

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO - TECHNOLOGICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE MAKROMOLEKULÁRNÍCH LÁTEK
ODDĚLENÍ SYNTETICKÝCH POLYMERŮ, VLÁKEN A TEXTILNÍ
CHEMIE

**TVRDIDLA NA BÁZI DERIVÁTŮ
HEXACHLORO-CYKLO-TRIFOSFAZENU PRO EPOXIDOVÉ
PRYSKYŘICE**

Ing. Mgr. Lucie Zárybnická

Disertační práce

2017

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
MACROMOLECULAR MATERIALS
DEPARTMENT OF SYNTHETIC POLYMERS, FIBERS AND TEXTILE
CHEMISTRY

**CURING AGENTS BASED ON DERIVATIVES
HEXACHLORO-CYKLO-TRIPHOPHAZENE FOR EPOXY
RESINS**

Ing. Mgr. Lucie Zářybnická

Thesis
2017

Autor: Ing. Mgr. Lucie Zárybnická

Vedoucí práce: prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.

Školitel specialista: Ing. Miroslav Večeřa, CSc.

Konzultant: Ing. Eliška Stránská

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 8.12.2017

Ing. Mgr. Lucie Zárybnická

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych chtěla poděkovat za možnost dalšího vzdělávání panu prof. Ing. Petrovi Kalendovi, CSc. a Ing. Miroslavovi Večeřovi, CSc. Dále bych také chtěla poděkovat za spolupráci paní doc. Ing. Evě Černoškové, CSc., Ing. Jozefovi Rychlému, DrSc. a jeho kolegům na Ústavě polymerov v Bratislavě za umožnění testování vzorků z hlediska chování během procesu hoření pomocí kónického kalorimetru, Ing. Vladimíru Špačkovi, CSc. a Ing. Janě Machotové, Ph.D za spolupráci nad rámec tématu. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat prof. Ing. Jaromírovi Šňupárkovi, DrSc. za cenné odborné konzultace a také své rodině za podporu během studia.

SOUHRN

Předložená disertační práce se zabývá tematikou fosfazenů s jejich následným využitím jako retardérů hoření a zároveň tvrdidel pro reaktoplasty. Teoretická část je zaměřena na fosfazen, jejich historii, zejména na hexachloro-*cyklo*-trifosfazen, jeho vlastnosti a syntézu. V další části je věnována kapitola epoxidovým pryskyřicím, jejich přípravě a vytvrzování. V poslední části je rešerše zaměřena na retardéry hoření, na využití derivátů hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu jako vytvrzujících látek a zároveň retardérů hoření pro epoxidové pryskyřice, které jsou využívány v průmyslu.

V experimentální části disertační práce je první část věnována syntézám derivátů hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu, další část poté kapitole vytvrzování vybrané epoxidové pryskyřice pomocí připravených derivátů hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu a vybraným aminem pro porovnání vlastností, který se běžně jako tvrdidlo pro epoxidové pryskyřice používá. Jsou zde shrnuty použité metody charakterizace a sledován vliv použitých derivátů hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu na retardaci hoření.

Cílem předložené disertační práce byla syntéza nových derivátů hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu a jejich využití jako tvrdidel např. pro epoxidové pryskyřice a zároveň retardérů hoření.

Klíčová slova: fosfazen

hexachloro-*cyklo*-trifosfazen

vytvrzování

epoxidová pryskyřice

retardéry hoření

SUMMARY

The presented dissertation deals with the topic of phosphazenes with their subsequent use as flame retardants and curing agents for the thermosets. The theoretical part is focused on phosphazenes, their history, hexachloro-*cyclo*-triphosphazene, its properties and synthesis. The next part is devoted to epoxy resins, their preparation and curing. In the last part, the search was focused on flame retardants, the use of hexachloro-*cyclo*-triphosphazene derivatives as curing agents and flame retardants for bisphenol type epoxy resins, which have been commonly used in industry.

In the experimental part of the dissertation, the part is devoted to the synthesis of hexachloro-*cyclo*-triphosphazene derivatives, the curing of the selected epoxy resin with the prepared hexachloro-*cyclo*-triphosphazene derivatives and the comparison of the selected amine which is commonly used as a hardener for epoxy resins. It summarizes the methods used for characterization and the influence with respect using derivatives hexachloro-*cyclo*-triphosphazene to fire retardancy.

The aim of this dissertation was the synthesis of new hexachloro-*cyclo*-triphosphazene derivatives used as both fire retardants and hardeners for epoxy resins.

KEY WORDS: phosphazenes

hexachloro-*cyclo*-triphosphazene

curing

epoxy resin

flame retardants

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

ACN	acetonitril
ATR	technika zeslabené úplné reflektance (Attenuated Total Reflectance)
BFR	bromované retardéry hoření
DekaBDE	dekabromdifenylethery
DETA	diethylentriamin
DGEBA	dianglycidylether bisfenolu A
DPTA	dipropylentriamin
DTCATP	diaminotetracyklohexylamino- <i>cyklo</i> -trifosfazen
EHC	efektivní spalné teplo (Effective Heat of Combustion) [MJ/kg]
EDX	energiově-disperzní spektrometr rtg záření s vysokým rozlišením (Energy Dispersive X-ray Analysis)
FT-IR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (Fourier Transform Infrared)
HACTP	hexaallylamino- <i>cyklo</i> -trifosfazen
HCACTP	hexacyklohexylamino- <i>cyklo</i> -trifosfazen
HCCTP	hexachloro- <i>cyklo</i> -trifosfazen
Hek.	vodíkový ekvivalent [g/mol]
HICTP	hexaisofofondiamino- <i>cyklo</i> -trifosfazen
HRR	rychlost uvolňování tepla (Heat Release Rate) [kW/m ²]
HSDATP	hexa(trimethoxysilyl)propylethylendiamino- <i>cyklo</i> -trifosfazen
IPDA	isofofondiamin
M	molární hmotnost [g/mol]
MARHE	maximální průměrné rychlosti tepelných emisí (Maximum Average Rate of Heat Emission) [kW/m ²]
MLR	hmotnostní ztráty (Mass Loss Rate) [g/s]
MS	hmotnostní spektrometrie (Mass spectrometry)
NMR	nukleární magnetická rezonance (Nuclear Magnetic Resonance)
PBB	polybromované bifenyly
PBDE	polybromované difenylethery
RoHS	omezení používání nebezpečných látek (Restriction of the use of Hazardous Substances)
RTG	rentgen

SEA	specifická oblast zániku (Specific Extinction Area) [m ² /kg]
TEA	triethylamin
TETA	triethylentetramin
Tg	teplota skelného přechodu (glass temperature) [°C]
TGA	termogravimetrická analýza
THR	celkové uvolněné teplo (Total Heat Release) [MJ/m ²]
TOC	celková spotřeba kyslíku (Total Oxygen Consumed) [g]
TSR	celkové množství uvolněného kouře (Total Smoke Release) [m ² /m ²]

OBSAH

1	Úvod	12
2	Cíle práce	13
3	Teoretická část	14
3.1	Fosfazeny	14
3.1.1	Historie fosfazenů	14
3.1.2	Hexachloro- <i>cyklo</i> -trifosfazen	15
3.1.3	Nukleofilní reakce	16
3.2	Epoxidové pryskyřice	19
3.2.1	Syntéza epoxidových pryskyřic	19
3.2.2	Tvorba sítí	21
3.2.3	Vytvrzování epoxidových pryskyřic	22
3.2.3.1	Tvrdidla	23
3.2.3.2	Vytvrzování pomocí polyaminů	24
3.3	Retardéry hoření	26
3.3.1	Působení retardérů hoření	26
3.3.1.1	Fyzikální působení	26
3.3.1.2	Chemické působení	26
3.3.2	Druhy retardérů hoření	27
3.3.3	Retardéry hoření pro epoxidové pryskyřice	29
3.3.4	Fosfazeny jako retardéry hoření pro epoxidové pryskyřice	30
3.3.4.1	Mechanismus působení cyklofosfazenů	31
4	Experimentální část	32
4.1	Seznam použitých chemikálií	32
4.2	Použité metody	34
4.2.1	Titrační metody	34
4.2.2	Instrumentální analytické metody	38
4.2.3	Charakterizace systémů z hlediska vlastností v průběhu hoření	42
4.3	Syntézy	44
4.3.1	Syntéza hexachloro- <i>cyklo</i> -trifosfazenu (HCCTP)	44
4.3.2	Syntéza hexaisofofondiamino- <i>cyklo</i> -trifosfazenu (HICTP)	45
4.3.3	Syntéza hexaallylamino- <i>cyklo</i> -trifosfazenu (HACTP)	46
4.3.4	Syntéza hexacyklohexylamino- <i>cyklo</i> -trifosfazenu (HCACTP)	47

