



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
BERGAKADEMIE FREIBERG

Die Ressourcenuniversität. Seit 1765.



Flammschutzmittel auf Basis von phosphorhaltigen s-Triazinverbindungen



MANS 2022 Dresden, 12.07.2022, M. Sc. Claudia Vogt
Dr. Carl-Christoph Höhne, Dr. Alexander König, Dr. Tobias Wagener,
Prof. Dr. Edwin Kroke

Wieso Flammschutz?



Juni 2017, Green Fell Tower Brand in London

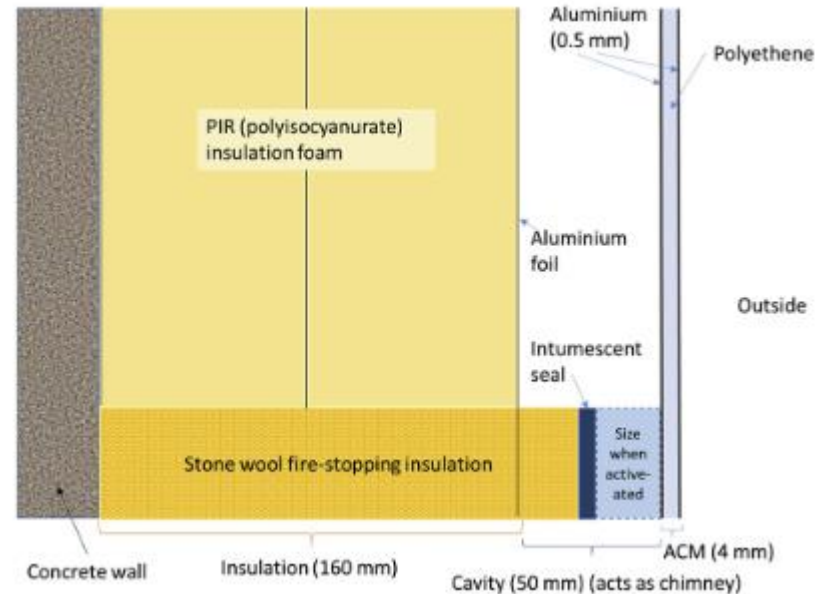
S. T. McKenna, N. Jones, G. Peck, K. Dickens, W. Pawelec, S. Oradei, S. Harris, A. A. Stec, T. R. Hull, *J. Hazard. Mater.* **2019**, 368, 115–123. www.ifs-ev.org, 2019

„The Grenfell Tower Fire, E. Antonatus, SKZ - Trends in Fire Safety and Innovative Flame Retardants for Plastics, **2018**.

TU Bergakademie Freiberg | Institut für Anorganische Chemie | Vortragende: Claudia Vogt | MANS 2022 Dresden | 12.07.2022

Wieso Flammschutz?

- Juni 2017 Green Fell Tower Brand in London
- Kühlschranksdefekt
- Fassadenverkleidung = **Aluminium-Polyethylen-Verbundplatten**, belüfteter Hohlraum, Polyisocyanurat-Dämmung und Mineralwolle als Sperrschicht
- 72 Tote → Haupttodesursache: Rauchvergiftung

