

การสังเคราะห์พอลิฟอสเฟตและพอลิฟอสโฟเนต
ที่มีสมบัติหน่วงไฟ



นาย ปณิธิ สาทิสสระรัต

ศูนย์วิทยพัทยาการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี

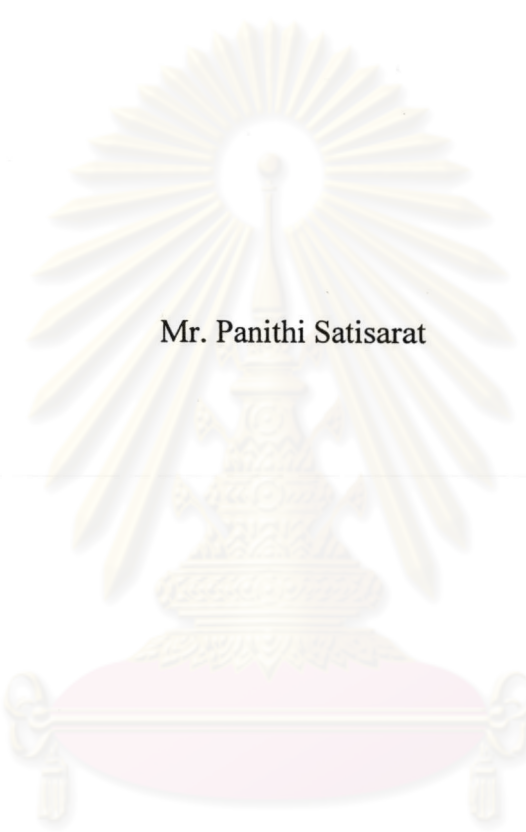
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2544

ISBN 974-03-1649-2

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**SYNTHESIS OF FLAME RETARDING POLYPHOSPHATES
AND POLYPHOSPHONATES**



Mr. Panithi Satisarat

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Chemistry

Department of Chemistry

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2001

ISBN 974-03-1649-2

Thesis Title Synthesis of Flame Retarding Polyphosphates and Polyphosphonates


By Mr. Panithi Satisarat

Field of Study Chemistry

Thesis Advisor Assistant Professor Worawan Bhanthumnavin, Ph.D.

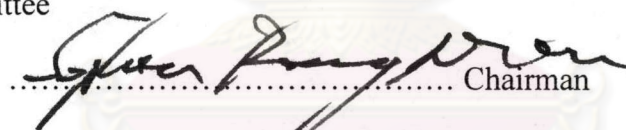
Thesis Co-Advisor Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree


..... Deputy Dean for Administrative Affairs
Acting Dean, Faculty of Science

(Associate Professor Pipat Karntiang, Ph.D.)

Thesis Committee

..... Chairman

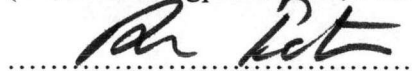
(Associate Professor Sopon Roengsumran, Ph.D.)

..... Thesis Advisor


(Assistant Professor Worawan Bhanthumnavin, Ph.D.)

..... Thesis Co-Advisor

(Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.)

..... Member

(Associate Professor Amorn Petsom, Ph.D.)

..... Member

(Aroonsiri Shitangkoon, Ph.D.)

ปณิธิ สาทิสสระรัต : การสังเคราะห์พอลิฟอสเฟตและพอลิฟอสโฟเนตที่มีสมบัติหน่วงไฟ
(SYNTHESIS OF FLAME RETARDING POLYPHOSPHATES AND
POLYPHOSPHONATES) อ. ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. วรวรรณ พันธุมนาวิน; อ. ที่ปรึกษาร่วม:
ดร.วราวุฒิ ตั้งพสุธาคล; 105 หน้า. ISBN 974-03-1649-2

สังเคราะห์อะโรมาติกพอลิฟอสโฟเนตและพอลิฟอสเฟตจากเฟนิลฟอสโฟนิค
ไดคลอไรด์, พาราโบรโมเฟนิลฟอสโฟโรไดคลอริเดต, และพาราเมทิลเฟนิลฟอสโฟโรไดคลอริเดต
กับบิสฟีนอลเอ, บิสฟีนอลอี, บิสฟีนอลพี-1,3, บิสฟีนอลพี-1,4 และ บิสฟีนอลซี โดยปฏิกิริยา
พอลิคอนเดนเซชันในสารละลายที่อุณหภูมิต่ำ พิสจุน์ทรอบสูตรโครงสร้างของพอลิเมอร์โดยใช้
อินฟราเรด, โปรตอน, คาร์บอน, และ ฟอสฟอรัส นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี
ตรวจวัดมวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยใช้เจลเพอร์มิเอชันโครมาโตกราฟี ตรวจสอบความเสถียรต่อความ
ร้อนของพอลิเมอร์โดยใช้การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรีและดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่ง
คาลอริเมตรีและตรวจสอบปัจจัยเบื้องต้นที่บ่งชี้ถึงความสามารถในการติดไฟของพอลิเมอร์
โดยการวัดค่าครรชนิต่ำสุดของออกซิเจน (แอลไอไอ) ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อมวลโมเลกุลเฉลี่ย
และความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างต่อสมบัติเชิงความร้อน และความสามารถในการติดไฟของ
พอลิเมอร์ พบว่าพอลิฟอสโฟเนตและพอลิฟอสเฟตที่มีเปอร์เซ็นต์ฟอสฟอรัสสูง และพอลิฟอสเฟต
ที่มีอะตอมโบรมีนเป็นองค์ประกอบจะให้ค่าแอลไอไอสูง

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....เคมี.....ลายมือชื่อนิสิต.....

