



Doctoral Thesis

New phosphorus containing flame retardants for cotton fabrics

Author(s):

Rufin, Catherine

Publication Date:

2006

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005318041> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Dissertation ETH No. 16734

New Phosphorus Containing Flame Retardants for Cotton Fabrics

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH
for the degree of
DOCTOR OF SCIENCES

presented by
Catherine Ruffin
Diplôme de chimiste, Université de Lausanne
born 02.10.1978
citizen of Schupfart (AG)

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. H. Grützmacher, examiner
Prof. Dr. J. Levalois-Grützmacher, co-examiner
Dr. F. Poncin-Epaillard, co-examiner

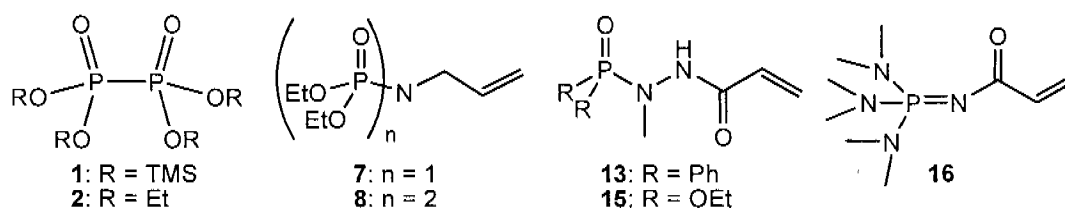
2006

Abstract

The flame retardant treatment for cellulosic fabrics has been investigated since the early nineteenth century [1]. However, up to now, no compound has been found which fulfills all requirements, such as durability of the treatment against washing and retention of favorable properties of cotton (tensile strength, abrasion resistance, air permeability, soft handle and dyeability of the fabric). Moreover, the flame retardant should not be toxic or produce toxic gases or dense and suffocating smokes when burnt.

It is generally accepted that phosphorus containing molecules are good flame retardants for cotton, because they promote the formation of char and prevent complete combustion. The presence of nitrogen even enhances this effect [2-5].

The majority of the known phosphorus containing flame retardants is applied onto cotton by heat curing inducing a reaction with the cellulose. Herein, the polymerization onto cotton of monomers containing a polymerizable function is studied in plasma treatment and, for comparison, under UV light irradiation. These are two methods, which have not often been applied for the flame retardant treatment of cotton [6-8], while they present considerable advantages in comparison to the conventional wet chemistry approaches. They are dry, energy and cost efficient processes, which have low environmental impact and can be easily applied in an industrial context. Moreover, especially in the plasma treatment, the nature and the thickness of the deposition can be carefully controlled through a variety of parameters (pressure, power and gas). Only the very top layers of the exposed surface are altered, leaving the bulk properties of the substrates unchanged [9].



In this work, new phosphorus containing compounds were synthesized and studied for their flame retardant efficiency on cotton fabrics. Different types of monomer groups were studied: hypophosphates (1, 2), allylphosphoramidates (7, 8), acryl phosphorus hydrazides (13, 15), and phosphorimides (16).

Allylphosphoramidates (7, 8) could not be durably fixed onto cotton, however, interesting new compounds containing alkyl, carboxylic acid, epoxide and ketone functions were formed when treated in argon plasma.

Acrylic phosphorus hydrazides **13** and **15** were found to polymerize well under UV light irradiation in solution in presence of a radical initiator. However, in bulk, the crystalline compound **13** could not be polymerized. The *N*-acryl-substituted phosphorimide **16** polymerized well when treated in argon plasma. The compounds **15** and **16** were fixed onto cotton through bulk polymerization.

The treatment of cotton with the monomer **15** was studied in more detail. After washing the cotton with an equivalent of 50 laundering cycles the flame retardance was still acceptable. The thermogravimetric analysis (TGA) showed that the char yield of treated cotton was 40% (w/w) at 600°C. With scanning electron microscopy (SEM) it was shown that after the UV treatment of **15**, the fibers were evenly covered without gluing together. The breathability of the fabric is therefore retained.

All of the studied molecules showed good limiting oxygen index (LOI) values (26% O₂ or above) at a reasonable amount of loading (20% w/w). Very high LOI values were measured for the hypophosphoric acid [PO(OH)₂]₂ (derived from **1**): LOI of 36% O₂ was obtained at 19% grafting. However, the treatment was not durable, the compound was removed by washing with water. The maximum LOI value observed after washing was obtained for cotton treated with the monomer **15** at 27.5% O₂.

UV induced copolymerization of **15** and the perfluorinated acrylate AC8 led to a completely hydrophobic fabric. The compatibility of flame retardant and water repellent treatment of cotton fabrics by means of UV induced polymerization was shown.

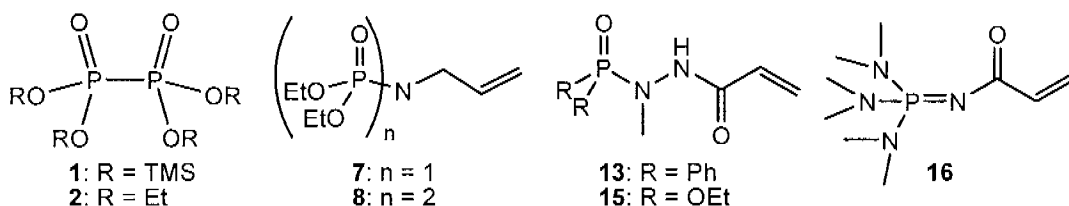
Zusammenfassung

Schon seit dem neunzehnten Jahrhundert wird das Auftragen von Flammenschutzmitteln auf Baumwolle intensiv untersucht [1]. Trotzdem existiert bis heute kein Produkt, das alle Bedingungen erfüllt, die an ein gutes Flammenschutzmittel gestellt werden: Neben guten Flammsechutzeigenschaften sollte die Behandlung Baumwollstoffe liefern, deren Eigenschaften sich auch nach mehrmaligem Waschen nicht ändern und bei denen die vorteilhaften Eigenschaften des Naturproduktes erhalten bleiben (Reissfestigkeit, Luftdurchlässigkeit, Tragekomfort und Färbbarkeit). Die erzeugten Produkte dürfen natürlich weder giftig noch hautirritierend sein und sollten auch beim Verbrennen keine giftigen oder erstickend wirkenden Gase erzeugen.

Aus bisherigen Untersuchungen ist die Eignung von phosphorhaltigen Produkten als Flammenschutzmittel für Baumwolle bekannt. Phosphorhaltige Baumwolle verbrennt in der Hitze hauptsächlich zu Kohle und nicht brennbaren Gasen, die vollständige Verbrennung wird unterbunden. Die Kombination mit Stickstoff unterstützt diese Prozesse [2-5].

Die meisten bekannten Flammenschutzmittel werden durch Hitzebehandlung chemisch auf die Baumwolle fixiert. In dieser Arbeit sollen polymerisierbare Moleküle mittels Plasma Behandlung auf Baumwolle fixiert werden. Die Resultate werden mit der Polymerisierung unter UV Bestrahlung verglichen. Diese Methoden wurden noch nicht oft für das Fixieren von Flammenschutzmitteln auf Baumwolle angewendet [6-8] und das, obwohl sie viele Vorteile gegenüber den konventionellen nass-chemischen Behandlungen aufweisen. Diese Prozesse sind lösungsmittelfrei, verbrauchen wenig Energie, kosten wenig, sind umweltverträglich, und können einfach in der Industrie angewendet werden. Speziell das Plasma Verfahren eröffnet die Möglichkeit des genauen Einstellens der Art und Dicke der Beschichtung durch variieren der Prozessparameter des Plasmareaktors. Dabei werden die grundsätzlichen Eigenschaften des Baumwollstoffes nicht verändert [9].

In dieser Arbeit wird die Synthese von neuen phosphorhaltigen Substanzen vorgestellt, und deren Wirkung als Flammenschutzmittel für Baumwolle untersucht. Folgende Substanzklassen stehen dabei im Mittelpunkt: Hypophosphate (**1, 2**), Allylphosphoramidate (**7, 8**), Acrylphosphorhydrazide (**13, 15**), and Phosphorimide (**16**).



Allylphosphoramidate (7, 8) können nicht dauerhaft auf Baumwolle fixiert werden. Durch Argon Plasma Behandlung dieser Verbindungen werden allerdings interessante neue Produkte, wie Alkyle, Carbonsäuren, Epoxide und Ketone erzeugt.

Die Acrylphosphorhydrazide 13 und 15 polymerisieren in Lösung unter Anwesenheit von Radikalinitiatoren gut unter UV Bestrahlung. Wie zu erwarten ist, kann das kristalline Produkt 13 nicht in Substanz polymerisiert werden. Das *N*-acryl-substituierte Phosphorimid 16 polymerisiert gut im Argon Plasma. Damit lassen sich die Verbindungen 15 und 16 auf Baumwolle dauerhaft fixiert werden.

Die Behandlung von Baumwolle mit dem Monomer 15 wurde detaillierter untersucht. Auch nach 50-maligem Waschen bleiben die Flammsechzeigenschaften erhalten. Die thermogravimetrische Analyse (TGA) zeigt, dass das Gewicht des Rückstandes bei der Temperatur von 600°C noch 40% vom Ausgangsgewicht beträgt. Mit Hilfe von SEM (scanning electron microscopy) kann gezeigt werden, dass das Polymer, erzeugt durch UV Polymerisation von 15, die Baumwollfasern bedeckt ohne sie miteinander zu verkleben. Die Luftdurchlässigkeit eines derartig erzeugten Baumwollstoffes sollte daher erhalten bleiben.

Alle untersuchten Moleküle zeigen einen guten LOI (limiting oxygen index) mit Werten von über 26% O₂ bei einer Beladung von etwa 20 Gew. %. Sehr gute LOI Werte werden bei Verwendung von Hypophosphorsäure [PO(OH)₂]₂ (aus 1 erhalten) gemessen. LOI Werte von 36% O₂ werden bei einer Beladung von 19 Gew. % erhalten. Leider ist diese Behandlung nicht dauerhaft, das Flammsechtmittel wird durch Waschen mit Wasser entfernt. Für Baumwolle, auf welche das Monomer 15 polymerisiert wird, kann auch nach Waschen ein LOI Wert von 27.5% O₂ gemessen werden.

UV induzierte Copolymerisation von 15 mit dem perfluorieren Acrylat AC8 führt zu einem komplett wasserabstossenden Baumwollstoff. Die Möglichkeit beschichtete Baumwollstoffe zu erzeugen, die zugleich feuerfest wie wasserabstossend sind, wird gezeigt.