452–10459

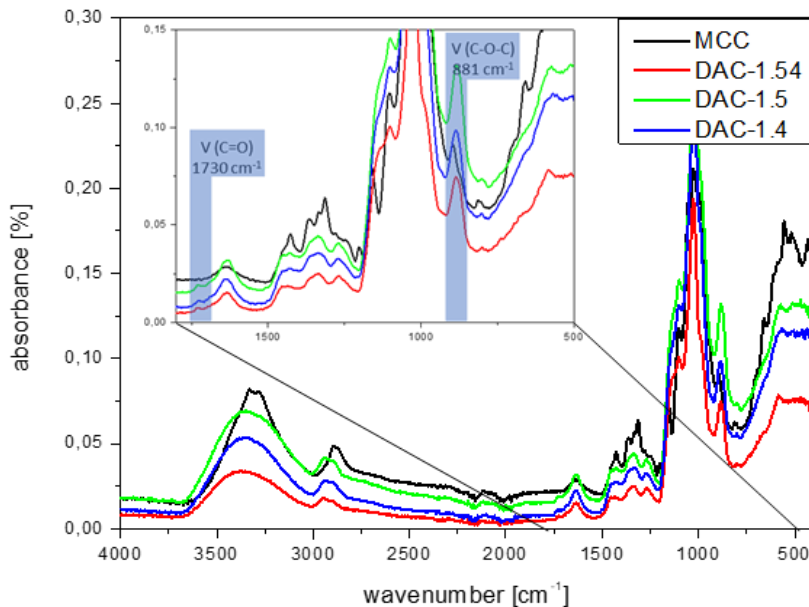
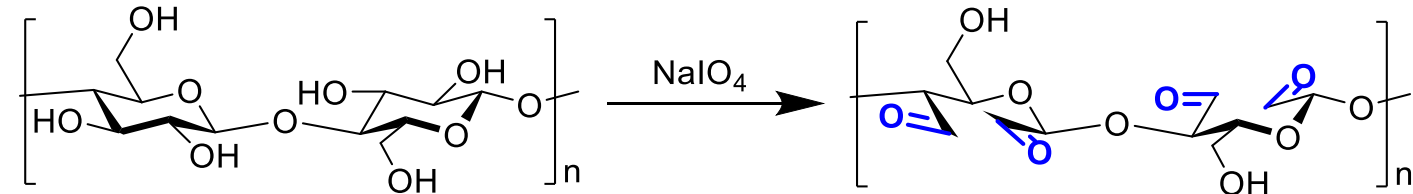
Research Article
pubs.acs.org/journal/ascecg

Dialdehyde Cellulose as a Bio-Based Robust Adhesive for Wood Bonding

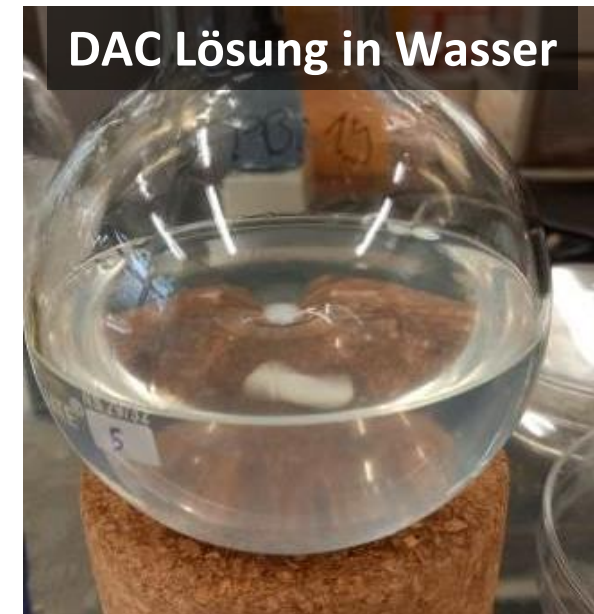
Hua Zhang,^{†,§} Peiwen Liu,^{†,§} Saleh Md. Musa,[†] Carsten Mai,[‡] and Kai Zhang^{*,†}



- Periodat-oxidation von Zellstoff
- Variation des Oxidationsgrades (DO)
 - Zwischen 1,4 und 2,0
- IR zeigt Oxidation
- **Wasserlösliche Cellulose-Derivate**



DAC	DO ^a	Reaction conditions			Yield [mg/g MCC]
		reagents	T [°C]	t [hours]	
DAC-1.54	1.54±0.027	Zellstoff (1 g), NaIO ₄ (1.65 g)	RT	72	802.4
DAC-1.5	1.5±0.005	Zellstoff (1 g), NaIO ₄ (1.65 g)	55	4	734.4
DAC-1.4	1.4±0.017	Zellstoff (1 g), NaIO ₄ (1.65 g)	45	4	539.6
DAC-1,95	1,95±0.003	Zellstoff (36 g), NaIO ₄ (60 g)	55	4	614.3



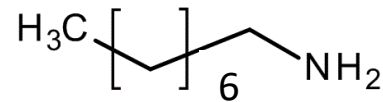
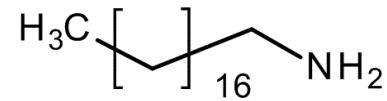
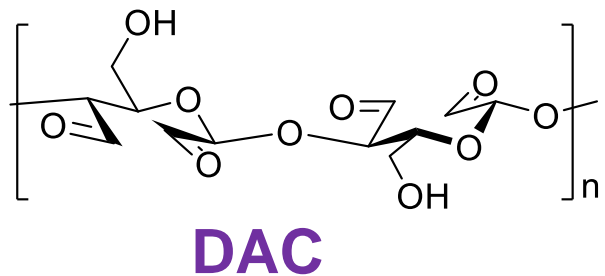
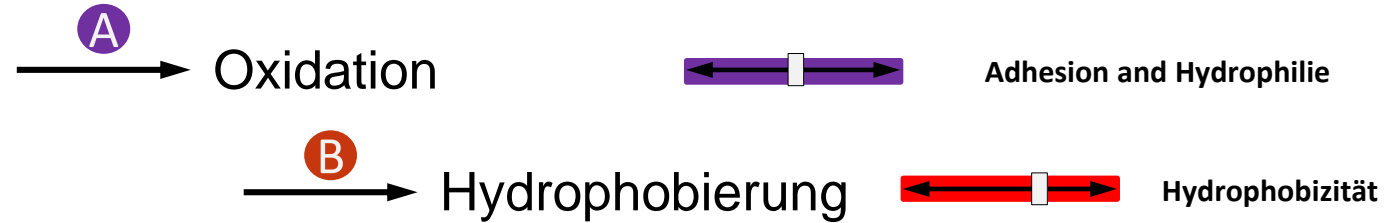
a) Der Oxidationsgrad wurde durch Titration bestimmt. Jedes Titrationsexperiment wurde dreimal wiederholt.