4.3.5	Syntéza diaminotetracyklohexylamino- <i>cyklo</i> -trifosfazenu (DTCATP)	48
4.3.6	Syntéza hexa(trimethoxysilyl)propylethylendiamino- <i>cyklo</i> -trifosfazen (HSDATP)	49
4.4	Vytvrzování epoxidové pryskyřice	50
5	Výsledky a diskuse	52
5.1	Syntéza a charakterizace HCCTP	52
5.2	Syntézy derivátů HCCTP a jejich charakterizace	55
5.2.1	HICTP	56
5.2.2	HACTP	60
5.2.3	HCACTP	65
5.2.4	DTCATP	69
5.2.5	HSDATP	73
5.3	Charakterizace epoxidové pryskyřice	77
5.4	Vytvrzování epoxidové pryskyřice	80
5.5	Charakterizace vytvrzených vzorků epoxidové pryskyřice	89
6	Závěr	102
7	Seznam použité literatury	104
8	Seznam obrázků	113
9	Seznam tabulek	116
10	Publikační činnost	118
11	Přílohy	120

1 Úvod

Jedním z nejrozšířenějších typů polymerů jsou reaktoplasty, mezi které patří epoxidové pryskyřice. Epoxidové pryskyřice jsou viskózní kapaliny, které po vytvrzení, a tedy vzniku 3D sítě, vykazují řadu aplikačních možností a výborných vlastností, mezi které patří výborná chemická odolnost, adheze, termické a elektroizolační vlastnosti [1]. Principem vytvrzování epoxidových pryskyřic je reakce mezi epoxidovými, popř. hydroxylovými skupinami epoxidové pryskyřice s tzv. tvrdidly, která lze dělit na polyadiční, obsahující aktivní vodíky (aminy, thioly, anhydridy), a polymerační. Pole využití epoxidových pryskyřic je značně rozsáhlé. Epoxidové pryskyřice nacházejí uplatnění jako lepidla, zalévací hmoty, pojiva kompozitních materiálů nebo jako práškové barvy. Nevýhodou vytvrzených epoxidových pryskyřic je jejich chování během hoření (vývin kouře, rychlost hoření, spotřeba kyslíku) [2]. Pro zlepšení odolnosti proti hoření byly studovány sloučeniny obsahující ve své struktuře atomy fosforu a dusíku.

Mezi nejvýznamnější představitele těchto sloučenin obsahujících již zmíněné atomy fosforu a dusíku patří fosfazeny, jejichž nejvýznamnějším zástupcem je hexachloro-*cyklo*-trifosfazen (HCCTP). Atomy chlóru HCCTP jsou velmi reaktivní, což umožňuje přípravu velkého množství substitučních derivátů, které nacházejí svoje uplatnění v mnoha průmyslových odvětvích. Fosfazeny lze aplikovat k polymerům aditivně nebo je zabudovat do struktury. Fosfazeny lze obecně využít např. jako retardéry hoření [3-6], antioxidanty [7], pesticidy [8] nebo v lékařství jako kancerostatika [9]. Vedle nepřeberného množství různých derivátů existují v širokém měřítku také polyfosfazeny, ať už termoplasty nebo elastomery, které mají taktéž velmi rozmanité použití [10-14].

2 Cíle práce

- Připravit nové deriváty hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu nukleofilní substitucí vybranými aminy (N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)ethylendiamin, cyklohexylamin, isoforondiamin, allylamin).
- Charakterizovat připravené deriváty hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu pomocí elementární analýzy, stanovení obsahu chlóru spalováním, stanovení aminového čísla, stanovení indexu lomu, popř. stanovení bodu tání, infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR), termogravimetrické analýzy (TGA), ³¹P nukleární magnetické rezonance (NMR), hmotnostní spektrometrie (MS).
- Využít připravené deriváty hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu jako tvrdidla pro vybranou komerčně dostupnou epoxidovou pryskyřici CHS EPOXY E520.
- Charakterizovat připravené vzorky vytvrzené epoxidové pryskyřice jak z hlediska struktury, tak z hlediska chování během procesu hoření pomocí kónického kalorimetru.
- Porovnat výsledky vytvrzené epoxidové pryskyřice připravenými deriváty hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu s běžně používaným tvrdidlem na bázi aminu (isoforondiamin).

3 Teoretická část

3.1 Fosfazeny

Fosfazeny tvoří skupinu lineárních a heterocyklických sloučenin a patří mezi nejvýznamnější představitele dusíkofosforečných sloučenin s opakujícím se vazebným uskupením $-P=N-$. Obecným vzorcem fosfazenů je následující $(NPR_2)_n$. Vlastnosti fosfazenů jsou ovlivněny substituenty, které jsou vázány na atomy fosforu. Většinou jsou fosfazeny bílé krystalické látky rozpustné v běžných rozpouštědlech. Z pohledu reakčního mechanismu snadno reagují s nukleofily, přičemž dochází ke vzniku velkého množství substitučních derivátů s výhodnými vlastnostmi pro potenciální průmyslové aplikace. Fosfazeny lze rozdělit podle typu řetězce na lineární a cyklické. Nejběžnějším cyklickým fosfazenem je hexachloro-cyklo-trifosfazen [15].

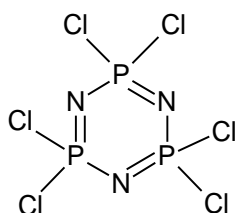
3.1.1 Historie fosfazenů

Historie fosfazenů je značně obsáhlá a sahá až do roku 1834, kdy nezávisle na sobě připravili J. von Liebig a F. Wöhler první cyklické sloučeniny obsahující fosfor a dusík. Cyklické sloučeniny se jim podařilo připravit reakcí chloridu fosforečného s amoniakem, jejichž sumární vzorec byl $N_2P_3Cl_5$ nebo NP_2Cl_3 [16]. Ch. Gerhardt reakcí PCl_5 s NH_3 zmíněnou sloučeninu také připravil, avšak ve velmi malém výtěžku [17]. Jeho hlavním přínosem v oblasti fosfazenů bylo zjištění, že již zmíněný vzorec je nepravděpodobný. O největší přínos v chemii fosfazenů se zasloužil H.N. Stokes [18-21] v 2. polovině 19. století. Popsal reakce fosfazenů, jejich chemické a fyzikální vlastnosti a jako první navrhnul cyklickou strukturu $(NPCl_2)_3$. Podařilo se mu také identifikovat i další cyklické fosfazeny $(NPCl_2)_n$, kde $n = 4-7$. V roce 1896 připravil fosfazen polymerního charakteru poly(dichlorofosfazen) zahříváním HCCTP při teplotě $250\text{ }^\circ\text{C}$ [22].

J.A.A. Ketelaar a T.A. Vries navrhli pomocí rentgenové (RTG) difrakce v roce 1939 definitivně již dříve předpokládanou cyklickou strukturu. Chemie fosfazenů se rozvíjela i v dalších letech. V 60. a zvláště v 70. letech se výzkum zabýval nejen přípravou nových sloučenin a jejich vlastnostmi, ale také studiem reakčních mechanismů. Dodnes je trendem syntetizovat nové deriváty fosfazenů se širokým aplikačním uplatněním v lékařství, v průmyslu nebo zemědělství.

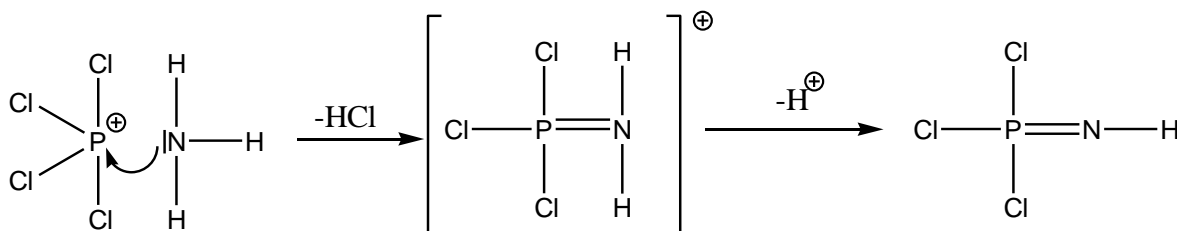
3.1.2 Hexachloro-cyklo-trifosfazen

Mezi nejznámější cyklické halogenofosfazeny patří HCCTP (Obr. 1), který tvoří bílé krystalky na vzduchu stálé s teplotou tání mezi 113-114 °C. HCCTP je rozpustný v nepolárních rozpouštědlech [23]. Struktura HCCTP je charakterizovaná úhly N-P-N a P-N-P = 120°, Cl-P-Cl = 102° a molární hmotností 347,66 g/mol. Molekula HCCTP tedy není planární [24].



