ETH zürich

ETH Library

Structure-property relationship studies on various phosphoramidates as potential flame retardants for cellulose

Doctoral Thesis

Author(s):
Salimova, Viktoriya

Publication date:
2013

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-010028972

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. 19832

Structure-Property Relationship Studies on Various Phosphoramidates as Potential Flame Retardants for Cellulose

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

Viktoriya Salimova

M.Sc. in Chemistry, North Kazakhstan State University

born on August 5, 1984

citizen of Petropavlovsk, Kazakhstan

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Hansjörg Grützmacher, examiner

Prof. Dr. Paul Pregosin, co-examiner

Dr. Joëlle Grützmacher, co-examiner

Prof. Dr. Manfred Heuberger, co-examiner

Dr. Sabyasachi Gaan, co-examiner

2013

Abstract

Cellulose is the most abundant polymer found on Earth. About 33 % of all plant matter is made up of cellulose. Nowadays it is hard to think of life without cellulose being the main component of paper, natural textiles and wood. With the rapid improvement of living standards, the consumption of these materials has increased swiftly, therefore demanding more strict and rigid safety requirements. This has put forward the challenge to the scientific community to develop methods for mitigating the risks which arise from burning cellulosic materials, in particular textiles.

What can render cellulose flame retardant (FR)? A vast amount of chemical compounds exist that can provide cellulose with excellent FR properties, be it halogen-, antimony-, boron- or phosphorus-containing molecules. All these compounds have their advantages and disadvantages. The class of FRs we will be focusing on in the present work are organophosphorus compounds being widely used for cellulose and cellulosic materials. The chemically active site in these compounds is phosphorus. Phosphorus is able to phosphorylate cellulose upon thermal treatment, thus preventing its full degradation and liberation of heat. Addition of nitrogen can facilitate this process and hence, improve the FR behaviour of cellulosic materials to a great extent (phosphorus-nitrogen synergism). Nitrogen can be introduced as an additive using urea derivatives, melamine formaldehyde or guanidine or it can be incorporated in the FR molecules like in various phosphoric amides.