Amphiphile Cellulose

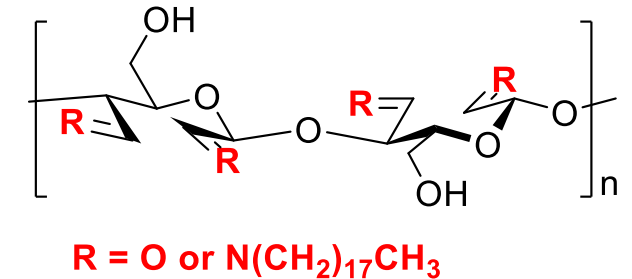
1. Oxidation

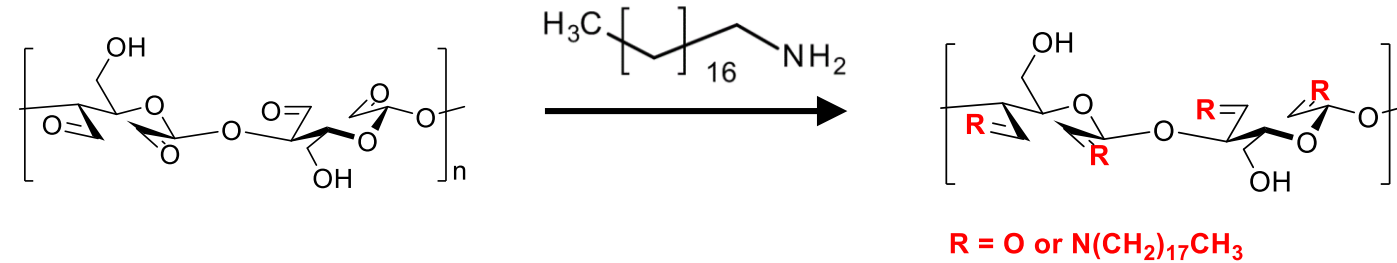
2. Hydrophobierung

- Schiff-Basen-Reaktion
- Hydrophobe Amine
- Aldehyd:Amin-Verhältnis
- Anpassung der Hydrophobizität
- Anpassung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften



Amphiphile Cellulose (AC)





Octadecylamin (ODA):

- Lösungsmittel: H₂O/EtOH, RT, 1 Tag
- Homogene Reaktionsbedingungen
- Niederschlag bildet sich

Reaktion in Wasser Ethanol @ RT

t = 0

t = 15 min

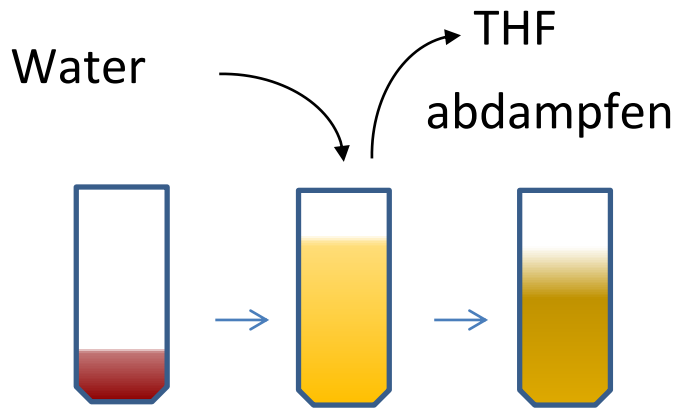
t = 4 h

t = 24 h



Suspensions-Stabilität der AC Suspensionen

- Amphiphile Cellulose (AC) wird in THF gelöst, bevor Wasser hinzugefügt wird.
- Anschließend Verdampfung des THF.
- **Gute Suspensionsstabilität**
- Nach 25 Tagen keine erkennbare Veränderung



THF Lösung

Suspensions Stabilität



0 days



1 day



4 days



6 days



18 days

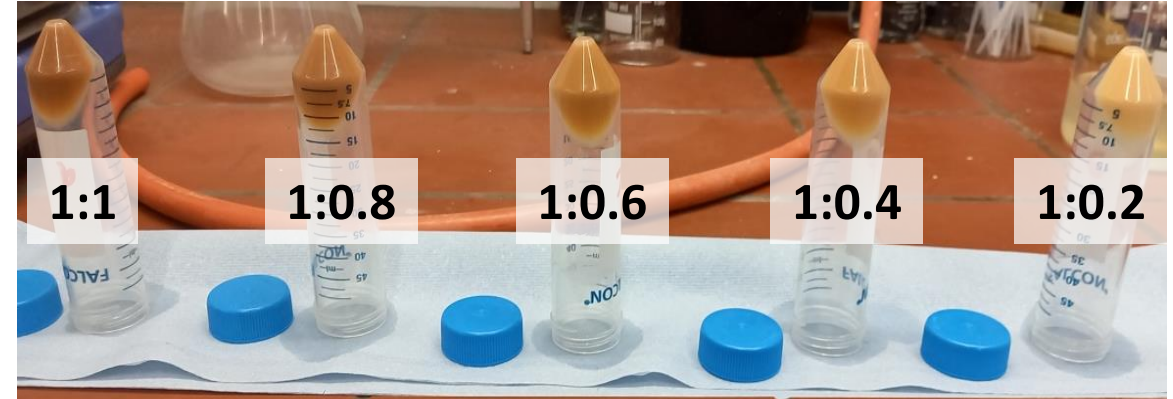


25 days

Partikel Durchmesser = 200 nm

AC-Beschichtung auf Silizium

- Variation der Verhältnisse **Aldehyde** zu hydrophoben **Aminen**
- **Kontaktwinkel** relativ unabhängig von Verhältnis
- Beschichtung mit einem OA-Verhältnis von 0,4 ist am hydrophobsten



