

**Plasma-Induced Graft Polymerization of Organophosphorus Monomers:  
A Novel Approach to Flame Retard Polyacrylonitrile and Cotton Textiles**

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of  
**Doctor of Sciences**

presented by

**Marie Jérôme Tsafack**

DEA, University of Yaounde, Cameroon

born 09.07.1973

citizen of Cameroon

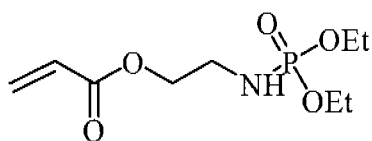
accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. H. Grützmacher, examiner  
Prof. Dr. J. Levalois-Grützmacher, co-examiner  
Prof. Dr. R. De Jaeger, co-examiner

Zurich 2005

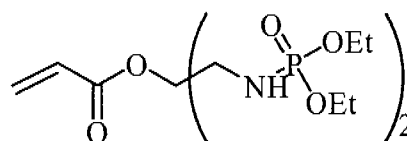
## Résumé

La modification chimique et superficielle des polymères constitue un enjeu important dans le domaine de la chimie des polymères. Elle permet non seulement de synthétiser de nouveaux matériaux mais aussi d'améliorer les propriétés de ceux déjà existants. Ce travail de thèse décrit la modification superficielle des textiles synthétiques (polyacrylonitrile) et naturels (coton) dans le but de leur conférer des propriétés ignifuges durables. Pour y parvenir, nous avons développé une nouvelle approche basée sur l'utilisation de la technique plasma froid. Le protocole employé vise, sous l'effet d'un gaz plasmagène à greffer et à polymériser simultanément des monomères lourds tels que des acrylates phosphorés ou fluorés à la surface de divers substrats imprégnés de ceux-ci.

Tout d'abord trois différentes classes de monomères organophosphorés ont été synthétisées: des acrylates phosphates et phosphonates, tous deux bien connus pour leurs propriétés de retardateur de flamme. Nous avons également mis au point la synthèse de deux nouveaux composés, les acrylates phosphoramidates (DEAEPN, BisDEAEPN) qui contiennent à la fois des atomes d'azote et de phosphore.



DEAEPN



BisDEAEPN

Dans un second temps, la polymérisation induite par un plasma d'argon des différents monomères a été étudiée. Cette étude a montré que les acrylates phosphorés synthétisés peuvent être facilement polymérisés en présence d'un photoinitiateur (Irgacure 819) dans un plasma d'argon. Le suivi de la réaction de polymérisation par RMN  $^1\text{H}$  a permis de démontrer que la polymérisation induite par plasma argon des monomères obéit à un schéma classique de réaction radicalaire. Les analyses thermogravimétriques (ATG) sous atmosphère d'argon ont montré que les polymères organophosphorés se décomposent avant les tissus de polyacrylonitrile (PAN) et de coton, et qu'ils sont thermiquement stables à plus de 600°C.

Les conditions expérimentales utilisées pour les réactions d'homopolymérisation ont ensuite été appliquées pour le greffage et la polymérisation des acrylates phosphorés sur les tissus de PAN et de coton. L'influence de la concentration du monomère et d'un agent réticulant (éthylène glycol diacrylate) sur le taux de greffage a été étudiée. La confirmation du

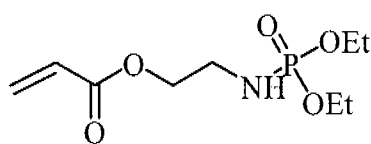
greffage et de la polymérisation des monomères à la surface des tissus de PAN et de coton a été démontrée par IR (ATR) et par MEB. Les mesures d'indice d'oxygène limite (IOL) et les analyses thermogravimétriques (ATG) ont montré que des propriétés ignifuges ont été conférées aux tissus de PAN et de coton traités, et que la stabilité thermique de ces derniers est améliorée comparé aux tissus non traités. La durabilité du caractère ignifuge a été étudiée en soumettant les tissus à une solution de lavage à 95°C. Les résultats obtenus ont montré une persistance du caractère ignifuge ce qui est une confirmation d'un greffage de forte énergie des polymères à la surface des tissus.