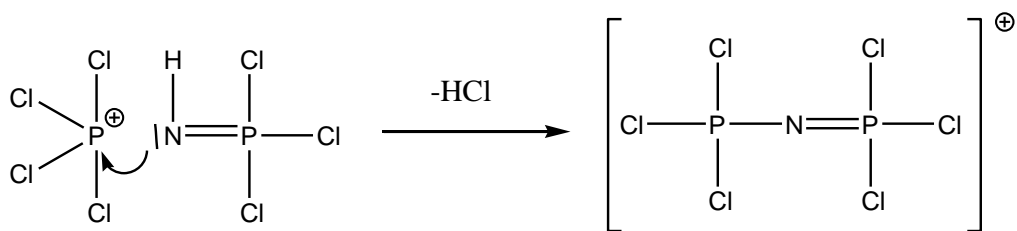
Obr. 1: Struktura hexachloro-cyklo-trifosfazenu.

HCCTP lze připravit reakcí chloridu amonného a chloridu fosforečného v prostředí vroucího symetrického tetrachloretanu. V průběhu této reakce vzniká nejen hexachloro-cyklo-trifosfazen, ale také vyšší homology, např. oktachloro-cyklo-tetrafosfazen ($P_4N_4Cl_8$), od kterého se HCCTP odděluje krystalizací z n-heptanu s následnou sublimací. Vznik HCCTP probíhá ve třech krocích. Prvním krokem je syntéza monofosfazenu, druhým krokem je lineární polymerizace monofosfazenu a třetím krokem je pak jeho cyklizace. Existuje více teorií zabývající se vznikem monofosfazenu [25]. První je teorie, kdy se předpokládá vznik iontové sloučeniny $NH_4^+PCl_6^-$, ve které opačně nabitě ionty navzájem reagují za eliminace HCl. Druhá teorie předpokládá mechanismus navržený Becke-Goehringovou a Lehrem (Obr. 2).



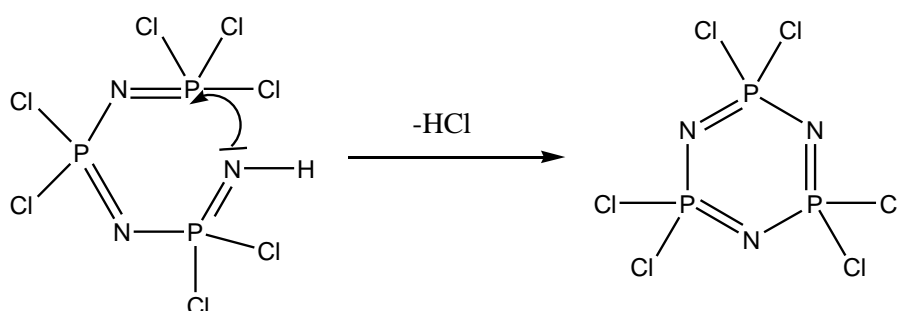
Obr. 2: Vznik monofosfazenu.

Dalším krokem přípravy cyklického fosfazenu je již výše zmíněná lineární polymerizace monofosfazenu, kdy volný elektronový pár atomu dusíku v monofosfazenu Cl_3PNH je cílem dalšího nukleofilního ataku (Obr. 3).



Obr. 3: Lineární polymerizace monofosfazenu.

Cyklizace probíhá podle Goehringové, Flucka, Baileyho a Parkera [26] reakcí terminálních skupin $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}$ a $=\text{NH}$ lineárních řetězců za současného odštěpení HCl (Obr. 4). Samozřejmě i zde existuje více teorií diskutujících vznik cyklických fosfazenu [27-28].



Obr. 4: Cyklizace.

3.1.3 Nukleofilní reakce

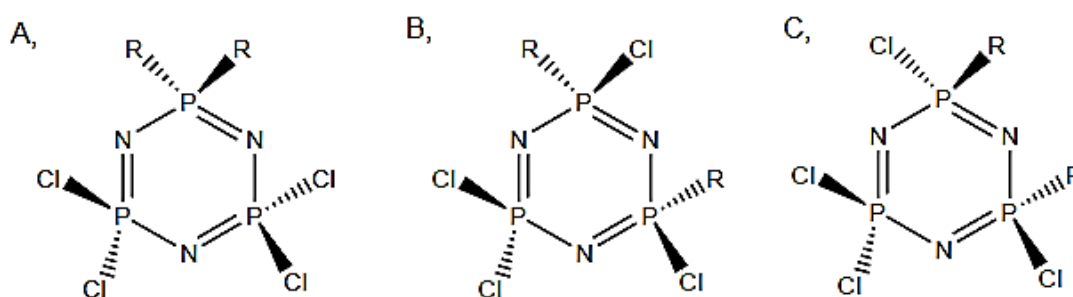
Halogenocyklofosfazeny podléhají nukleofilním substitucím. Vazba mezi atomy fosforu a chlóru je polární a atom chlóru lze tedy nahradit jiným substituentem. Atomy fosforu jsou tedy napadány nukleofily a v průběhu reakce jsou elektronově deficitní, tento jev umožňuje substituci atomu halogenu [29].

Substituce může nastat na stejném nebo také jiném atomu fosforu v molekule cyklofosfazenu. Důsledkem indukčního efektu v molekule je zmenšování elektronové hustoty v reakčním centru. Substituenty primárně vázané na atomu fosforu lze podle velikosti záporného indukčního efektu seřadit $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$. V případě, že ligand obsahuje volný elektronový pár, při substituci se může uplatnit kladný mezomerní efekt. Substituenty primárně vázané na atomu fosforu lze podle velikosti $+M$ seřadit: $-\text{NR}_2 > -\text{NH}_2 > -\text{OH} > -\text{OR} > -\text{X} > -\text{CH}_3 > -\text{CHR}_2 > -\text{C}_6\text{H}_5$ [29].

Molární poměr výchozích látek ovlivňuje rozsah a průběh nukleofilních substitucí. Při nadbytku nukleofilního činidla obvykle nastává náhrada více atomů chlóru v molekule HCCTP . Pokud dojde k náhradě dvou atomů chlóru na stejném atomu fosforu, jedná

se o substituci geminální. Proběhne-li substituce na různých atomech fosforu, jedná se o negeminální substituci. Negeminální substituci doprovází navíc vznik geometrických izomerů *cis*- a *trans*- (Obr. 5). Průběh substituce je ovlivněn typem substituentů. Díky omezenému dosahu indukčního efektu nastává snáze substituce geminální, avšak u jiných substituentů, díky menšímu indukčnímu efektu nebo také mezomernímu efektu, dojde ke zvýšení elektronové hustoty na atomu fosforu, což vede k negeminální substituci [30].

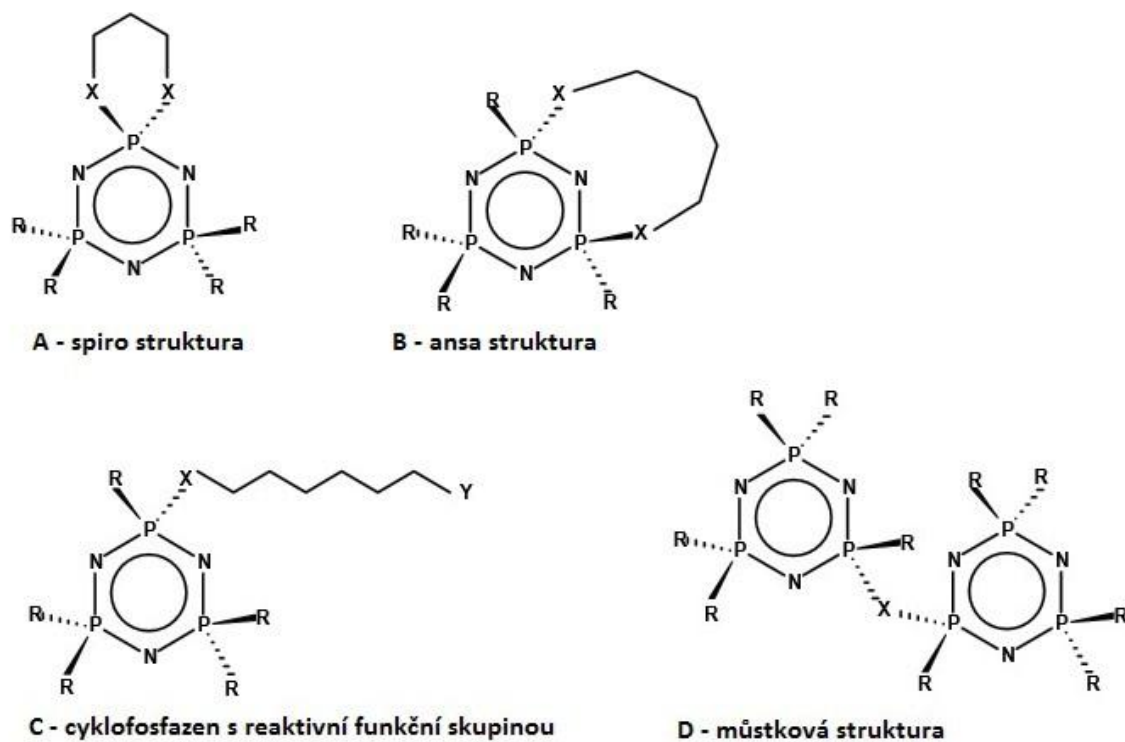
Pod pojmem geminální substituce si lze představit, že dochází na jednom atomu fosforu nebo na dvou atomech fosforu k náhradě dvou, resp. čtyřech atomů halogenu. Produktem je geminální polohový izomer. U negeminální substituce dochází k substituci na různých atomech fosforu a produktem je negeminální polohový izomer s geometrickou izomerií *cis*- a *trans*- [31-32].



Obr. 5: Ukázka geminální a negeminální nukleofilní substituce.

A - geminální, B - negeminální *cis*-izomer, C - negeminální *trans*-izomer

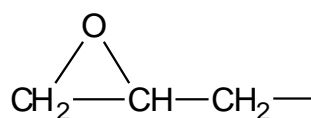
Při nukleofilní substituci s využitím bifunkčního reagentu může docházet ke vzniku následujících typů produktů, a to tzv. *spiro* deriváty (Obr. 6-A), *ansa* deriváty (Obr. 6-B), deriváty s reaktivní funkční skupinou (Obr. 6-C) nebo můstkové deriváty (Obr. 6-D) [33-34].



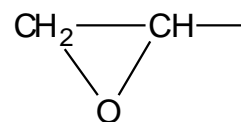
Obr. 6: Struktury derivátů cyklofosfazenu (A-D) vzniklých reakcí bifunkčních reagentů [15].

3.2 Epoxidové pryskyřice

Pod pojmem epoxidové pryskyřice rozumíme sloučeniny, které obsahují v molekule více než jednu epoxidovou (oxiranovou) skupinu. Epoxidové pryskyřice můžeme rozdělit na dva typy (Obr. 7), a to na epoxidové pryskyřice obsahující glycidylové skupiny ve struktuře a na epoxidové pryskyřice obsahující epoxidové skupiny [1].



glycidylová skupina (2,3-epoxypropyllová skupina)



epoxidová skupina

Obr. 7: Skupiny obsažené ve struktuře epoxidové pryskyřice.

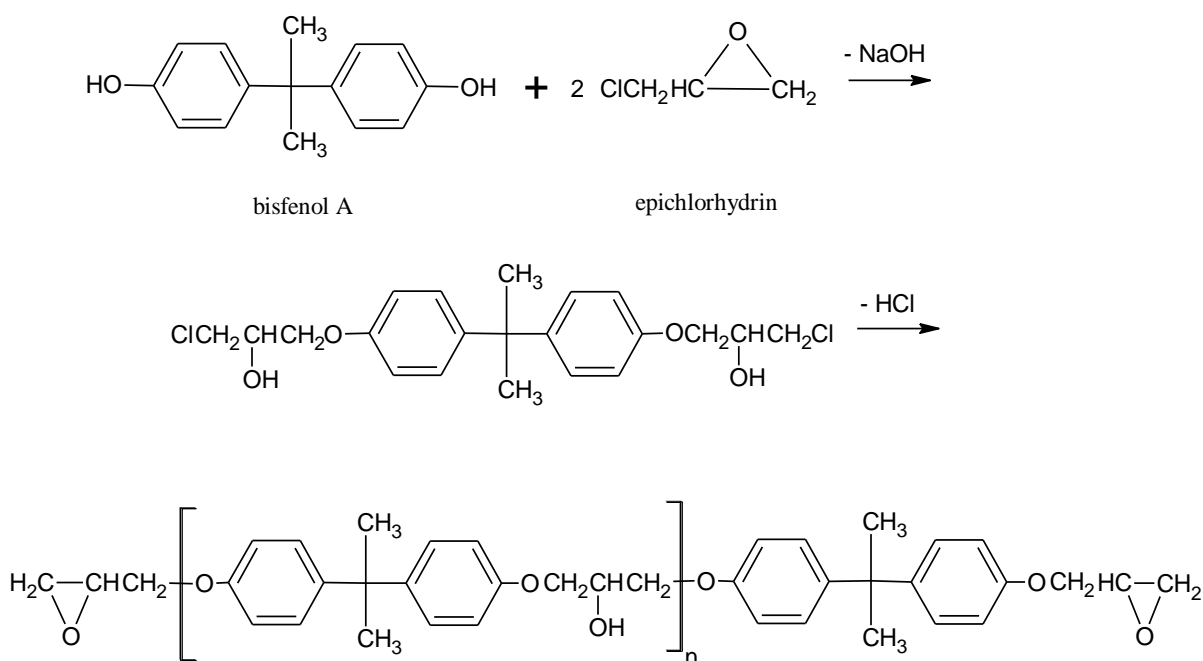
Historie epoxidových pryskyřic sahá do roku 1891, kdy byly naznačeny první pokusy o přípravu epoxidových pryskyřic. První patent, který se zabýval přípravou epoxidové pryskyřice kondenzací aminu se sloučeninou obsahující epoxidové skupiny, byl udělen P. Schlackovi z Německa již v roce 1934 [35]. V roce 1936 připravil epoxidovou pryskyřice bisfenolového typu P. Castan ve Švýcarsku, který v roce 1938 za její přípravu získal také patent. Ve stejné době připravil epoxidovou pryskyřici v USA také S.O. Greenleem s vyšší molární hmotností a v roce 1941 získal za tuto syntézu patent [36].

3.2.1 Syntéza epoxidových pryskyřic

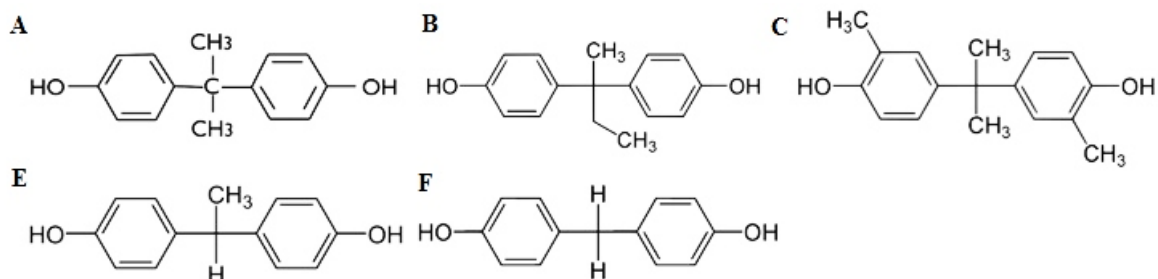
Nejvýznamnější skupinou epoxidových pryskyřic jsou produkty připravené alkalickou kondenzací látek s fenolickou hydroxylovou skupinou a epihalogenhydrinem, nejčastěji se jedná o epichlorhydrinem [38]. Nejběžnějšími výchozími surovinami pro přípravu epoxidové pryskyřice jsou tedy 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propan (= dian, bisfenol A) a epichlorhydrin. Epoxidové pryskyřice jsou připravovány pomocí kondenzace za vzniku produktu a nízkomolekulární látky. Při této kondenzaci probíhají dvě hlavní reakce, a to nejprve adice epoxidové skupiny epichlorhydrinu na fenolický hydroxyl katalyzovaná přítomností alkalických látek, potom odštěpení chlorovodíku ze vzniklých chlorhydrinetherů za vzniku epoxidové skupiny (Obr. 8). Epoxidová skupina zůstává buď zachována nebo dále reaguje s fenolickým hydroxylem další molekuly dianu za vzniku vysokomolekulárního

produktu. Kromě těchto hlavních reakcí probíhá ještě několik vedlejších, např. částečná hydrolýza epoxidových skupin vodou za zvýšené teploty na dioly.

Bisfenol A patří do skupiny organických sloučenin na bázi difenylmethanu. Na bázi difenylmethanu existuje více podobných sloučenin jako je bisfenol A, např. bisfenol B, C, E, F (Obr. 9) a mnoho dalších [39], které ale nenacházejí takové rozsáhlé uplatnění v praxi. K dalším typům epoxidových pryskyřic patří epoxidová pryskyřice na bázi bisfenolu F, epoxidová pryskyřice na bázi novolaku, epoxidová pryskyřice na bázi glycidylaminu.