Hydrophobizität

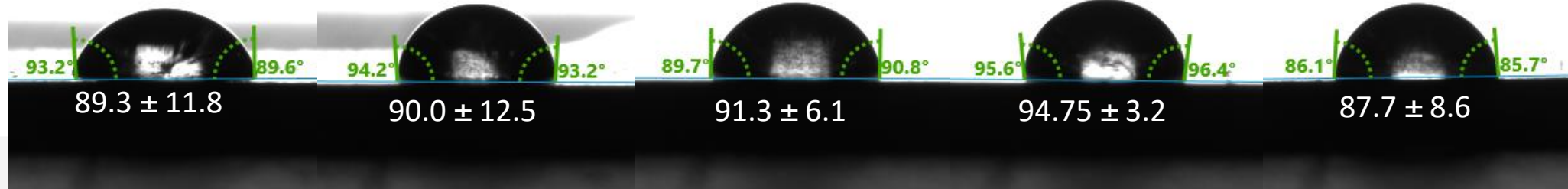
1:1

1:0.8

1:0.6

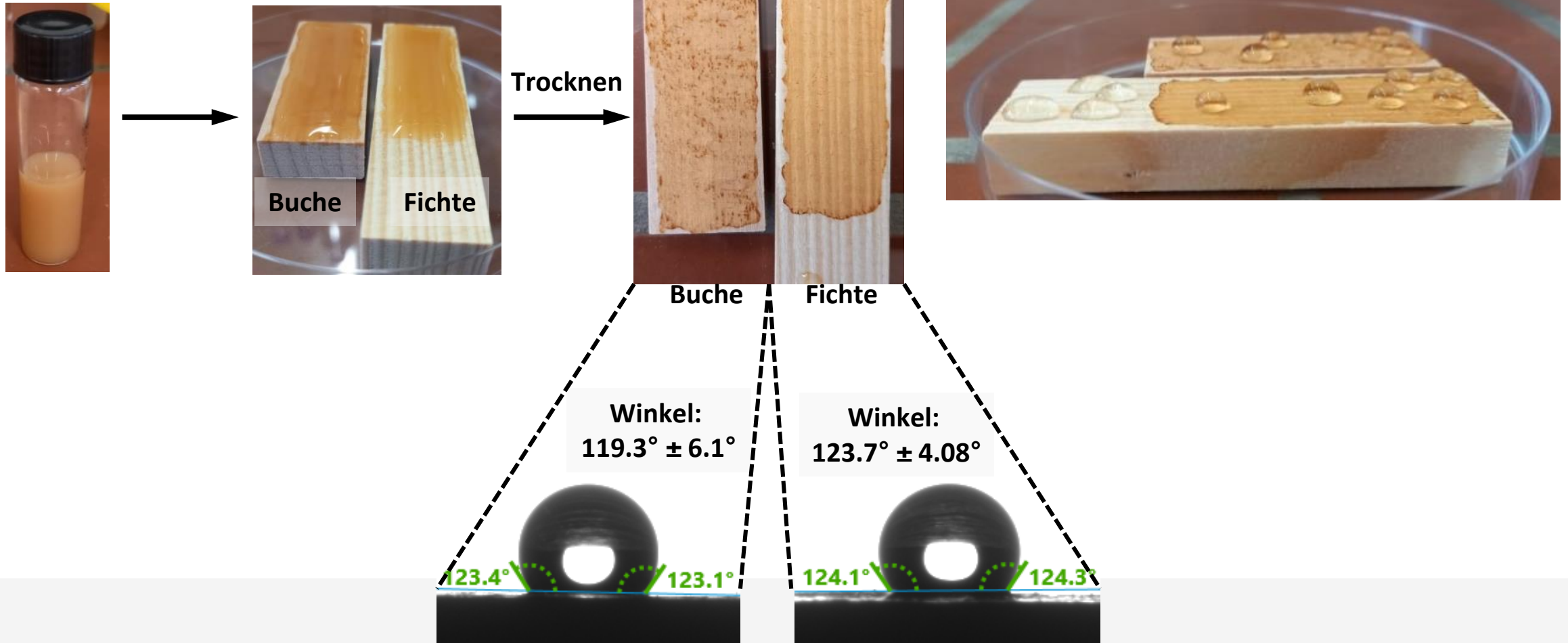
1:0.4

1:0.2



AC-Beschichtung auf Holz

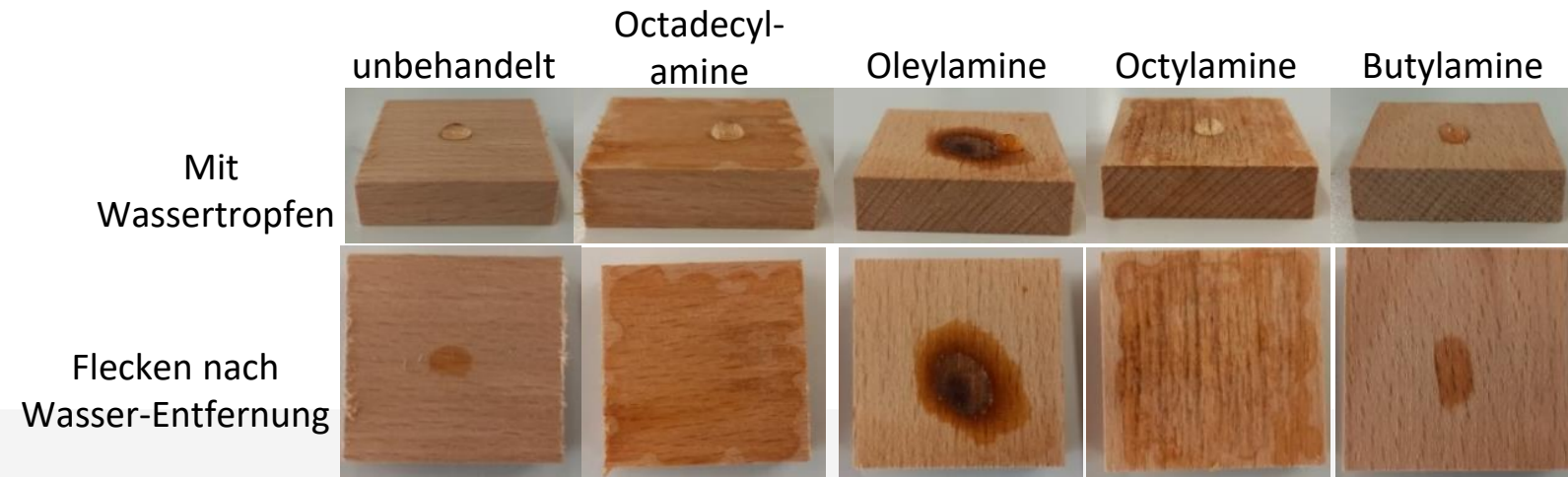
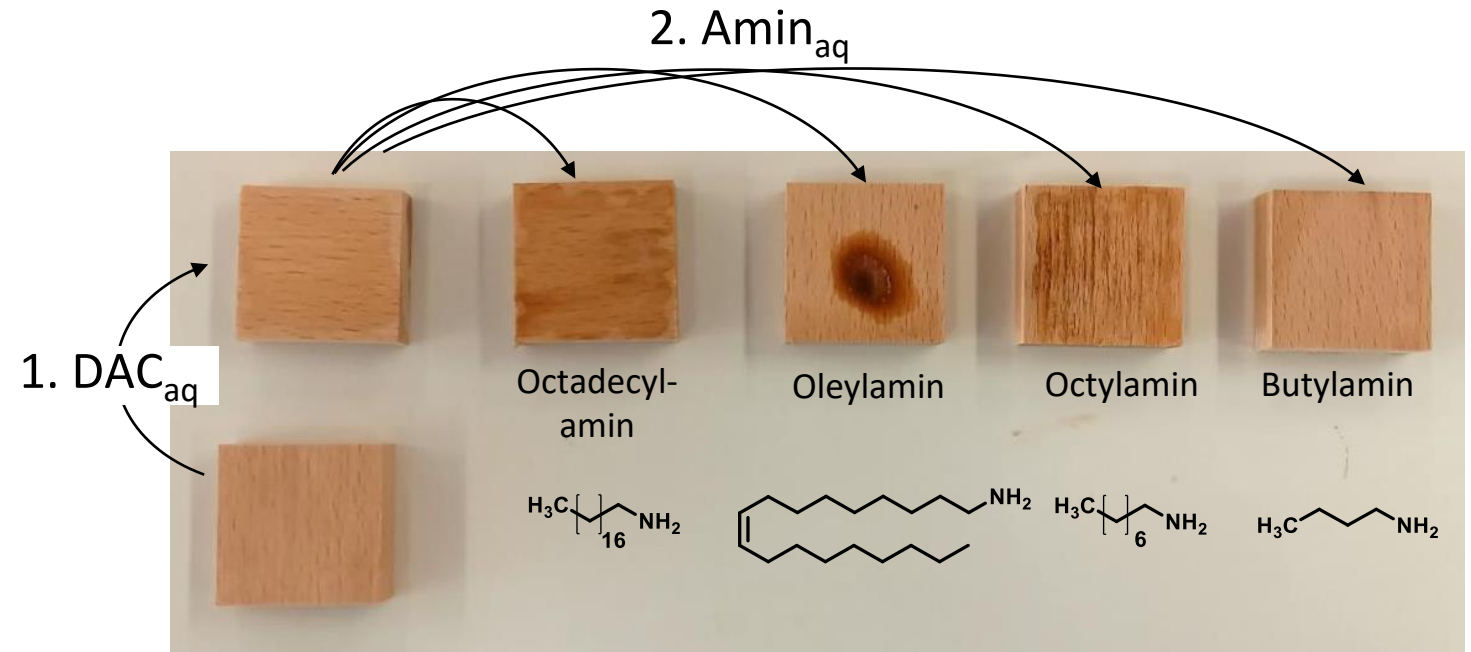
- AC-Suspension auf Holz
- Gleichmäßige Beschichtung wird erzielt
- Die Farbe des Holzes verdunkelt sich
- Kein Eindringen von Wasser