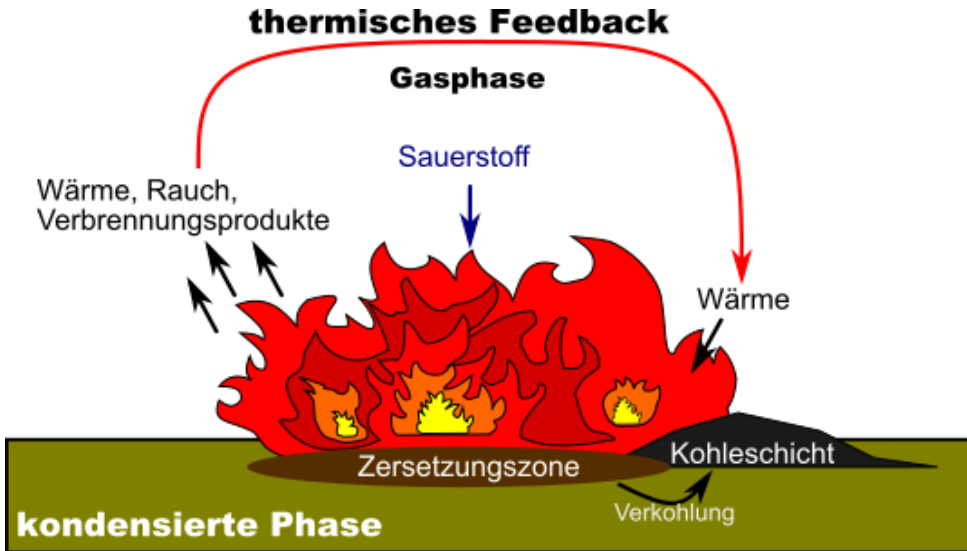


S. T. McKenna, N. Jones, G. Peck, K. Dickens, W. Pawelec, S. Oradei, S. Harris, A. A. Stec, T. R. Hull, *J. Hazard. Mater.* **2019**, 368, 115–123.

„The Grenfell Tower Fire, E. Antonatus, SKZ - Trends in Fire Safety and Innovative Flame Retardants for Plastics, **2018**.

TU Bergakademie Freiberg | Institut für Anorganische Chemie | Vortragende: Claudia Vogt | MANS 2022 Dresden | 12.07.2022

Schema eines Kunststoffbrandes

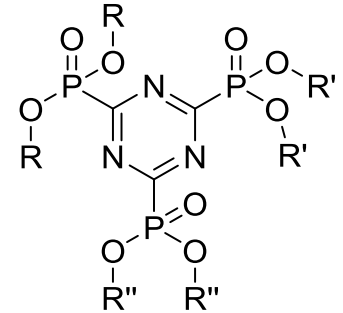


Mögl. Flammschutzprozesse:

- Physikalisch (Kühlung, Verdünnung, Schutzschichten)
- Chemisch (Unterbrechung Radikalkettenmechanismus, Verkohlung, intumeszierende Systeme)
- Synergismus

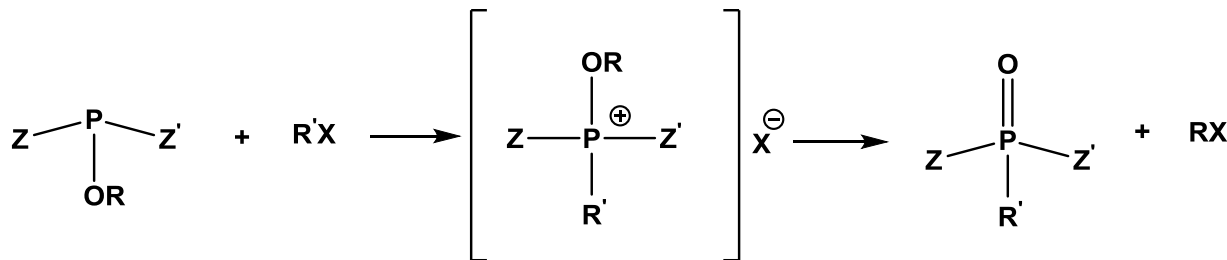
Innovation

- Neue Flammenschutzmittel (FSM) für PU-Schäume
- Flüssig
 - Homogene Verteilung in der Polymermatrix
 - Keine Sedimentation
 - Geringe Abrasion an Verarbeitungsanlagen
 - Geringe Viskositätserhöhung
- Stickstoff-basierte FSM
 - Synergistische Wirkung mit etablierten Phosphor-FSM
 - Alternative zu reinen Phosphor-FSM
 - Bislam geringe Anzahl etabliert



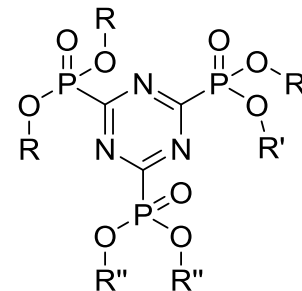
Zielprodukte

Michaelis-Arbuzov Reaktion



Z, Z' = R, OR

R = Alkyl, Aryl, Alkoxy



Zielprodukte



unsym. Derivate
bisher **nicht**
literaturbekannt

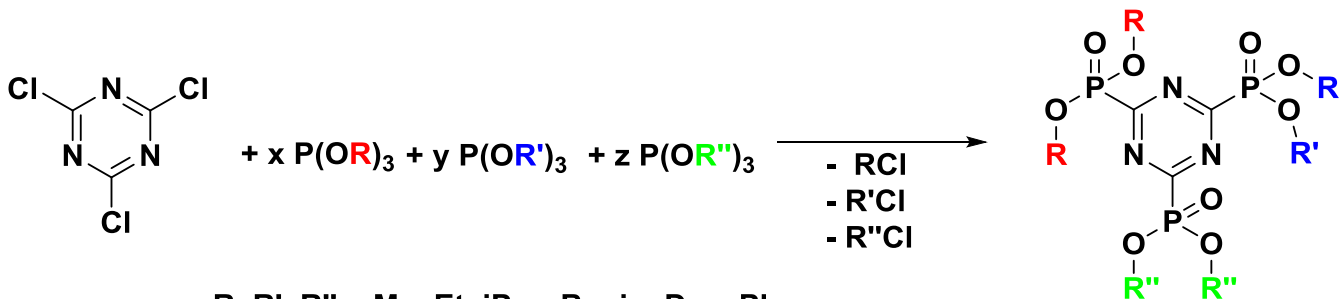
s-Triazin-Derivate

- Edukte: Cyanurchlorid, Trialkyl/aryl-Phosphite

Herausforderung

- Exotherme Reaktion
- Aufreinigung

2,4,6-Tris(dialkoxy/diaryloxy-phosphonat)-1,3,5-triazine



R, R', R'' = Me, Et, iPr, nBu, isoDec, Ph

Auch Umsetzungen mit $P(SR)_3$ statt $P(OR)_3$ möglich

- Gleichzeitige Zugabe verschiedener Phosphite
 - Substitutionsverhalten untypisch für Triazine
- **Unsymmetrische** Produkte möglich (Kohlenstofflast reduzieren)

Reaktionsführung und Upscaling

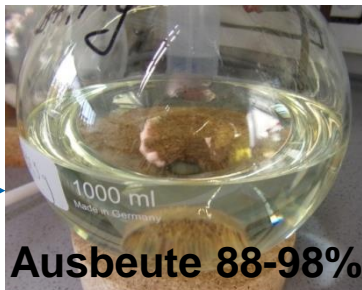
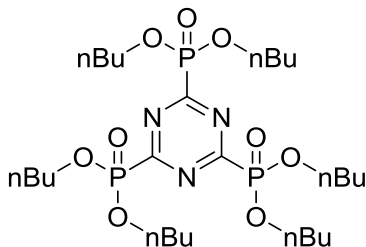
Kleiner Synthesemaßstab

- Zugabe des Phosphits zum Feststoff

Hochskalierung der einstufigen Synthese

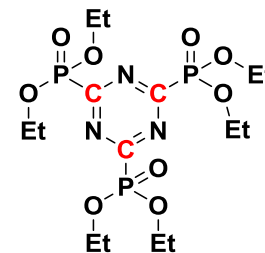
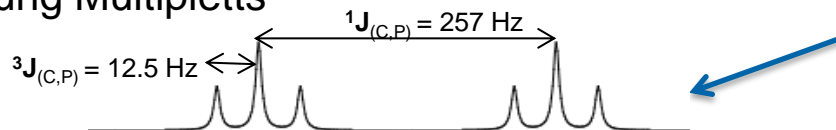
- Sichere Durchführung der exothermen Reaktion
- Zugabe Feststoff zum flüssigen Phosphit

- Untersucht an CVP26



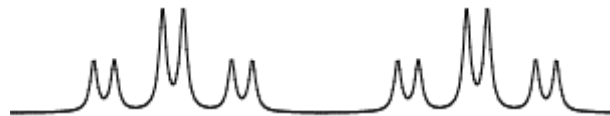
NMR-Spektroskopie unsym. substituierter Derivate