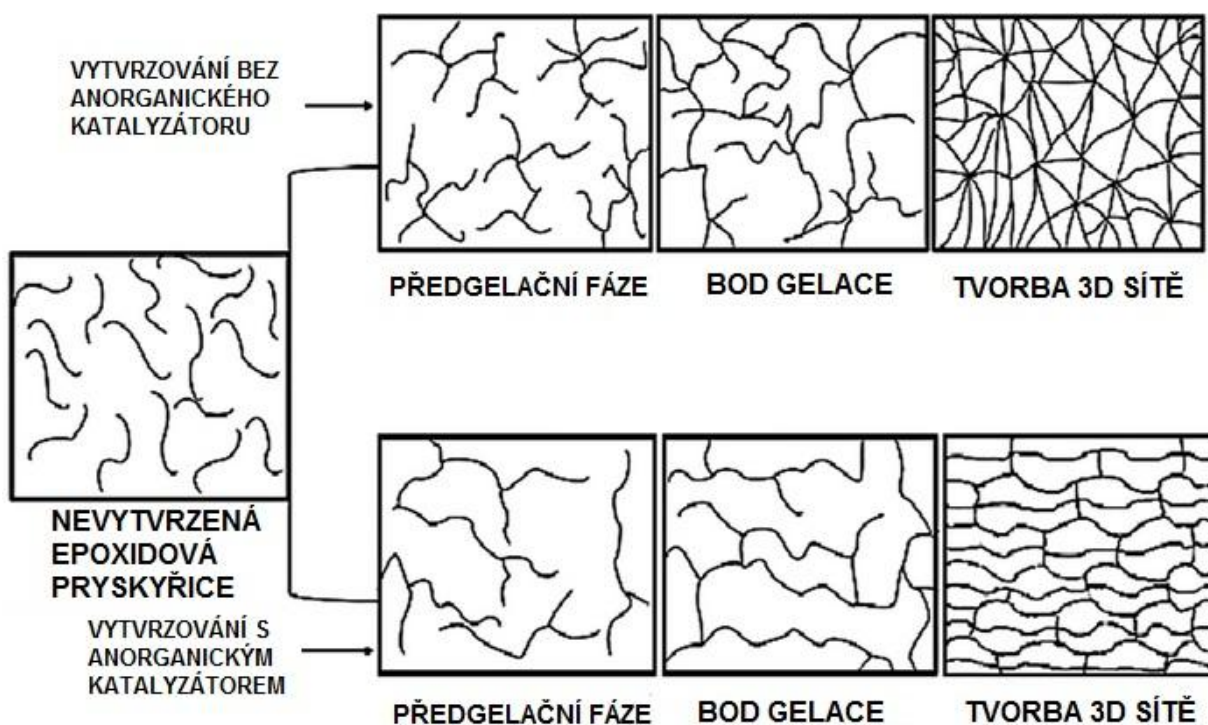
Obr. 8: Syntéza epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu A [38].



Obr. 9: Struktury bisfenolů A-F [39].

3.2.2 Tvorba sítí

V případě reakcí dvoufunkčních jednotek dochází k tvorbě lineárních polymerů, když bude mít jedna reagující jednotka více funkčních skupin než dvě, dojde ke vzniku sítí s následným vybudováním 3D sítě pomocí vytvrzení. K polymerům, které reagují tímto mechanismem, patří právě již zmíněné epoxidové pryskyřice. Sít'ování probíhá následujícím sledem reakcí, nejprve dochází k růstu molekul a polydisperzitě systému, následuje dosažení bodu gelace. Po dosažení bodu gelace se systém skládá ze dvou částí, a to z gelu (nekonečná struktura) a ze solu (molekuly mají konečnou velikost). Následně dochází ke snižování obsahu solu a polydisperzity [40] (Obr. 10).



Obr. 10: Schéma průběhu procesu sít'ování až po tvorbu 3D sítě s využitím a bez využití anorganického katalyzátoru.

Tvorba sítí patří k velmi obtížně prokazatelným dějům, jelikož během vytvrzování hrají důležitou roli amorfní struktury polymeru. K instrumentálním technikám, které lze využít pro zkoumání tvorby sítí, patří FT-IR spektroskopie a NMR. Tvorbou sítí se zabývalo již více vědeckých skupin [41-43].

3.2.3 Vytvrzování epoxidových pryskyřic

Vytvrzování epoxidových pryskyřic je proces, během kterého se převádějí nízkomolekulární, rozpustné a tavitelné epoxidové monomery a oligomery na netavitelné a nerozpustné polymery, které mají převážně trojrozměrnou strukturu [37]. Vytvrzovací reakce epoxidových pryskyřic mají vždy iontový charakter. Vytvrzovací reakci lze urychlit přidáním protondonorových sloučenin jako jsou např. alkoholy, které s epoxidovou skupinou vytvářejí vodíkové vazby. Vzniklé vodíkové vazby poté usnadňují atak nukleofilu na uhlíkový atom epoxidového kruhu. Vytvrzování epoxidových pryskyřic lze uskutečnit třemi způsoby, a to polyadicí, polykondenzací nebo polymerizací. Polyadice probíhá na epoxidových skupinách, polykondenzace na hydroxylových skupinách a poslední možností je myšlena iontová polymerizace epoxidových skupin.

Pro vytvrzování pomocí polyadice na epoxidových skupinách se využívají sloučeniny s pohyblivými vodíkovými atomy. K takovýmto sloučeninám patří polyaminy, anhydridy polykarboxylových kyselin nebo polythioly. Kdybychom měli seřadit tyto sloučeniny podle reaktivity, tak bychom za nejméně reaktivní označili fenoly < anhydridy < aromatické aminy < cykloalifatické aminy < alifatické aminy < thioly. Thioly neboli merkaptany jsou schopné vytvrzovat epoxidové pryskyřice již při teplotě okolí, výsledné produkty ale nevykazují vysokou tepelnou a chemickou odolnost. S tímto typem vytvrzování se můžeme setkat v běžném životě, např. chemická lepidla ve stavebnictví. Vytvrzování pomocí fenolů probíhá za zvýšené teploty (kolem 100 °C), na rozdíl od ostatních typů tvrdidel. Fenoly poskytují výsledným produktům dobré tepelné vlastnosti a dobrou odolnost proti chemikáliím. Anhydridy vytvrzují epoxidové pryskyřice také při vyšší teplotě, tyto systémy nacházejí uplatnění v energetice. Samotný průběh procesu vytvrzování lze detekovat pomocí FT-IR spektroskopie nebo DSC analýzy. Díky těmto instrumentálním metodám můžeme sledovat rychlost reakce a stupeň konverze [44].

3.2.3.1 Tvrdidla

Jak již bylo naznačeno v předcházející kapitole k nejběžnějším polyadičním tvrdidlům patří polyaminy, polyamidy, polyfenoly, polysulfidy, anhydridy a další. Výběrem tvrdidla můžeme ovlivnit vlastnosti vytvrzené epoxidové pryskyřice, hlavně dobu a teplotu vytvrzování, mechanické a chemické vlastnosti apod. [31]. Z hlediska teploty vytvrzování můžeme tvrdidla klasifikovat na tvrdidla vytvrzující epoxidové pryskyřice za laboratorní teploty a na tvrdidla vytvrzující epoxidy za zvýšených teplot.

Polyaminy

Polyaminy můžeme dělit na alifatické, alicyklické a aromatické. Mezi nejběžnější tvrdidla na bázi alifatických a alicyklických polyaminů patří diethylentriamin (DETA), dipropylenetriamin (DPTA), triethylentetramin (TETA), isoforondiamin (IPDA), m-xylendiamin, N-aminoethylpiperazin [45-49]. K výhodám jmenovaných tvrdidel patří hlavně jejich možné použití již za běžné teploty. Systémy vytvrzené zmíněnými tvrdidly lze uplatnit pro lepidla, plastbetony nebo nátěrové hmoty.

Mezi aromatické polyaminy patří m-fenylendiamin, 4,4'-diamidodifenylmethan, 4,4'-diamidodifenylnsulfon [50-52]. Oproti alifatickým polyaminům potřebují být vytvrzovány při zvýšené teplotě. Poskytují ale v porovnání s alifatickým produkty s lepšími mechanickým vlastnosti, odolností proti vnějším vlivům, pevnostmi. Systémy vytvrzené cyklickými polyaminy nacházejí uplatnění u lisovacích hmot, kompozitů.

Dikyandiamid

Pro lepidla nebo lamináty má velký význam jako tvrdidlo dikyandiamid, který je i hygienicky nezávadný. Systémy jsou vytvrzovány za zvýšených teplot s přidavkem terciárních aminů s funkcí urychlovače [53-55].

Polythioly

Vytvrzování pomocí polythiolů probíhá na základě reakcí mezi -SH skupinou polythiolu a epoxidovou skupinou epoxidové pryskyřice. Mezi nejfrekventovanějšími polythioly patří ester kyseliny thioglykolové a trimethylolethanu [56]. Tak jako alifatické polyaminy reagují i polythioly při běžné teplotě.

Anhydridy

Jako tvrdidla mají anhydridy v oblasti vytvrzování epoxidových pryskyřic široké pole uplatnění, např. v elektrotechnice pro impregnaci nebo laminaci. Mezi využívané anhydridy patří anhydrid dikarboxylové kyseliny, ftalanhydrid apod. [57-62]. Tak jako cyklické polyaminy, tak i anhydridy vytvrzují epoxidové pryskyřice při zvýšených teplotách.