In-situ Bildung hydrophober Beschichtungen

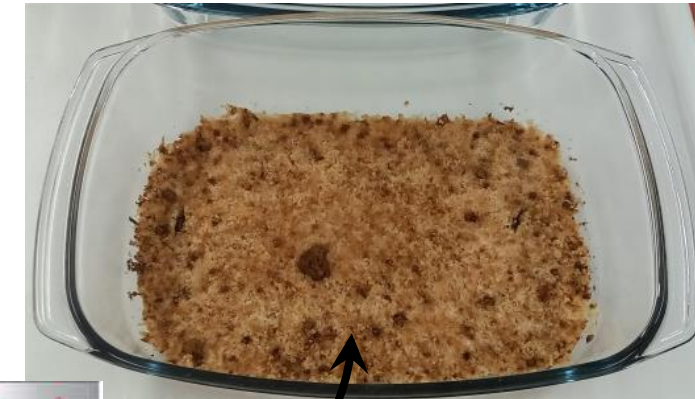
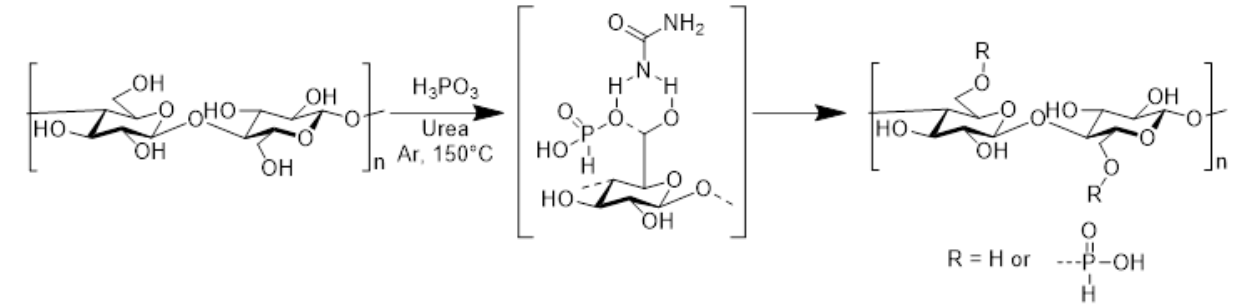
2-Schritt-Ansatz

- 1. DAC-Lösung wird auf Holz aufgetragen
- 2. Amin-Lösung wird aufgebracht
- 3. Waschen der Oberfläche
- Ergebnisse:
- Hydrophobe Oberflächen bilden sich
- Butylamine ist als Seitengruppe nicht ausreichend hydrophob



Phosphorylierte Cellulose

- Phosphorylierung als Flammschutzmittel
- Erzeugen von Phosphitgruppen
- Skalierbare Synthese
- Verschiedene Phosphorylierungsgrade sind möglich
- Synthese erlaubt Variation von Faser bis **vollständiger Löslichkeit**

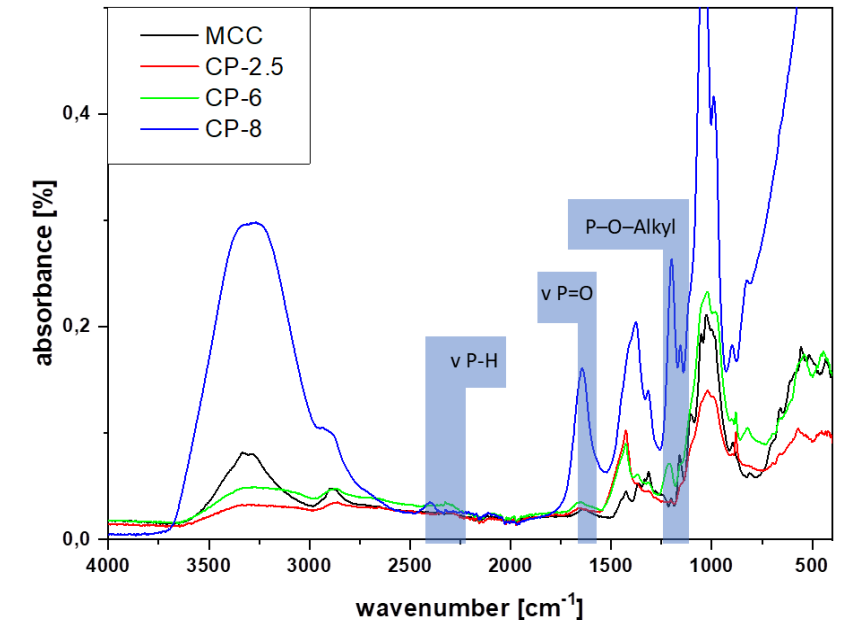
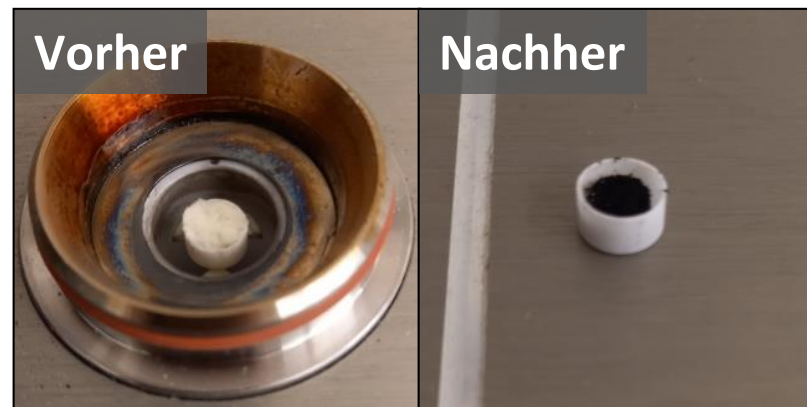
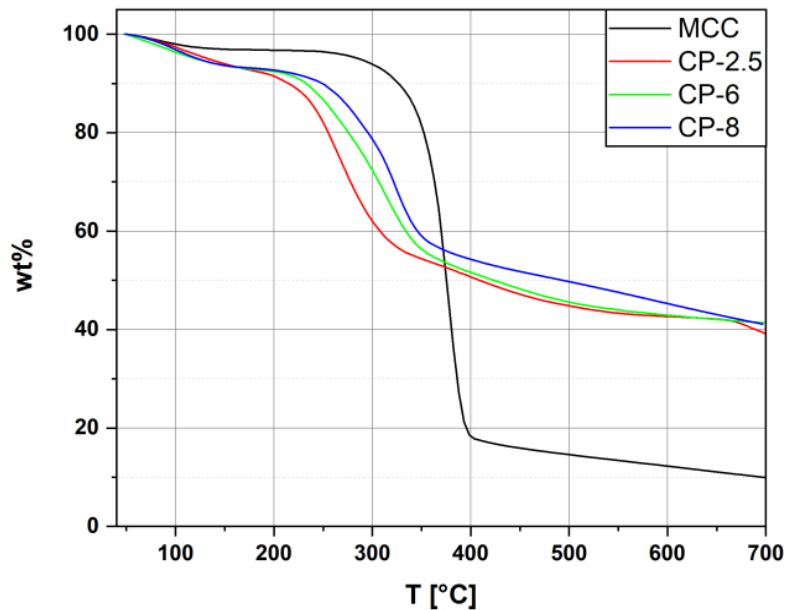