สาขาวิชา.....เคมี.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ปีการศึกษา.....2544.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4272332523: MAJOR CHEMISTRY

KEY WORD: POLYPHOSPHONATES/ POLYPHOSPHATES/ SOLUTION-POLYCONDENSATION /FLAME RETARDANT.

PANITHI SATISARAT: SYNTHESIS OF FLAME RETARDING POLYPHOSPHATES AND POLYPHOSPHONATES

THESIS ADVISOR: ASST. PROF. WORAWAN BHANTHUMNAVIN, Ph.D.

THESIS CO-ADVISOR: VARAWUT TANGPASUTHADOL, Ph.D. 105 pp.

ISBN 947-03-1649-2

Aromatic polyphosphonates and polyphosphates were synthesized from phenylphosphonic dichloride, *p*-bromophenylphosphorodichloridate and *p*-methylphenylphosphorodichloridate with bisphenol A, bisphenol E, bisphenol P-1,3, bisphenol P-1,4 and bisphenol C by low-temperature solution polycondensation. The polymers were characterized by IR, ^1H , ^{13}C and ^{31}P -NMR spectroscopy. The weight average molecular weights were determined by gel permeation chromatography. The thermal stability of polymer was studied by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. Preliminary indicating factor on polymer flammability was investigated by measuring the limiting oxygen index (LOI). Factors affecting weight average molecular weight as well as the relationship between the structure, thermal properties and flammability of polymer were studied. Polyphosphonates and polyphosphates with high phosphorus percentage, as well as, polyphosphates containing bromine atoms gave high LOI values.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department.....Chemistry.....Student's signature.....*Panithi Sathisararat*.....
Field of studyChemistry.....Advisor's signature.....*W. Bhanthumnavin*.....
Academic year.....2001.....Co-Advisor's signature.....*Varawut Tangpasuthadol*.....

ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to express his deep gratitude to his advisor, Assistant Professor Worawan Bhanthumnavin and co-advisor Dr. Varawut Tangpasuthadol for their generous guidance, help and encouragement throughout the course of this research. He is grateful to Associate Professor Sophon Roengsumran, Associate Professor Amorn Petsom and Dr. Aroonsiri Shitangkoon, the chairman and members of his thesis committee, respectively, for their valuable comments and suggestions.

In addition, the author would like to thank Associate Professor Amorn Petsom for his kind and valuable discussion as well as his permission to use an equipment for LOI measurements. He also would like to thank Assistant Professor Nuanphun Chantarasiri and Dr. Vipavee P. Hoven for giving advises. Furthermore, he is grateful to Assistant Professor Warinthorn Chavasiri for providing phosphorus oxychloride.

Appreciation is also expressed to the Faculty of Science, Chulalongkorn University for granting a teaching assistant fellowship during 2000-2001 and to the Graduate School for financial support as a part of this research work. Special thanks are acknowledged to Natural Products Research Laboratory for permission to use some equipment and instrument.

Finally, the author would like to thank his parents and friends for their love, understanding, and strong moral support. Without them, the author would have never been able to achieve this goal.

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	Pages
Abstract in Thai.....	iv
Abstract in English.....	v
Acknowledgement.....	vi
List of Figures.....	ix
List of Tables.....	x
List of Abbreviations.....	xi
CHAPTER I: INTRODUCTION.....	1
CHAPTER II: LITERATURE REVIEWS.....	3
2.1 Type of flame retardants.....	3
2.1.1 Inorganic and melamine flame retardants.....	3
2.1.2 Halogen-based flame retardants.....	3
2.1.3 Phosphorus-based flame retardants.....	4
2.2 Mechanism of action.....	5
2.2.1 Condensed-phase mechanism.....	5
2.2.1.1 Charring and related mechanism.....	5
2.2.1.2 Coating mechanisms.....	7
2.2.1.3 Effect on melt viscosity.....	7
2.2.1.4 Condensed phase free radical inhibition.....	7
2.2.2 Vapor phase mechanism.....	8
2.2.2.1 Chemical mode of action.....	8
2.2.2.2 Physical mode of action.....	8
2.2.3 Interaction with other flame retardants.....	8
2.2.3.1 Interaction with halogens.....	8
2.2.3.2 Interaction with antimony.....	9
2.3 Flammability testing.....	9
2.4 Economic aspects.....	10
2.5 Polyphosphates and polyphosphonates.....	10