Pour finir, nous nous sommes intéressés à la compatibilité des propriétés ignifuges et hydrophobes. Pour ce faire, trois types de traitement utilisant la technique plasma ont été initiés: (i) le traitement par un plasma CF<sub>4</sub>, (ii) le greffage d'un acrylate fluoré à la surface des tissus préalablement ignifugés, et (iii) la copolymérisation des acrylates phosphorés et fluorés. Les mesures d'indice d'oxygène limite (IOL) et de pression Schmerber ont permis de démontrer qu'il était possible de conférer des propriétés hydrophobes aux tissus traités sans altérer leur caractère ignifuge.

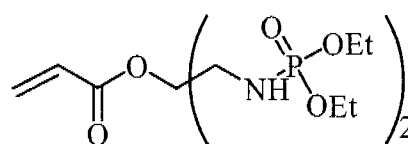
## Summary

Chemical modification of polymeric materials to synthesize new materials or to improve the chemical and surface properties of the existing polymers is still an important challenge in polymer chemistry. This thesis describes the surface modification of synthetic (polyacrylonitrile) and natural (cotton) textiles to impart durable flame retardant properties. For this purpose a novel procedure which exploits the low-pressure technique has been developed. This new approach based on the use of a gas plasma, simultaneously grafts and polymerizes heavy monomers containing phosphorus or fluorine onto the surface of various materials previously impregnated with the monomers.

Firstly, three different classes of organophosphorus monomers were synthesized: acrylate phosphates and phosphonates which are known for their fire retardant properties. The synthesis of two new acrylate phosphoramidate monomers (DEAEPN, BisDEAEPN) was also developed.



DEAEPN



BisDEAEPN

Secondly, the argon plasma-induced polymerization of the different monomers was investigated. This study has shown that the monomers can be easily polymerized under argon plasma in presence of Irgacure 819 as a photoinitiator. Monitoring the polymerization reaction using  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy allowed us to confirm that the plasma-induced polymerization of the acrylic monomers containing phosphorus proceeds via a radical mechanism. The thermogravimetric analysis (TGA) under an argon atmosphere of the polymers showed that they decompose at lower temperatures than cotton and polyacrylonitrile (PAN) fabrics, and that they are thermally stable above  $600^\circ\text{C}$ . The experimental conditions used for homopolymerization were applied for the grafting and polymerization of the monomers onto PAN and cotton fabrics. The effect of the concentration of the monomer and a crosslinking agent (ethylene glycol diacrylate) on the grafting yield was studied. The grafting and polymerization of the monomers onto the surface of PAN and cotton fabrics were confirmed by IR (ATR) and SEM analyses. The limiting oxygen index (LOI) measurements showed that fire retardant properties were conferred on PAN and cotton textiles, and TGA data an

enhancement of the thermal stability of the treated fabrics over the untreated. The durability of the flame retardant treatment under washing at 95°C was investigated. The results obtained showed a persistence of the flame retardant character. These results confirm that the acrylic polymers containing phosphorus are covalently grafted onto the surface of the fabrics.

Finally the compatibility of the fire retardant and water-repellent properties was studied. Three different ways using the cold plasma technique were investigated: the plasma-induced graft polymerization of an organophosphorus monomer followed by (i) a CF<sub>4</sub> plasma treatment, by (ii) the plasma-induced graft polymerization of a fluorinated acrylate monomer, and (iii) the plasma-induced graft copolymerization of organophosphorus and fluorinated monomers. The LOI and Schmerber pressure measurements allowed us to demonstrate that it was possible to confer water repellent properties to treated fabrics without altering the flame retardant character.