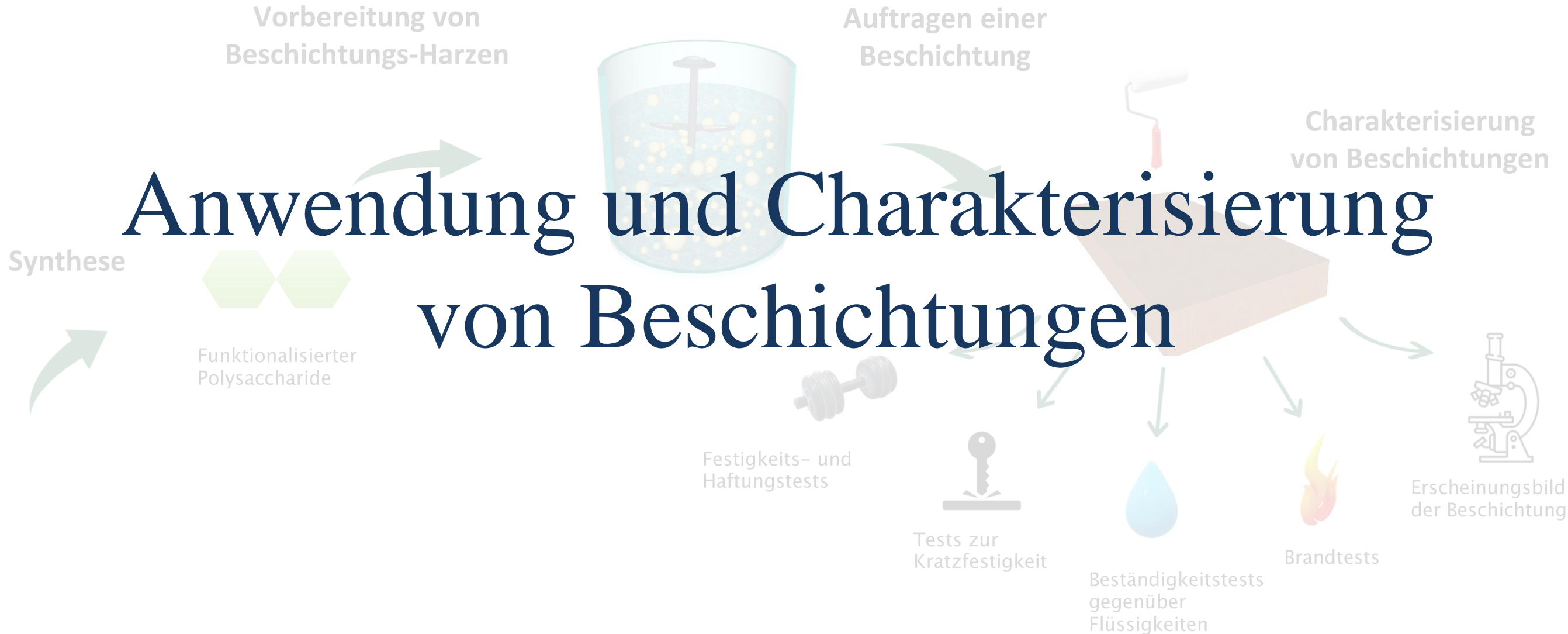
Scalable:
1-100 g

- Variabler Phosphorgehalt
- P-Gehalt > 8% wasserlöslich
- Thermische Zersetzung 40 Gew.-% verbleiben
- Wasserlöslichkeit entscheidend für die Anwendung

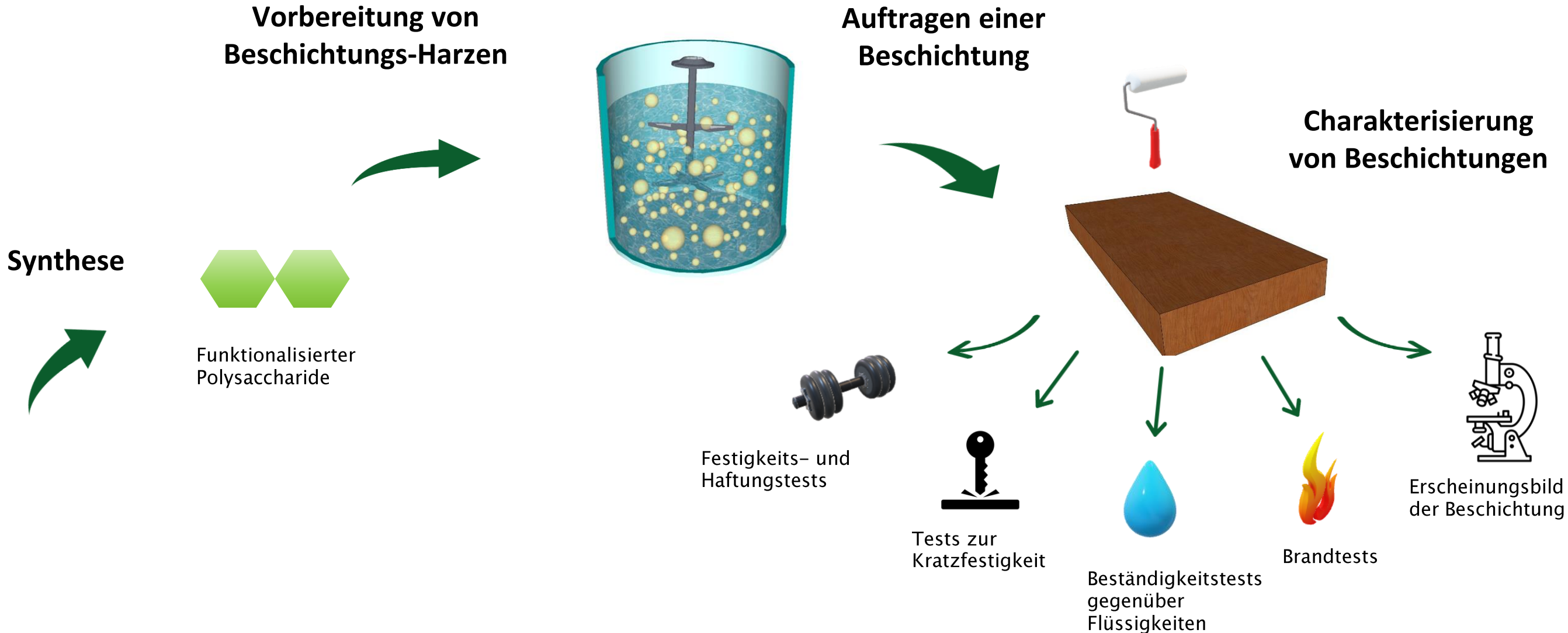
Sample	P%	DF	Rkt. Zeit	Water soluble
			[h]	
CP-2.5	2.56±0.26	0.14	1	✗
CP-6	5.9±0.55	0.37	2	✗
CP-8	8.10	0.54	4	✓
CP-15	15	1	6	✓