3.2.3.2 Vytvrzování pomocí polyaminů

Primární a sekundární alifatické polyaminy dovolují vytvrzovat epoxidové pryskyřice za normální teploty. Reakce (Obr. 11) probíhá za vzniku hydroxylové skupiny a sekundární aminoskupiny. Vzniklá sekundární aminoskupina dále reaguje stejným způsobem za vzniku terciární aminoskupiny [63]. Terciární aminové skupiny působí katalyticky a dochází k polymerizaci epoxidových skupin za vzniku polyetheru. Dalšími reakcemi, které probíhají při vytvrzování je homopolymerizace epoxidových skupin a reakce mezi hydroxylovými skupinami a epoxidovou skupinou za vzniku etheru. K homopolymerizaci epoxidových skupin nedochází bez přítomnosti katalyzátorů [64]. Důležitou podmínkou, aby proběhlo vytvrzování pomocí polyaminů, je obsah minimálně třech aktivních vodíků v molekule polyaminu. K nejvíce používaným polyaminům v praxi patří již zmíněný diethylentriamin, dipropyldentriamin, triethylentetramin nebo isofofondiamin [65].

Další skupinu tvrdidel tvoří aromatické polyaminy, které poskytují epoxidovým pryskyřicím vyšší tvarovou stálost za tepla, lepší mechanické vlastnosti a odolnost proti chemikáliím. K nejpoužívanějším aromatickým polyaminům patří m-fenylendiamin, 4,4-diaminodifenylmethan nebo 4,4-diaminodifenylylsulfon. Aromatické aminy poskytují epoxidovým pryskyřicím lepší mechanické vlastnosti a vyšší pevnost v porovnání s alifatickými aminy.

3.3 Retardéry hoření

Retardéry hoření mohou potlačit nebo dokonce zastavit proces hoření. Retardéry hoření mohou fungovat chemicky nebo fyzikálně v pevné, kapalné nebo v plynné fázi. Zasahují do jednotlivých částí hoření od zahřívání přes rozklad a vznícení až po šíření ohně. Uvedené reakce neprobíhají jednotlivě, ale jako komplex procesů, které mají mnoho individuálních stupňů současně s jedním dominujícím [66].

3.3.1 Působení retardérů hoření

3.3.1.1 Fyzikální působení

Fyzikální působení retardérů hoření můžeme rozdělit do tří částí [67-68], a to na:

1. Vytvoření ochranné vrstvy

Retardéry hoření vytvářejí vrstvu s malou tepelnou vodivostí, která snižuje přenos tepla ze zdroje přes vrstvu do materiálu s redukcí rychlosti rozkladu polymerního materiálu. Tímto způsobem funguje jako retardér hoření fosfor, kdy během jeho tepelného rozkladu dochází ke vzniku ochranné vrstvy obsahující pyrofosforické nebo polyfosforové směsi. Vytvoření ochranné vrstvy nastává také při použití kyseliny borité, anorganických sloučenin boru nebo lehce tavitelného skla.

2. Protekce ochlazením

Rozklad aditiv vede k reakcím, které odebírají teplo a mění energetickou bilanci spalování. Tímto mechanismem funguje hydroxid hlinitý.

3. Začlenění inertní substance a aditiv, které vyvíjejí inertní plyny při rozkladu.

3.3.1.2 Chemické působení

Nejvýznamnější uplatnění chemického působení retardérů hoření lze sledovat v kondenzované a plynné fázi hoření. V kondenzované fázi může docházet ke dvěma typům reakcí:

1. Rozklad polymeru může být zpomalen retardérem hoření.

2. Retardér hoření se podílí na procesu tvorby vrstvy uhlíku na povrchu polymerního materiálu.

V plynné fázi hoření nastává proces zapálení, který má radikálový charakter. Pomocí retardérů hoření nebo jejich produktů při rozkladu lze tento proces přerušit.

3.3.2 Druhy retardérů hoření

Podle chemického složení je možné retardéry hoření rozdělit do čtyř skupin:

- anorganické,
- halogenované,
- na bázi fosforu,
- na bázi dusíku.

Další dělení je založeno na druhu vazby s materiálem:

- aditivní (bez chemické vazby na polymer),
- reaktivní (zakomponovány do struktury materiálu pomocí chemické vazby).

Existuje nepřeberné množství retardérů hoření. Retardéry hoření obsahují ve své struktuře alespoň jeden z prvků jako je chlór, brom, hliník, bor, dusík, fosfor nebo křemík [69].

Anorganické retardéry hoření

Mezi retardéry hoření této skupiny patří hydroxidy kovů alkalických zemin [70-71], oxidy antimonu, boritan zinečnatý, cíničitan, anorganické sloučeniny fosforu a grafit. Mezi nejvýznamnější hydroxidy kovů patří hydroxid hlinitý a hydroxid hořečnatý. Při použití těchto retardérů dochází během hoření k uvolňování inertních plynů a k tvorbě ochranné vrstvy na povrchu polymerního materiálu [72-74].

Retardéry hoření na bázi fosforu

Retardéry hoření na bázi fosforu nachází uplatnění jak v pevné, tak v plynné fázi procesu hoření [75]. V plynné fázi působí hlavně retardéry s obsahem halogenu, kdy dochází k vychytávání volných radikálů, a tím dochází k omezení exotermního procesu. Opakem jsou retardéry bez obsahu halogenu, které působí v pevné fázi za vývinu popela [76].

Mezi zástupce anorganických retardérů hoření na bázi fosforu patří červený fosfor, polyfosforečnan amonný. Mezi hlavní nevýhody červeného fosforu patří jeho přeměna na velmi toxický fosfan za přístupu vlhkosti, tomuto problému lze zabránit enkapsulací [77-78]. K organickým retardérům hoření na bázi fosforu patří trifenylfosfát, který vytváří ochrannou bariéru na povrchu polymerního materiálu, a difenylfosfát [79].

Retardéry hoření na bázi dusíku

Mezi retardéry hoření na bázi dusíku patří soli melaninu jako je kyanurát, který nachází uplatnění jak pro termoplasty, tak pro reaktoplasty (hlavně epoxidové pryskyřice). K dalším retardérům této skupiny patří borát, polyfosfáty a pyrofosfáty melaninu. Mechanismus retardace hoření retardérů hoření na bázi dusíku spočívá v endotermickém rozkladu za vývinu amoniaku, který ředí kyslík a hořlavé plyny [80].

Retardéry hoření s obsahem halogenu

Studiem hořlavosti byla sestavena následující závislost efektivnosti halogenovodíků $HI > HBr > HCl > HF$. Bromované a chlorované organické sloučeniny jsou všeobecně používané, zatímco jodidy jsou tepelně nestálé při zpracování a efektivnost fluoridových sloučenin je velmi nízká. Bromové retardéry jsou dvakrát efektivnější než chlorované retardéry a alifatické halogenové sloučeniny jsou efektivnější než aromatické. Volba typu sloučenin závisí na typu polymeru, míšicím poměru, podmínkách reakce halogenových retardérů hoření (stabilita, tání, distribuce) anebo na vlastnostech materiálu při dlouhodobém tepelném zatěžování. Všeobecně je nejlepší použití aditiv, která uvolňují halogenidy při stejné teplotě jako je teplota, při které se rozkladem polymeru uvolňují hořlavé složky [81-83].

Ke zmíněným retardérům patří halogenované parafíny, alifatické a aromatické sloučeniny s obsahem halogenu a polymery s obsahem halogenu. Mechanismus účinku halogenovaných retardérů spočívá ve spalovací fázi, kdy dochází k vývinu vodíku, který reaguje s radikálem příslušného halogenu za vzniku halogenovodíku, tímto procesem dochází ke zpomalení procesu hoření. Mezi nejvýznamnější retardéry s obsahem halogenu patří bromované retardéry hoření [84], které můžeme rozdělit na monomery (bromovaný styren), reaktivní (tetrabrombisfenol A) [85] a aditivní přísady (polybromované difenylethery) [86].

3.3.3 Retardéry hoření pro epoxidové pryskyřice

Epoxidové pryskyřice nacházejí svoje uplatnění po svém vytvrzení, kdy jejich struktura vykazuje zesíťovanou strukturu. Retardace hoření v polymerech je spojena s obojím, jak s hustotou zesíťování, tak s pevností síťované vazby. Zesíťování polymeru redukuje hořlavost polymeru. Pokles hustoty zesíťování vede ke snížení teplotní stability.

Jedním z mála nedostatků vytvrzených epoxidových pryskyřic je tedy jejich hořlavost. Pro epoxidové pryskyřice nacházejí největšího významu retardéry hoření reaktivního typu nebo aditivní retardéry [87-89]. Ke snížení hořlavosti jsou využívány sloučeniny obsahující ve svých strukturách halogeny nebo atomy fosforu, dále se pro snížení hořlavosti využívají kovy. Pro epoxidové pryskyřice patří k nejvyužívanějším retardérům hoření bromované retardéry (BFR). Mezi bromovanými retardéry dominuje tetrabrombisfenol A, hexabromcyklododekan nebo polybromované difenylethery.