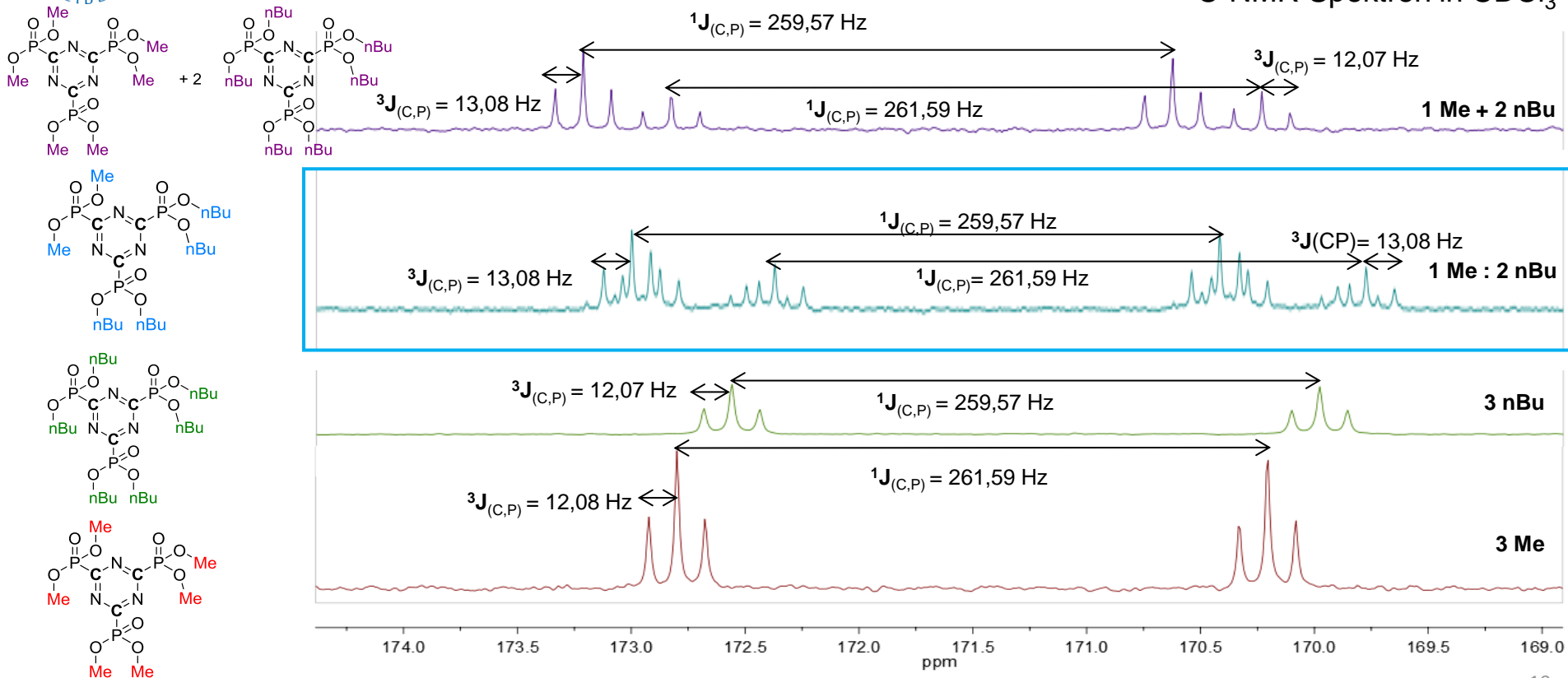
- Literaturdaten für **C**-Atom eines sym. Derivats
- ^{13}C -NMR (in DMSO) $\rightarrow \sigma = 171.2 \text{ ppm}$ und $J_{(\text{C,P})} = 257 \text{ Hz}$ und 12.5 Hz
- Bindung zum Phosphor
 - Kopplung \rightarrow Ausbildung Multipletts



Für **unsym. Derivate**

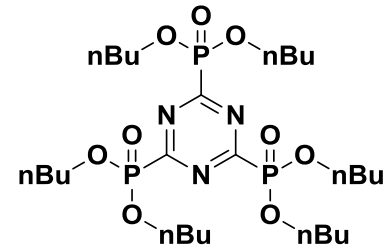
- Weitere Aufspaltung \rightarrow Kopplungen unsym. Substituenten mit Phosphor