Thermogravimetrie

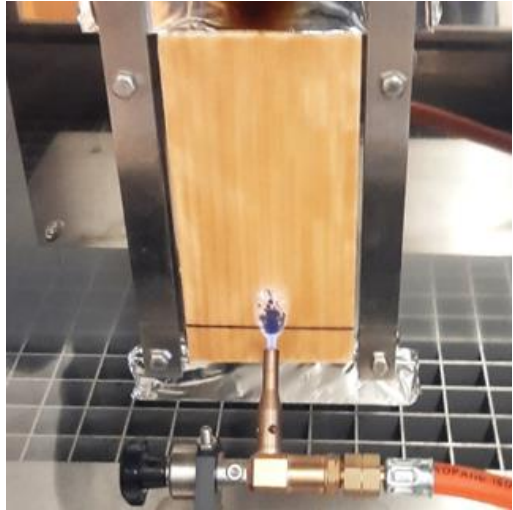




Anwendung und Charakterisierung von Beschichtungen



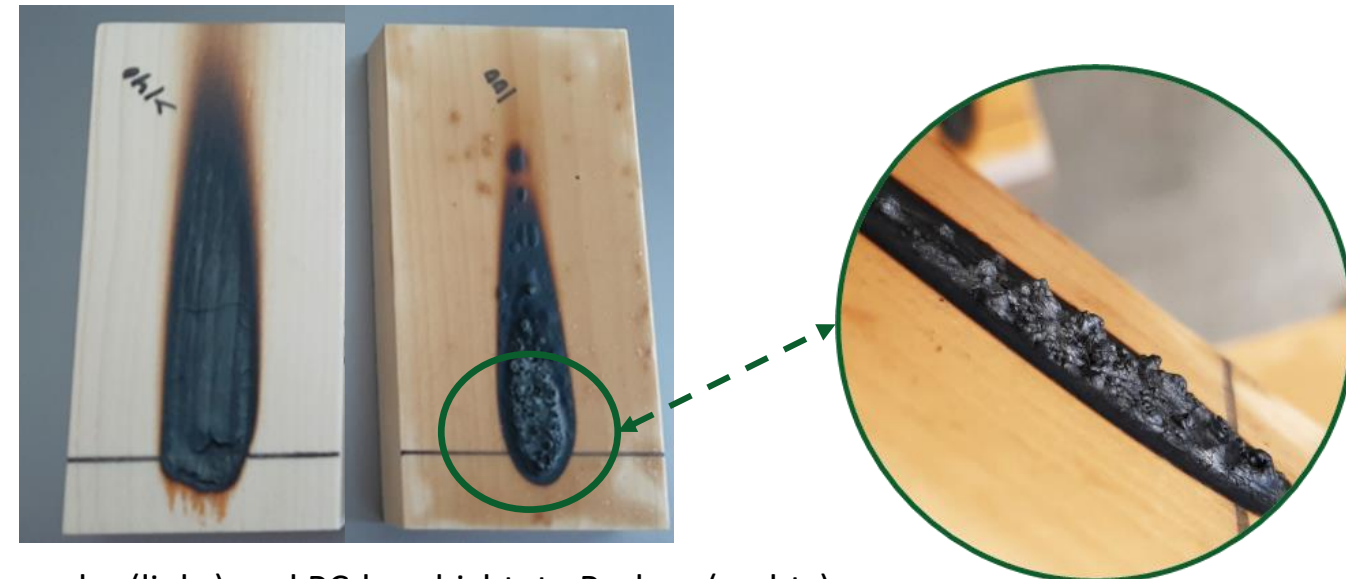
Brandsicherheit der Beschichtungen – Single Flame Test



Single flame test (ISO 11925)

- Die Flamme wurde 120 Sekunden lang angelegt.
- PC-beschichtete Proben zeigten im Vergleich zu den beiden Referenzproben eine deutlich bessere Leistung.
- PC-beschichtete Proben zeigten Verkohlung und schäumen im verbrannten Bereich auf.
- PC-beschichtete Proben entzündeten sich nicht, während dies bei allen Referenzproben der Fall war.

Proben	Verbrannte Fläche (mm)	Zündung (Ja/Nein)
Referenz-Probe	>140	Ja
PC-beschichtete Proben	100	Nein
PC-beschichtete Proben mit Zusatzstoffen	116	Nein

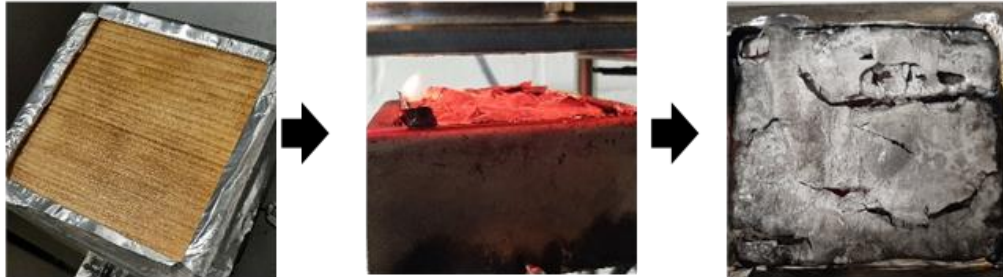


Referenzprobe (links) und PC-beschichtete Proben (rechts)

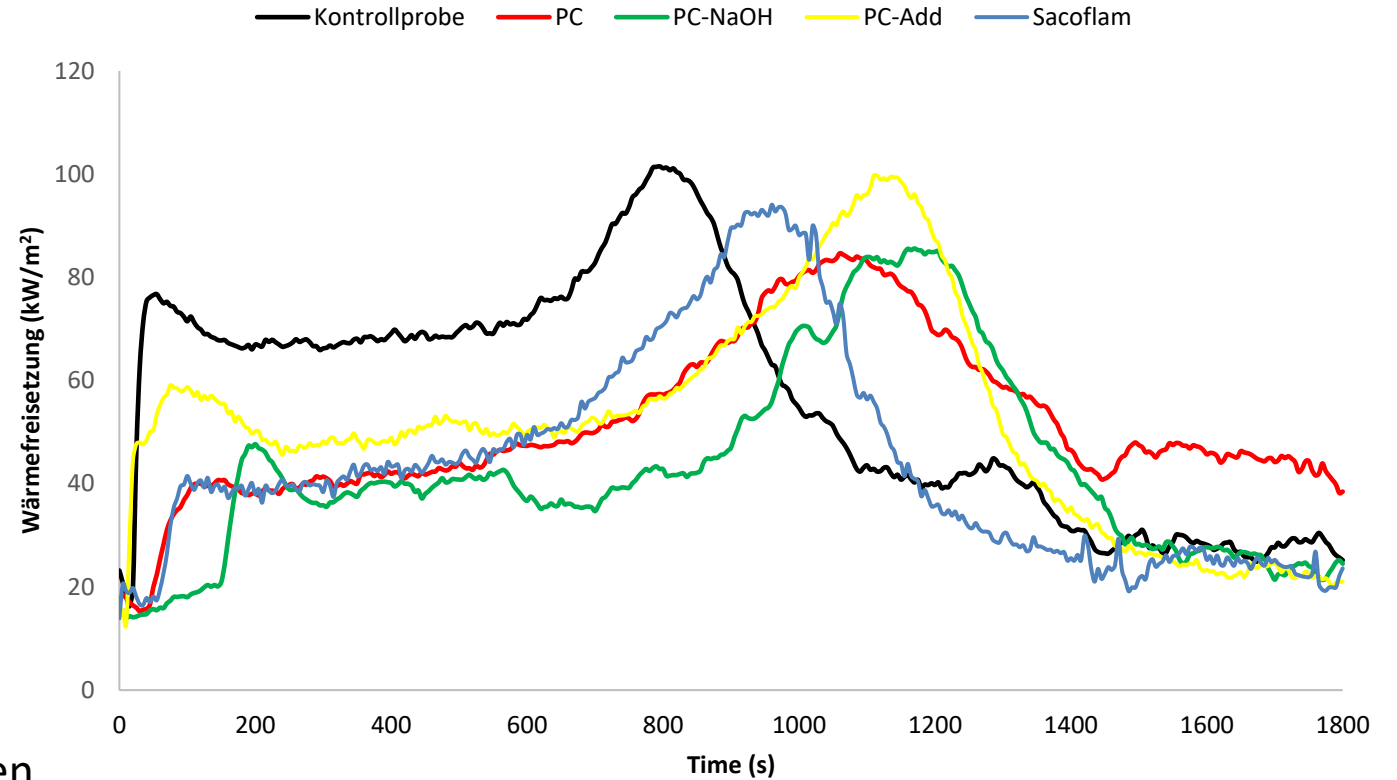
Brandsicherheit der Beschichtungen - Cone Calorimeter Messungen



Kontrollprobe



PC-NaOH-haltige Probe



Erzielte Ergebnisse vom Cone Calorimeter (ISO 5660)

- Die mit phosphorylierter Cellulose (PC) beschichteten Proben weisen im Vergleich zu den Referenzproben eine deutlich höhere Feuerbeständigkeit auf.
- Bei den Beschichtungen wurde ein intumeszierender Effekt beobachtet.
- Das höchste Leistungsniveau wurde bei den mit PC-NaOH beschichteten Proben beobachtet.