CHAPTER III: EXPERIMENTAL	18
3.1 Chemicals	18
3.2 Measurements	18
3.3 Spectroscopy	18
3.4 Determination of the weight average molecular weight (\bar{M}_w)	19
3.5 General procedures for the preparation of polyphosphonate esters	20
3.6 The synthesis of polyphosphate esters	25
3.7 General procedure for flammability determination of polyphosphonate and polyphosphate esters	33
CHAPTER IV: RESULTS AND DISCUSSION	35
4.1 Polyphosphonates and polyphosphates	35
4.2 <i>p</i> -Substituted phenylphosphorodichloridate	36
4.3 Spectroscopic data of polyphosphates and polyphosphonates	37
4.4 Factors affecting \bar{M}_w of polyphosphonates and polyphosphates	38
4.4.1 Effect of monomer concentration	38
4.4.2 Effect of monomer ratio	39
4.4.3 Effect of reflux time	41
4.5 Determination of thermal properties of polyphosphonates and polyphosphates	44
4.6 Determination of flame retardant property of synthesized polymers	47
CHAPTER V: CONCLUSION	50
REFERENCES	52
APPENDIX	55
CURRICULUM VITA	105

List of Figures

Figure	Pages
2.1 The relationship between the amount of flame retardant chemicals in polyurethane and limiting oxygen index.....	4
2.2 The percent of flame retardant produced in Europe for the year 2003.....	10
2.3 Polyphosphates with various alkyl pendent groups.....	12
2.4 The structure of aromatic polyphosphates	13
2.5 The structure of aromatic polyphosphate and polyphosphonates for studies thermal properties and flammability.....	15
2.6 Structure of fluorine containing aromatic polyphosphates and polyphosphonates which shown good solubility and thermal stability.....	16
3.1 The calibration curve of polystyrene as a standard.....	19
3.2 The GPC chromatogram of polyphosphate 20c	20
3.3 Apparatus for limiting oxygen index (LOI) determination.....	34
4.1 Thermogravimetric trace of polymer 20b in air.....	45
4.2 The comparision T_d and % char yield of polyphosphonates and polyphosphates.....	46
4.3 The comparision T_g of polyphosphonates and polyphosphates.....	47
4.4 The comparison of LOI value of all synthetic polymers	49

List of Tables

Tables	Pages
4.1 ¹ H-NMR spectral data of polymers	38
4.2 The \overline{M}_w of polyphosphonates as a function of solvent volumes in solution polycondensation methods A and B.....	39
4.3 The result of \overline{M}_w of polyphosphonate where the ratio of monomers were varied.....	40
4.4 The \overline{M}_w of polyphosphonate obtained by using different reflux time.....	41
4.5 The best results on \overline{M}_w of polyphosphonates synthesized by using optimized condition.....	42
4.6 The result of \overline{M}_w of polyphosphonate 16b as a function of monomer concentration	42
4.7 The result of \overline{M}_w of polyphosphonate synthesized by solution polycondensation method C	43
4.8 The highest \overline{M}_w of each synthesized polyphosphonates	43
4.9 The highest \overline{M}_w of each synthesized polyphosphates	44
4.10 Thermal properties of synthetic polyphosphates and polyphosphonates	45
4.11 The LOI value and percentP of polyphosphonates and polyphosphates	48
5.1 Summarized results of all synthesized polymers	51

List of Abbreviations

ATH	aluminium trihydroxide
atm	atmosphere
bp	boiling point
Bisphenol A	4,4'-isopropylidenediphenol
Bisphenol C	4,4'-cyclohexylidenebisphenol
Bisphenol E	4,4'-ethylidenebisphenol
Bisphenol P-1,3	4,4'-(1,3-phenylenediisopropylidene)bisphenol
Bisphenol P-1,4	4,4'-(1,4-phenylenediisopropylidene)bisphenol
BP	4,4'-bisphenol
°C	degree Celsius
CMPD	chloromethylphosphonic dichloride
d	doublet (NMR)
dd	doublet of doublet (NMR)
2,7-DHN	2,7-dihydroxynaphthalene
ESR	electron spin resonance
g	gram
HET	hexachlorobicyclo[2,2,1]-hept-5-one-2,3-dicarboxylic acid
Hz	hertz
IR	infrared
<i>J</i>	coupling constant
LOI	limiting oxygen index
m	multiplet (NMR)
mL	milliliter
mm	millimeter
\bar{M}_w	weight average molecular weight
NMR	nuclear magnetic resonance
PDCP	phenoxy dichlorophosphate
PPDC	phenylphosphonic dichloride

ppm	parts per million
PVC	polyvinyl chloride
q	quartet (NMR)
RI	refractive index
s	singlet (NMR)
SDP	4,4'-sulfonyldiphenol
T_g	glass transition temperature
T_d	degradation temperature
TBBA	tetrabromobisphenol A
TDP	4,4'-thiodiphenol
THF	tetrahydrofuran
δ	chemical shift



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย