



Doctoral Thesis

Investigation of Silicon- and/or Nitrogen-containing Phosphorus-based Compounds as Flame Retardants for Cotton Textiles

Author(s):

Low, Jia En

Publication Date:

2017

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010887593> →

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](#).

Diss. ETH NO. **24009**

**Investigation of Silicon- and/or Nitrogen-containing
Phosphorus-based Compounds as Flame Retardants
for Cotton Textiles**

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

Jia En Low

Master of Science, ETH Zurich

born October 15, 1984

citizen of Malaysia

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. H. Grützmacher, examiner

Prof. Dr. A. Togni, co-examiner

Prof. Dr. J. Levalois-Grützmacher, co-examiner

2017

Abstract

One of the most abundant natural polymers on Earth, cellulose-based cotton are among the most widely applied materials, especially as clothing and furniture. Unfortunately, its relative ease of burning poses a great risk to fire. With rapid improvement in living standards, there is a growing demand to comply with the requirements for personal and environmental safety. The challenge therefore remains in search of the safest, most efficient and durable flame retardant for cotton textiles.

Phosphorus has been one of the most extensively studied element, as phosphorylated cellulose undergo a thermal degradation pathway that suppresses depolymerisation and releases less heat. Additional presence of nitrogen can facilitate this process, improving the flame retardant behaviour of cotton textiles (Phosphorus-nitrogen synergism).

For this reason, the main focus of this work is on organophosphorus compounds with nitrogen. To exploit its low toxicity, we also explored the possibility of incorporating silicon into the chemical formula of new flame retardants.

In the literature, a wide variety of investigations can be found using nitrogen-containing organophosphorus compounds as flame retardants to exploit the phosphorus-nitrogen synergism. Commercially, Pyrovatex® or Proban® are used in firefighting suits. However, to render these products durable, high-temperature curing processes using crosslinking or coupling agents are required. This results in the processed textile becoming rigid and inflexible, limiting its application range. Thus, maintaining the physical properties of the cotton textiles has subsequently been part of the requirements on the development of new flame retardants.

The primary objective of this work is to explore via structure-to-property relationships new formulations of flame retardants which are efficient, durable, environmentally benign, and maintain physical properties of cotton textiles. This objective is achieved via chemical synthesis and characterisation of various structurally related compounds, followed by the determination of flammability properties and surface characterisation of the cotton textiles treated with flame retardant compounds.

To study the possibility of incorporation of silicon, two approaches were employed. As the first approach, we co-polymerised organosilicon with organophosphorus monomers using plasma-induced graft polymerisation (PIGP) technique. Another approach is to explore flame retardants containing phosphorus and silicon in their structure. This is inspired from a previous work which reported on an efficient flame retardant, tetrakis(trimethylsilyl) hypophosphate. Using this as the reference, we investigated structurally related compounds, including

phosphate esters and silyl esters of hypophosphates, pyrophosphates, iminodiphosphates, and silylated phosphoramidates. In addition, we investigated as well phosphorohydrazidates, which are related to phosphazenes. The final objective of this study is then to render the FR treated cotton textiles resistant to water rinsing by grafting a protective layer of polymer via PIGP process.

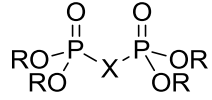
	X	Name	R	Name
	nothing		Hypophosphate	Et
O		Pyrophosphate	SiMe₃	Silyl Ester
NH		Imidodiphosphate		
NH-NH		Phosphorohydrazidate		

Figure I: Names and structures of the investigated compounds as flame retardants on cotton textiles

The first approach in the co-polymerisation of silicon- with phosphorus-based monomers on cotton textiles met with limited improvement in flame retardant efficiency.

In the second approach, investigations indicate significantly superior flame retardant efficiency in textiles treated with phosphate silyl esters relative to those with phosphate esters. This is correlated to their smaller sizes because of desilylation, and easier phosphorylation at room temperature. In addition, it is also possible to combine phosphorus-nitrogen synergism into the silylated system to give the best flame retardant, tetrakis(trimethylsilyl) iminodiphosphate. Further analyses reveal a correlation between the enhancement in flame retardancy of textiles treated with phosphate silyl esters and the partial room temperature phosphorylation of cellulose. By protecting the FR treated textiles with a hydrophobic polymer on the surface, water repellence and rinse resistance is achieved on these textiles.

Zusammenfassung

Baumwolltextilen, die aus Zellulosefasern bestehen, gehören den kommerziell häufigst verwendeten organischen Polymeren der Welt. Die Brennbarkeit der Baumwolltextilen ist aber ein noch zu lösendes Problem. Aufgrund der schnell wachsenden Bevölkerungszahlen und Lebensstandards gewinnt die Nachfrage an persönlicher und ökologischer Sicherheit an Bedeutung. Aus diesem Grund bleibt heutzutage die Herausforderung bestehen, die sichersten, effizientesten und waschfestesten Flammschutzmittel für Baumwolltextilen zu entwickeln.

Phosphor ist das am weitesten untersuchte Element in der Anwendung als Flammschutzmittel für Baumwolltextilen. Während der thermischen Zersetzung der phosphorylierten Zellulose werden Depolymerisation und Wärmefreisetzung reduziert. Die Anwesenheit von Stickstoff in der Verbindung führt zur Verstärkung der Flammschutzeigenschaft.

Daher ist diese Arbeit auf organische Phosphatverbindungen fokussiert, welche auch Stickstoff enthalten. Wegen der geringeren Giftigkeit wurde auch die Möglichkeit erforscht, Silizium in die neuen Flammschutzmittel zu integrieren.

Dank der Synergie zwischen Phosphor und Stickstoff können viele Berichte in der Literatur gefunden werden, in denen Flammschutzmittel aus diesen beiden Elementen untersucht werden. Zur Verbesserung der Dauerhaftigkeit von kommerziellen Flammschutzmitteln, wie zum Beispiel Pyrovatex® und Proban®, werden oft Haftungsverfahren verwendet. Infolgedessen sind diese verarbeiteten Textilien oft starr und weniger bequem. Dies zeigt, dass neue Flammschutzmittel erfunden werden müssen, die die physikalischen Eigenschaften der Textilien möglichst wenig verändern.

Das erste Ziel dieser Dissertation ist es, durch die Struktur-Eigenschaft-Beziehung neuer Flammschutzmitteln zu entwickeln, die sowohl effizient als auch dauerhaft umweltfreundlich sind. Um dieses Ziel zu erreichen, werden neue verwandte chemische Verbindungen synthetisiert, charakterisiert und auf ihre Flammschutzeigenschaften geprüft.

Zur Erforschung der möglichen Flammschutzeigenschaften von Silizium werden zwei Ansätze verfolgt. In dem ersten Ansatz werden Organosilizium und -phosphor Monomere auf der Oberfläche von Baumwolltextilen durch Plasma co-polymerisiert. Inspiriert von einer vorherigen Arbeit werden im anderen Ansatz chemische Verbindungen untersucht, die Phosphor und Silizium enthalten. Verschiedene strukturell verwandte Verbindungen werden erforscht, nämlich Phosphatester und Silylester der Hypophosphate, Diphosphate, Iminodiphosphate und silylierten Phosphoramidate.

Aufgrund der strukturellen Verwandtschaft mit Phosphazenen werden auch Phosphorohydrazidate untersucht. Das letzte Ziel dieser Dissertation ist es, die Flammenschutzmittel enthaltenden Baumwolltextilen mit hydrophoben Monomeren durch Plasmabehandlungen wasserdicht zu machen.

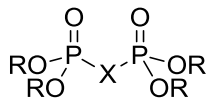
	X	Name	R	Name
		nichts	Hypophosphat	Et
	O	Diphosphat	SiMe₃	Silylester
	NH	Imidodiphosphat		
	NH-NH	Phosphorohydrazidat		

Diagramm: Namen und Strukturen der als Flammenschutzmittel für Baumwolltextilen untersuchten Verbindungen.

Unsere Ergebnisse zeigen beschränkte Verbesserungen der Flammschutzeigenschaften bei Textilien, auf deren Oberflächen Silizium- und Phosphorbasierte Monomere polymerisiert wurden.

Im zweiten Ansatz hingegen werden ausgezeichnete Flammschutzeigenschaften bei Textilien festgestellt, welche mit Silylestern behandelt wurden. Zudem konnte auch gezeigt werden, dass Silylester und der Phosphor-Stickstoff-Synergismus in Iminodiphosphat-silylester kombiniert werden können, um das bisher beste Flammschutzmittel für Baumwolltextilen zu ergeben.

Weitere Untersuchungen zeigen einen Zusammenhang zwischen den hervorragenden Flammschutzeigenschaften der mit Silylestern behandelten Textilien, der teilweisen Desilylierung, der kleinere Molekülgrösse und der Phosphorylierung der Zellulose bei Raumtemperatur. Zuletzt können durch die Polymerisierung von hydrophoben Monomeren die flammgeschützten Textilien wasserdicht und auswaschresistent gemacht werden.