Herausforderungen

- Da die Viskosität sehr schnell ansteigt, kann nur eine geringe Menge PC in Wasser gelöst werden.
- PC ist stark hydrophil und wasserempfindlich.
- PC verleiht Holz eine bräunliche Farbe.

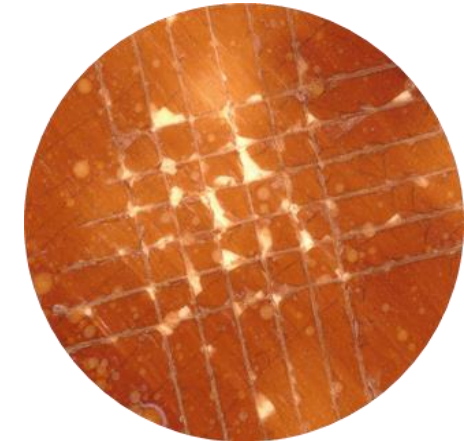
Eigenschaften der Beschichtungen



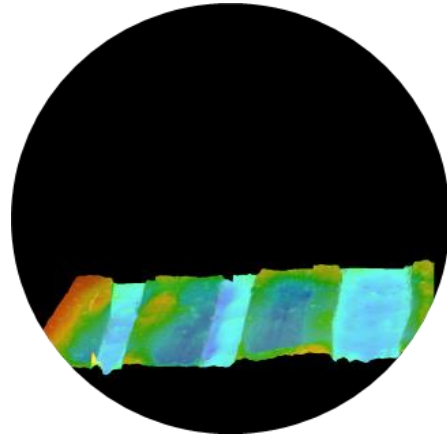
Beständigkeit gegenüber Flüssigkeiten (ISO 2812-3)



Prüfung der Trockenhitzebeständigkeit (EN 12722)



Cross-cut test (EN 2409)

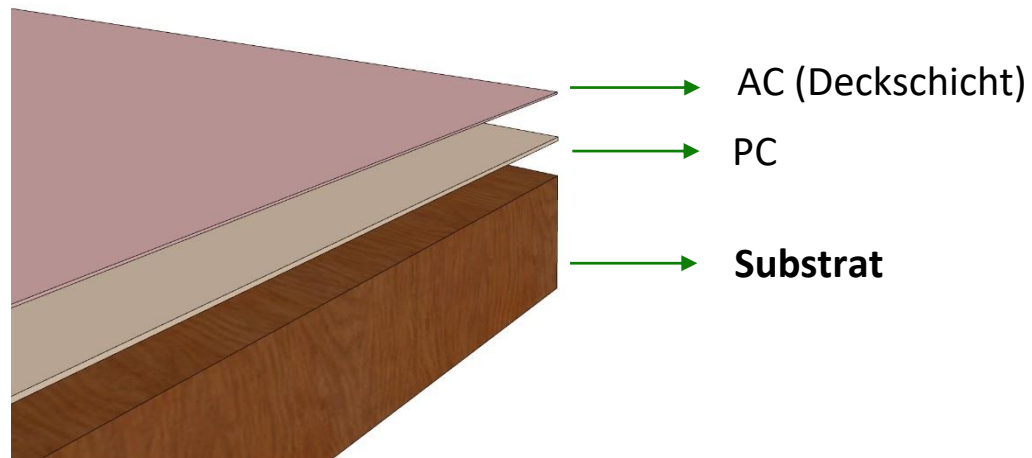


Bestimmung der Trockenschichtdicke und der Oberflächenrauheit

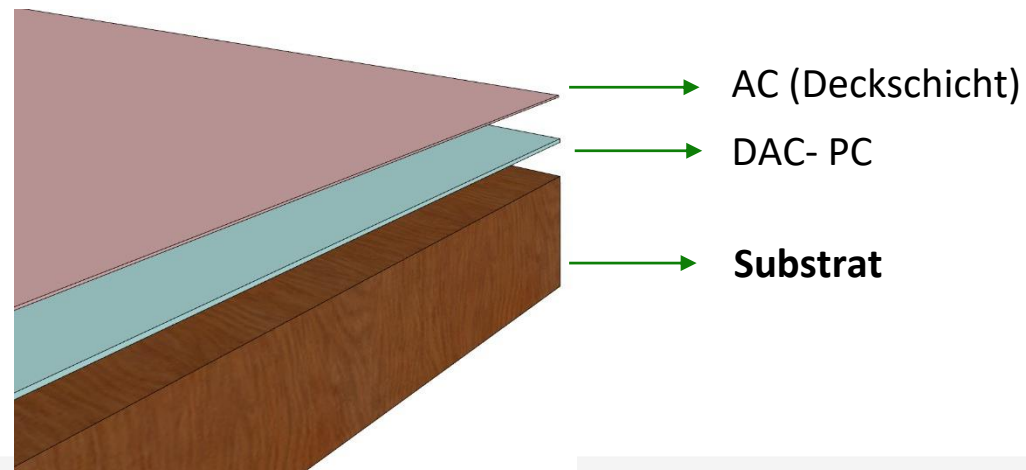


Abziehfestigkeit (Dolly test) – (EN ISO 4624)

Eigenschaften der Beschichtungen - Mehrtopf-System



Eigenschaft	Auswertung	Kommentare
Flüssigkeitsbeständigkeit	?	Quellung, leichte Verfärbung und Glanzverlust
Cross-cut test	????	Glatte Kanten der Schnitte
Dolly test	???	Schwache bis durchschnittliche Leistung
Trockenhitzetest	????	Keine sichtbaren Veränderungen

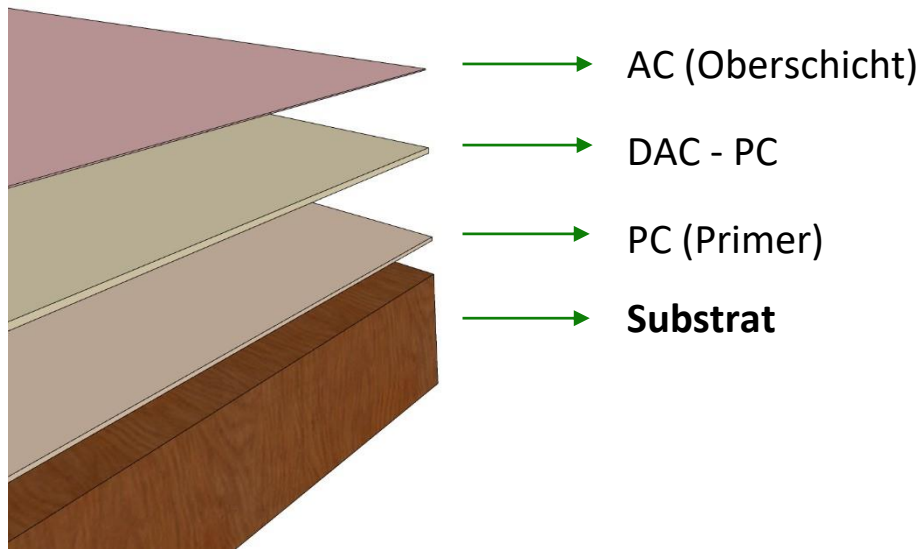
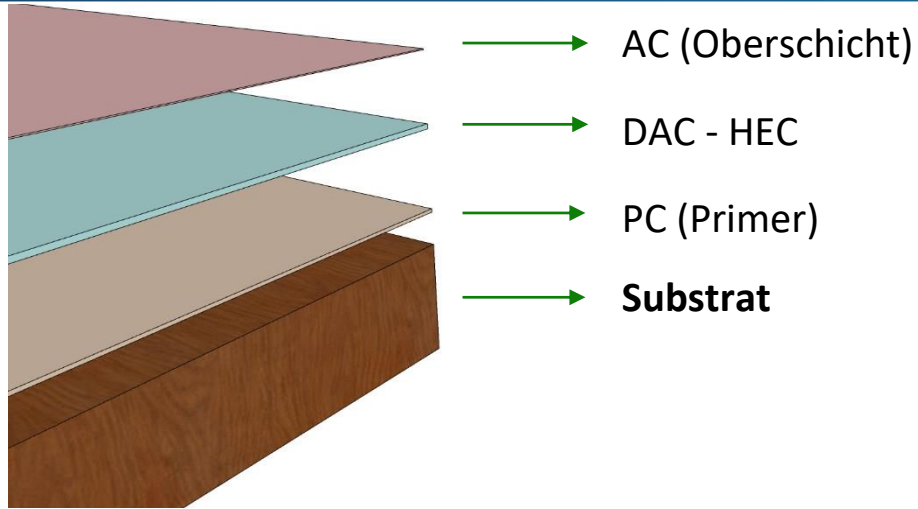