Velké změny v oblasti bromovaných retardérů hoření nastaly v souvislosti s direktivou 2002/95/EC Rady Evropské unie (označována také jako směrnice RoHS - Restriction of the use of Hazardous Substances). Tato směrnice zakazuje používání vyjmenovaných nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních. Jedná se o olovo, rtuť, kadmium, šestimocný chrom, polybromované bifenyly (PBB) a polybromované difenylethery (PBDE). Od 1. 7. 2008 je seznam doplněn o další z používaných bromovaných difenyletherů - dekabromdifenylethery (DekaBDE), na který byla původně vystavena výjimka [90-91].

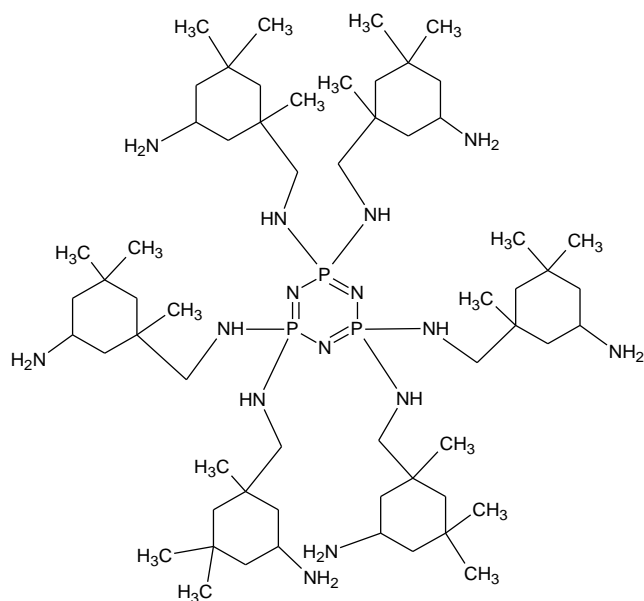
Dále jako retardér hoření pro epoxidové pryskyřice byl použit hexakis(alkoxymethyl) melamin [92-93]. Jako retardéry hoření na bázi fosforu pro epoxidové pryskyřice lze použít fosforylované aminy [94], hydroxyfenyl fosfát [95], bismaleinimid obsahující ve své struktuře fosfor [96].

3.3.4 Fosfazeny jako retardéry hoření pro epoxidové pryskyřice

Vhodné deriváty hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu lze využít přímo jako tvrdidel pro epoxidové pryskyřice s funkcí retardéru hoření [97-102]. Druhou možností, tedy uplatněním jako aditiva s funkcí retardéru hoření, bylo použití např. fenoxyderivátu fosfazenu [103-105]. V rámci přípravy polymerního systému na bázi epoxidu dochází také k velkému pokroku v přípravě systémů obsahující již ve své struktuře fosfazeny [83, 84, 85]. Například bisfenol A, který je jednou z hlavních součástí epoxidových pryskyřice dianového typu, byl modifikován penta(anilino)-*cyklo*-trifosfazem [109].

Pro vytvrzování epoxidových pryskyřic byl využit derivát hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu, který byl připraven substitucí *n*-propanolem v kombinaci s amoniakem [110] nebo diaminotetrachloro-*cyklo*-trifosfazen [111]. Pro epoxidové pryskyřice byly také využity jako tvrdidla s funkcí retardéru hoření aminofenoxycyklotrifosfazeny, konkrétně hexakis(4-aminofenoxy)cyklotrifosfazenu a tris(4-aminofenoxy)-tris phenoxycyklotrifosfazenu [112].

Pro zlepšení retardačních vlastností byl připraven derivát diaminotetrabromofenoxy-*cyklo*-trifosfazen [113] se zvýšenou odolností proti vysokým teplotám. Další možností, jak uplatnit deriváty hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu, je možnost substituce HCCTP glycidolem [114], kdy byl připraven plně substituovaný derivát, který byl zhomogenizován s dianglycidyletherem bisfenolu A (DGEBA) a jako tvrdidlo byl zvolen 4,4'-methylendianilin [115]. Dalším derivátem, který byl použit jako retardér hoření a zároveň jako tvrdidlo pro epoxidové pryskyřice a který je výsledkem předložené dizertační práce byl hexaisofofordiamino-*cyklo*-trifosfazen (Obr. 12) [116] a derivát obsahující silan [117]. U dvou posledních derivátů bylo chování během hoření sledováno pomocí kónického kalorimetru. Ukázalo se, že epoxidové pryskyřice vytvrzené těmito deriváty vykazovaly lepší vlastnosti během hoření, zejména nižší spalné teplo, rychlost hoření.



Obr. 12: Struktura hexaisoformondiamino-*cyklo*-trifosfazenů.

Pro epoxidové pryskyřice byl také využit systém obsahující fosfazen s nanotrubicemi [118] nebo různých polyfosfazenů [119].

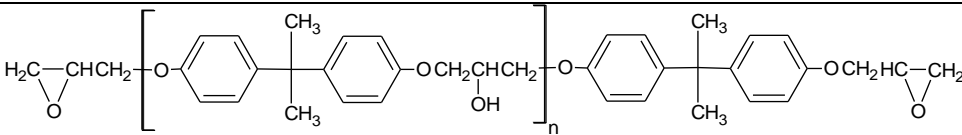
3.3.4.1 Mechanismus působení cyklofosfazenů

Mechanismus působení cyklofosfazenů souvisí se synergickým účinkem mezi fosforem a dusíkem, které jsou obsaženy ve struktuře fosfazenů. U polymerů s obsahem fosfazenů dochází během hoření k tepelnému rozkladu fosfazenů za vzniku fosfátů, metafosfátů a polyfosfátů, přičemž se na povrchu polymeru vytváří netěkavý ochranný film. Zároveň dochází k vývinu plynů jako je CO_2 , NH_3 a N_2 a k omezení přístupu kyslíku [120-123]. Cyklotrifosfazen zároveň může produkovat fosfynylidynové radikály ($\text{PO}\bullet$), které způsobují zpomalení procesu hoření polymerního materiálu [4]. Mechanismus působení cyklofosfazenů během hoření je stále tématem k diskusím.

4 Experimentální část

4.1 Seznam použitých chemikálií

CHS EPOXY E520

Struktura (Obr. 13)	 <p>Obr. 13: Struktura CHS Epoxy E520.</p>
Dodavatel	Spolchemie, Ústí nad Labem, ČR
Obsah epoxidových skupin	5,21 - 5,50 mol/ kg
Epoxidový hmotnostní ekvivalent	182 - 192 g/mol
Viskozita	10 - 14,5 Pa.s (při 25 °C)
Hustota	1,16 - 1,17 g/cm ³
Vzhled	nažloutlá čirá viskózní kapalina

Ostatní chemikálie

- isoforondiamin (3-(aminomethyl)-3,5,5-trimethylcyclohexanamin, IPDA) (Vestamin IPD, Evonik, čistota 99,7 %)
- tetrahydrofuran (THF) (Penta Chemicals, CZ, čistota 99,8 %)
- triethylamin (TEA) (Sigma-Aldrich, CZ, čistota ≥ 99 %)
- cyklohexylamin (Sigma-Aldrich, CZ, čistota ≥ 99 %)
- allylamin (Sigma-Aldrich, CZ, čistota ≥ 99 %)
- N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)ethylendiamin (Sigma-Aldrich, CZ, čistota 97 %)
- acetonitril (ACN) (Penta Chemical, CZ, čistota ≥ 99 %)
- diaminotetrachloro-cyklo-trifosfazen (přípraven na Ústavě chemie, Masarykovy university, Brno [124])
- ledová kyselina octová (Penta Chemical, CZ, čistota 99,8 %)
- hydroxid draselný (Penta Chemical, CZ, čistota ≥ 99 %)

- hexadecyltrimethylamoniumbromid (Penta Chemical, CZ, čistota ≥ 98 %)
- chloroform (Penta Chemical, CZ, čistota ≥ 99 %)
- kyselina chloristá (Penta Chemical, CZ, čistota 65 %)
- chlorid amonný (Penta Chemical, CZ, čistota ≥ 99 %)
- chlorid fosforečný (Penta Chemical, CZ, čistota ≥ 98 %)
- chlorid vápenatý bezvodý práškový (Penta Chemical, CZ, čistota ≥ 99 %)
- trichlorid fosforu (Penta Chemical, CZ, čistota ≥ 99 %)
- trichlorpropan (Sigma-Aldrich, CZ, čistota ≥ 99 %)

4.2 Použité metody

4.2.1 Titrační metody

Stanovení aminového čísla

Aminové číslo udává počet mg KOH ekvivalentním aminovým skupinám v 1 g vzorku [125]. Stanovení aminového čísla má velký význam pro zjištění čistoty polyaminů používaných jako tvrdidla pro epoxidové pryskyřice. Stanovení aminového čísla pro ověření čistoty bylo provedeno u připravených derivátů hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu. Použité aminy - isoforondiamin, cyklohexylamin, allylamin, N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)ethylendiamin nebyly testovány z hlediska stanovení aminových čísel, jelikož se jednalo o komerčně dostupné chemikálie a jejich čistota byla uvedena v materiálových listech. Výpočet aminového čísla a teoretického aminového čísla je uveden v rovnici (1 - 2), čistota aminu se následně vypočítá dle rovnice (3). Díky strukturám připravených derivátů hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu musela být tato metoda optimalizována, tudíž byla pro zlepšení rozpustnosti použita směs 1:1 ledová kyselina octová s tetrahydrofuranem.