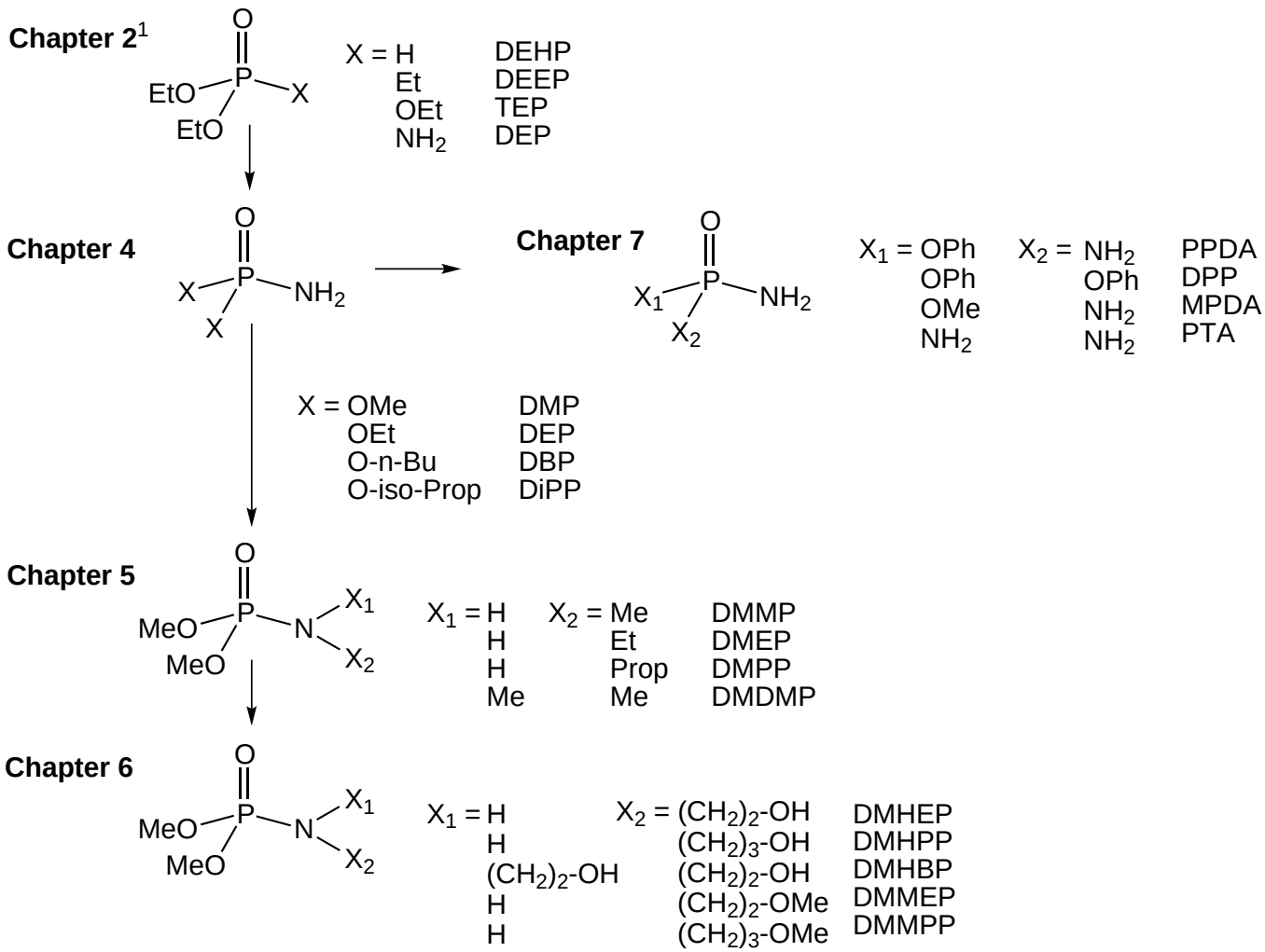
A great variety of papers have been published in the literature, dealing with the investigations on potential flame retardants for cellulose, where nitrogen is present in the molecule together with phosphorus. After discovery of 3-(dimethylphosphono)-N-methylolpropionamide in 1940s, better known under its commercial name Pyrovatex©, organophosphorus

compounds with nitrogen in their structure have attracted particular attention. Therefore, a great number of publications deal with the research directed on search of best flame retardant agent without affecting the physical properties of textiles like stiffness, mechanical strength and air permeability. However, there exists no systematic study to this day where the effect of nitrogen (being incorporated in the molecule) on the flammability of cellulose would be shown. It is still not clear, whether the phosphorus-nitrogen synergism or structural effects play the major flame-retarding role in phosphorus- and nitrogen-containing compounds. In several studies it was observed that the bonding of phosphorus to different elements affects the overall FR properties of compounds. In other studies, it was found that the presence of some functional groups like hydroxyls influences the performance of compound as FR for cellulose. However, none of these studies came up with a systematic investigation on the FR properties of materials in relation to their structure.

The main goal of the present study is to explore the structure-property relationship in P-N-containing compounds and to correlate structural changes with the changes in flame retardant behaviour. The studies have been carried out on twenty different organophosphorus compounds. As a core structure, the structure of phosphoric acid has been taken and the hydroxyl groups were substituted either with alkyl- or aryl ester groups, alkylamino, hydroxyalkylamino and/or aminogroups.

The molecules investigated in this study were selected such that structural differences between them were minor. This allowed us to attribute changes in the FR properties to the specific structural variations. In the present study, the structural changes were correlated to FR properties and following effects were qualitatively analyzed:

- bonding of phosphorus to hydrogen, carbon, oxygen and nitrogen,
- impact of alkyl chain length attached to phosphorus atom,
- influence of the nature of aminogroup - primary, secondary or tertiary,
- effect of hydroxyl group,
- effect of substituting the hydroxyl group to methoxy group,
- impact of the number of aminogroups.



[1]Chapters 1 and 3 are devoted to introduction and synthesis of phosphoramidates

FR properties and thermal behaviour of cellulose treated with above mentioned compounds were investigated using various analytical and thermal techniques. The morphology of charred cellulose was analyzed using SEM. Elemental analysis was implemented to get further insights into the composition of the chars. Further, degradation of organophosphorus compounds was studied using NMR, and attempts to explain the decomposition mechanism have been performed.