¹³C-NMR Spektren in CDCl₃


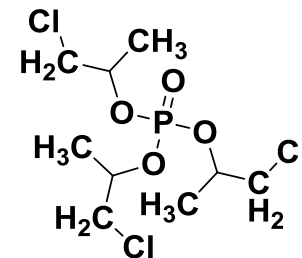
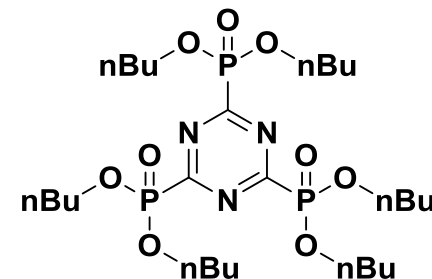
Eigenschaften der Verbindung CVP26

- Öle → Viskosität ähnlich Olivenöl
- Halogenfrei
- pH ~ 6
- Thermische Zersetzung : ~170°C bis 250°C
- Einstellbar über Substituenten
 - PUR und PIR relevanter FSM Wirkungsbereich zwischen 200°C und 300°C

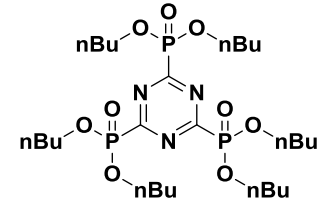


Flammschutz

- Selbstverlöschende Eigenschaften
- LOI (Limiting Oxygen Index) > 20 % in PUR (Standard = 18.6 %)
- Substitution halogenhaltiger kommerzieller FSM
 - Tris(2-chlorisopropyl)phosphat (TCPP)
 - Industrielle Anwendung PUR Weichschäume



Flammschutz DIN 13501 Klasse E Test



PIR-Standard Schaum (ohne FSM)



PIR-Schaum mit CVP26 (w = 5%) als FSM

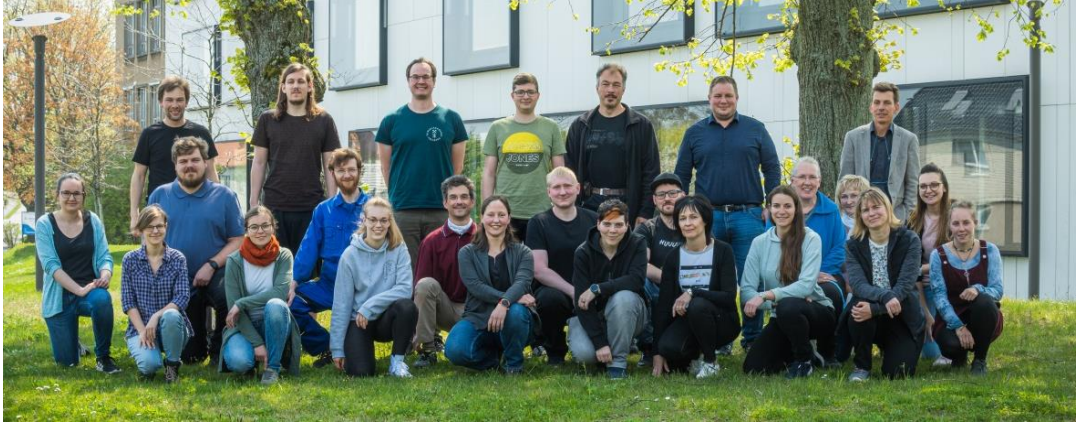
FSM auf Triazinbasis

- Ausbeute 88-98%
- Symmetrische Derivate
- **Innovation:** unsymmetrisch substituierte, flüssige, phosphorhaltige Triazine → geringer Kohlenstoffanteil
- **Hinreichende Flammschutzwirkung**

Aktuelle Forschungsfragestellungen

- Reduktion Verunreinigungen
- Toxikologische Charakterisierung
- Bewertung Umweltverträglichkeit & Abschätzung Wirtschaftlichkeit

Vielen Dank für Ihr Interesse !



M. Sc. Claudia Vogt
TU Bergakademie Freiberg
Fakultät für Chemie und Physik
Institut für Anorganische Chemie