Eigenschaft	Auswertung	Kommentare
Flüssigkeitsbeständigkeit	?	Quellung, leichte Verfärbung
Cross-cut test	????	Glatte Kanten der Schnitte
Dolly test	????	Gute Haftungseigenschaften
Trockenhitzetest	?	Starke Verfärbung

AC – Amphiphile Cellulose, DAC – Dialdehyd-Cellulose,
PC – Phosphorylierte Cellulose

?-Niedrig/schlecht, ????-Hoch/Superior

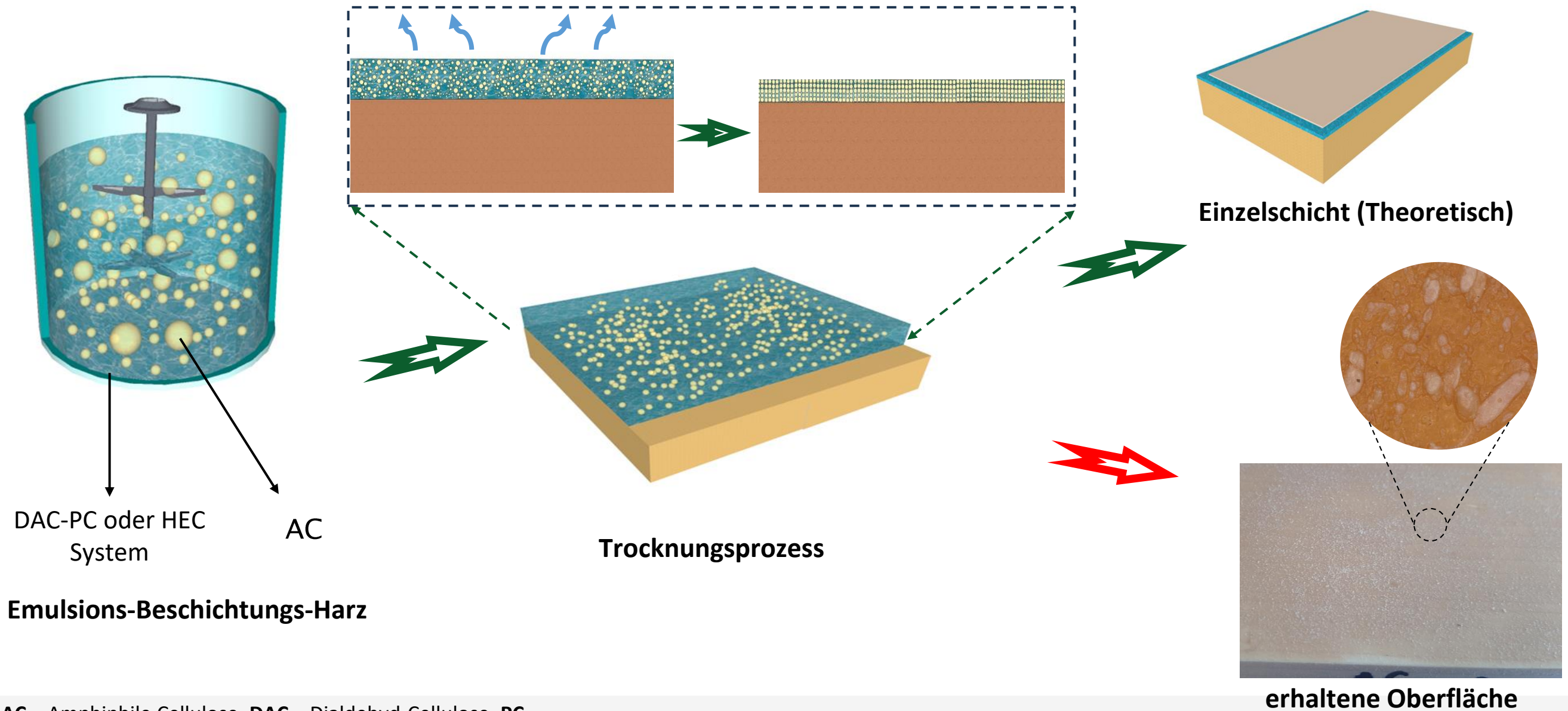
Eigenschaften der Beschichtungen - Mehrtopf-System



Eigenschaft	Auswertung	Kommentare
Flüssigkeitsbeständigkeit	???	Leichte Verfärbung, keine quellung
Cross-cut test	????	Glatte Kanten der Schnitte
Dolly test	????	Gute Haftungseigenschaften
Trockenhitzetest	?	Starke Verfärbung

Eigenschaft	Auswertung	Kommentare
Flüssigkeitsbeständigkeit	?	Quellung und Verfärbung
Cross-cut test	????	Glatte Kanten der Schnitte
Dolly test	???	Schwache bis durchschnittliche Leistung
Trockenhitzetest	?	Starke Verfärbung

Einzeltopf System



AC – Amphiphile Cellulose, DAC – Dialdehyd-Cellulose, PC – Phosphorylierte Cellulose, HEC - Hydroxyethylcellulose

Zusammenfassung & Ausblick

Synthese cellulosebasierter Komponenten

- Cellulose-Derivate mit **einstellbaren Eigenschaften**, wie Adhäsion, Hydrophobizität und Phosphitgruppen.
- **Skalierbare** Synthesen mit **kostengünstigen** Ausgangsstoffen
- Erzeugung stabiler Suspensionen
- **Wasserbasierte Holzbeschichtungen** mit hydrophoben Eigenschaften

Anwendung und Leistung von Beschichtungen

- PC-basierte Beschichtungen können die Feuerbeständigkeit erheblich steigern.
- Die Haftfestigkeit von DAC übertrifft die von PC um etwa 30 %.
- Die Verwendung von AC als Deckschicht (insbesondere bei DAC) kann die Wasserbeständigkeit signifikant verbessern.
- Die Kombination mit PC macht DAC wärmeempfindlich, was bei steigender Temperatur zu einer Verdunkelung der Beschichtung führt.
- Die Zugabe von Additiven zu DAC kann die Komponentenmischung verbessern und das Auftragen der Beschichtung auf Holzoberflächen erleichtern.

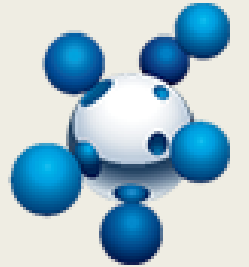


Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.



We create chemistry

sasol



DÖRKEN
COATINGS



Danke für
Ihre Aufmerksamkeit



ZSCHIMMER & SCHWARZ