The FR behaviour of treated cellulose was correlated to the structural arrangement of the functional groups which allowed to establish several interesting structure-property relationships. The FR properties were found to be a function of not only the carbon content in the phosphoramidate molecule, but also the chemical nature of carbon (alkyl vs. aryl phosphoramidates). Moreover, presence of reactive functional groups such as amino- or/and hydroxygroups was found to be advantageous as the interaction of these groups with cellulose prior to combustion was determined. As a result of such interaction improved FR properties were established. Increased nitrogen content in the phosphoramidate molecule was shown to have a positive impact on the FR properties of treated cellulose. Investigations performed in the present Thesis revealed the multi-dimensional character of the relationship between structure of phosphoramidates and their FR action.

Zusammenfassung

Zellulose ist das am weitesten verbreitete Polymer auf der Erde. Über 33 % des gesamten Pflanzenmaterials (Biomasse) besteht aus Zellulose. Heutzutage lässt sich ein Leben ohne Zellulose kaum mehr vorstellen, ist sie doch Hauptbestandteil von Papier, natürlichen Textilien und Holz. Der Verbrauch dieser Materialien hat sich mit der rapiden Verbesserung des Lebensstandards sehr schnell erhöht, was strengere Sicherheitsanforderungen mit sich brachte. Die Wissenschaftler sind daher gefordert, Methoden zur Verringerung der Risiken zu entwickeln, welche aus der Verbrennung von Zellulose-Materialien und insbesondere Textilien entstehen können.

Wie kann Flammstabilität (FS) bei Zellulose erzielt werden? Es gibt eine Vielzahl chemischer Verbindungen, die zu hervorragenden Flammschutz-Eigenschaften führen, wie beispielsweise Halogen-, Antimon-, Bor- oder phosphorhaltige Moleküle. Alle diese Verbindungen haben ihre Vor- und Nachteile. In der vorliegenden Arbeit haben wir uns auf phosphororganische Verbindungen konzentriert, da diese Klasse von Flammschutzmitteln am häufigsten für Zellulose und zellulosehaltige Materialien verwendet wird. Das chemisch-aktive Zentrum in diesen Verbindungen ist Phosphor. Phosphor ist in der Lage, Zellulose bei der thermischen Behandlung zu phosphorylieren und somit seine vollständige Zersetzung und damit Freisetzung von Wärme zu verhindern. Zugabe von Stickstoff unterstützt diesen Vorgang und verbessert somit das Flammschutz-Verhalten von zellulosehaltigen Materialien wesentlich (Phosphor-Stickstoff Synergismus). Stickstoff kann als Additiv unter Verwendung von Harnstoff-Derivaten, Melamin-Formaldehyd- oder Guanidin eingeführt werden, oder es kann in die FS-Moleküle analog wie in verschiedene Phosphorsäuren-Amide integriert werden.

In der Literatur wurde eine grosse Vielfalt von Studien veröffentlicht, die sich mit der Un-

tersuchung von potentiellen Flammschutzmitteln für Zellulose, wo Stickstoff im Molekül zusammen mit Phosphor präsent ist, beschäftigen. Nach Entdeckung von 3-(Dimethylphosphono)-N-methylolpropionamid in den 1940-er Jahren, besser bekannt unter dem Handelsnamen Pyrovatex[r], haben phosphororganische Verbindungen mit Stickstoff in ihrer Struktur besondere Aufmerksamkeit erhalten. Es beschäftigen sich viele Publikationen mit der Forschung nach den besten Flammschutz-Agenten, welche die physikalischen Eigenschaften von Textilien wie Steifheit, Festigkeit und Luftdurchlässigkeit nicht treuflussen. Allerdings existiert bis heute keine systematische Untersuchung, in welcher die Wirkung von Stickstoff (eingebaut in das FS-Molekül) auf der Entflammbarkeit von Zellulose angezeigt wird. Es ist immer noch unklar, ob der Phosphor-Stickstoff-Synergismus oder strukturelle Effekte eine wichtige Rolle in Phosphor- und Stickstoffhaltigen Verbindungen spielen. In mehreren Studien wurde beobachtet, dass die Bindung von Phosphor zu verschiedenen Elementen die gesamten Flammschutz-Eigenschaften der Verbindung beeinflusst. In anderen Studien wurde festgestellt, dass die Präsenz bestimmter funktioneller Gruppen wie Hydroxyl sich auf die flammhemmende Leistung der Verbindung für Zellulose auswirkt. Allerdings wurden in keiner dieser Studien die Flammschutz-Eigenschaften von Werkstoffen im Hinblick auf ihre Struktur systematisch untersucht.

Das Hauptziel der vorliegenden Studie liegt deshalb darin, die Struktur-Eigenschaften-Beziehungen in P-N-haltigen Verbindungen zu erforschen und strukturelle Veränderungen in Relation zu den Veränderungen im flammhemmenden Verhalten zu setzen. Die Untersuchung wurde an zwanzig verschiedenen phosphororganischen Verbindungen durchgeführt. Als Kernstruktur wurde die Struktur der Phosphorsäure genommen und die Hydroxylgruppen wurden entweder mit Alkyl- oder Aryl Estergruppen, Alkylamino, Hydroxyalkylamino- und/oder Aminogruppen ersetzt.

Die in dieser Studie untersuchten Moleküle wurden zudem so gewählt, dass strukturelle Unterschiede zwischen ihnen gering waren. Dies erlaubte uns, Änderungen in den flammhemmenden Eigenschaften den vorgenommenen strukturellen Veränderungen zuzuschreiben. In der vorliegenden Studie wurden die strukturellen Veränderungen mit den Flammschutz-Eigenschaften korreliert, wobei folgende Auswirkungen qualitativ analysiert wurden:

- Chemische Bindung von Phosphor zu Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff,

- Auswirkungen der Alkylkettenlänge,
- Einfluss der Art der Aminogruppe - primäre, sekundäre oder tertiäre,
- Wirkung von Hydroxyl-Gruppen,
- Wirkung des Substituierens der Hydroxylgruppe an Methoxygruppe,
- Auswirkungen der Anzahl der Aminogruppen.

FS-Eigenschaften und das thermische Verhalten von Zellulose, welche mit oben genannten Verbindungen behandelt wurde, wurde mit verschiedenen analytischen und thermischen Techniken untersucht. Die Morphologie der verkohlten Zellulose wurde mittels Rasterelektronmikroskopie analysiert. In dieser Analyse-Phase wurde zusätzlich die Elementenanalyse eingesetzt, um weitere Einblicke in die Zusammensetzung der Asche zu erhalten. Weiter wurde der Abbau der phosphororganischen Verbindungen mittels Kernmagnetischen Resonanzspektroskopie (NMR) untersucht. Als Resultat wurden mögliche Erklärungen für die Zersetzungs-Mechanismen diskutiert.

Das flammhemmende Verhalten der behandelten Zellulose wurde mit der strukturellen Anordnung der funktionellen Gruppen korelliert, was einige interessante Struktur-Eigenschaft-Beziehungen zu etablieren erlaubte. Es wurde gefunden, dass die Flammschutz-Eigenschaften eine Funktion nicht nur vom Kohlenstoffgehalt im Phosphoramidat-Molekül, sondern auch von der chemischen Natur des Kohlenstoffs (Alkyl und Aryl Phosphoramidaten) sind. Ausserdem hat sich die Präsenz der reaktiven funktionellen Gruppen wie Amino- oder/und Hydroxygruppen als vorteilhaft erwiesen, da die Wechselwirkung dieser Gruppen mit Zellulose vor der Dekomposition nachgewiesen wurde. Als Ergebnis solcher Wechselwirkungen wurden verbesserte Eigenschaften der Phosphoramidaten etabliert. Ein hoher Stickstoffgehalt in den Phosphoramidat-Molekülen hatte eine positive Auswirkung auf die Flammschutz-Eigenschaften behandelter Zellulose. Untersuchungen, die in der vorliegenden Dissertation durchgeführt wurden, zeigten den multidimensionalen Charakter der Beziehung zwischen Struktur der Phosphoramidate und ihres flammhemmenden Verhaltens.