Pracovní postup:

Do 100 ml odměrné baňky se naváží cca 0,7 g vzorku a odměrná baňka je doplněna směsí 1:1 ledovou kyselinou octovou a tetrahydrofuranem po rysku. Z roztoku je odpipetováno 5 ml do titrační baňky a z odměrného válce je přidáno dalších 20 ml ledové kyseliny octové. Tento roztok je poté titrován 0,1 M roztokem kyseliny chloristé v ledové kyselině octové na indikátor krystalová violet do modrozeleného zbarvení. Stejným způsobem je proveden i slepý pokus.

Výpočty:

Výpočet aminového čísla

$$\text{č.a} = (A-B) \cdot f \cdot 5,611 \cdot z \cdot n \quad (1)$$

kde: A - spotřeba 0,1M HClO₄ na titraci [ml]

B - spotřeba 0,1M HClO₄ na slepý pokus [ml]

f - faktor 0,1M HClO₄

z - zředovací faktor

n - navážka vzorku [g]

Výpočet teoretického aminového čísla
 $teor.am.č. = [(x \cdot 56,11) / M] \cdot 1000$ (2)

kde: X - počet dusíku

M - molární hmotnost [g/mol]

Čistota aminu

$\% = (\check{c}.a. / teor.am.č.) \cdot 100$ (3)

kde: č.a - aminové číslo [mg KOH/g]

teor.am.č. - teoretické aminové číslo
[mg KOH/g]

Stanovení obsahu chlóru

Stanovení obsahu chlóru bylo provedeno u připravených derivátů hexachloro-cyklo-trifosfazenu, samotného hexachloro-cyklo-trifosfazenu a diaminotetracyklohexylamino-cyklo-trifosfazenu. Metoda zabývající se stanovením obsahu chlóru byla vyvinuta na Ústavě organické chemie a technologie, FCHT Pardubice.

Pracovní postup:

Nejprve je připraven vzorek testovaného produktu, který je navážen a poté zabalen do bezpopelového filtračního papíru, který je dále umístěn do platinového drátku umístěného na zátce od Erlenmayerova baňky. Do Erlenmayerovy baňky je předloženo 10 ml redestilované vody, 1 ml 0,1M NaOH, 1 ml peroxidu vodíku. Po předložení všech chemikálií je Erlenmayerova baňka naplněna kyslíkem, bezpopelový papírek se vzorkem se na zátce zapálí a vloží se do Ermenmayerovy baňky. Baňka se se zátkou rychle otočí, papírek se nechá dohořet a poté se s baňkou potřepa, spálená látka se nechá hodinu reagovat za občasného protřepání, poté se drátek i zátka opláchne redestilovanou vodou, 3 minuty se povaří za přidání 1 ml 0,1 M kyseliny sírové. Po zchladnutí se přidají dvě kapky TASHIRA (červené zbarvení), zneutralizování do zelené barvy 0,1 M NaOH. Poté následuje titrace 0,01 M kyselinou sírovou - nejprve se nastaví barva do prvního stálého růžového zbarvení (spotřeba se nezaznamenává), přidá se 10 ml hydroxykyanidu rtuťnatého (+ 10 kapek 0,01 M kyseliny sírové) - v přítomnosti halogenu roztok zezelená. Byreta se nastaví na nulu a titruje se do prvního stálého růžového zbarvení (záznam hodnoty). Výpočet obsahu chlórů se provede dle rovnice (4).

Výpočet:

$\% Cl = (E \times f \times V \times 100) / n$ (4)

Kde: E - ekvivalent pro chlór: 0,35453

f - faktor 0,01M H₂SO₄

V - spotřeba [ml]

n - navážka [g]

Stanovení extrahovatelného podílu

Pomocí stanovení extrahovatelného podílu zjistíme množství nezreagované epoxidové pryskyřice s tvrdidlem [125]. Stanovení extrahovatelného podílu bylo provedeno u vzorků vytvrzených epoxidových pryskyřic. Toto stanovení nám tedy může podat informaci, jak moc je vybrané tvrdidlo účinné, jestli byla zvolená správná teplota a doba vytvrzování.

Pracovní postup:

Na analytických vahách bylo diferenčně naváženo 0,5 g pilin vytvrzené pryskyřice. Navážka vzorku byla v Erlenmayerově baňce přelita 50 ml chloroformu a třepána v třepačce po dobu 20 minut. Po ukončení byl obsah zfiltrován na fritách S3 a frity vysušeny při teplotě 105 °C po dobu 20 hodin. Měření bylo provedeno 2x. Výpočet extrahovatelného podílu se provede dle rovnice (5).

Výpočet:

$$E_1 = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (5)$$

kde: m_1 - hmotnost původně navážených pilin [g]

m_2 - hmotnost pilin po extrakci [g]

Stanovení epoxidových skupin podle Jaey

Metoda využívá adice bromovodíku vzniklého in situ z kvartérní amoniové soli a odměrného roztoku kyseliny chloristé [125]. Přebytkem odměrného roztoku přejde indikátor krystalová violet do modrozeleného zbarvení. Stanovení epoxidových skupin bylo provedeno u komerčně dostupné CHS EPOXY E520.

Pracovní postup:

Do titrační baňky bylo diferenčně navážené 0,2 - 0,5 g vzorku pryskyřice CHS EPOXY 520. Navážka byla rozpuštěna v 25 ml chloroformu a byl přidán 1 g hexadecyltrimethylamoniumbromidu. Vzorek byl titrován 0,1 M kyselinou chloristou v ledové kyselině octové na indikátor krystalová violet. Stejným způsobem byl proveden i slepý pokus. Výpočet epoxidových skupin se proveden dle rovnice (6).

Výpočet:

$$EE/kg = \frac{(B-A) \times f \times 0,1}{n} \quad (6)$$

kde: A - spotřeba 0,1M HClO₄ na titraci [ml]

B - spotřeba 0,1M HClO₄ na slepý pokus [ml]

f - faktor 0,1M HClO₄

n - navážka vzorku [g]

4.2.2 Instrumentální analytické metody

Elementární analýza

Při elementární analýze prvků dochází k úplné oxidaci zkoumané sloučeniny na oxid uhličitý a vodu. Vzniklý oxid uhličitý a voda se absorbují, zváží a z jejich množství se vypočítá obsah uhlíku a vodíku ve sloučenině. Obsah kyslíku zjistíme dopočítáním do 100 (%).

Touto metodou nezjistíme podrobnou informaci o struktuře zkoumané sloučeniny, ale poměrné zastoupení prvků (C, H, N, S, O) ve sloučenině. Elementární analýza prvků byla provedena pomocí přístroje FLASH 2000 Organic Elemental Analyzer (ThermoFisher Scientific), kterým lze stanovit uhlík, vodík, dusík a síru. Na vlastní stanovení bylo odebráno vždy do 2 mg vzorku. Elementární analýza vzorků byla provedena na Ústavu organické chemie a technologie, Univerzita Pardubice. Elementární analýza byla využita ke charakterizaci komerčně dostupné epoxidové pryskyřice CHS Epoxy E520, k charakterizaci připravených derivátů hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu a samotného hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu.

FT-IR spektroskopie

FT-IR spektroskopie analyzovaných vzorků byla provedena na přístroji Nicolet iS50 s vestavěným diamantovým ATR (technika zeslabeného úplného odrazu) a FT-Ramanovým modulem. FT-IR spektrometr se zabudovaným ATR modulem a plně reflexní optikou má vlastní širokopásmový DLaTGS detektor, který umožňuje měření v oblasti $5000 - 100 \text{ cm}^{-1}$. Spektrální rozlišení přístroje je $0,09 \text{ cm}^{-1}$. Pomocí FT-IR spektroskopie byly charakterizovány jak samotné deriváty hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu, hexachloro-*cyklo*-trifosfazen, tak i vytvrzené vzorky CHS EPOXY E520 a samotná epoxidová pryskyřice CHS EPOXY E520.

Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie (MS) byla měřena na přístroji firmy Waters se sondou na přímý vstup D12010-05-05. Teplota vyhřívané zóny se pohybovala v rozmezí $50 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$. Rychlost ohřevu kolony byla $40 \text{ }^\circ\text{C}$ za minutu do $250 \text{ }^\circ\text{C}$, teplota nástřiku $250 \text{ }^\circ\text{C}$ byla poté udržována po dobu 5 minut. Teplota detektoru byla $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Ionizace uskutečněna nárazem elektronů. Tlak v koloně byl 150 kPa . Hodnota excitační energie byla 70 eV . Hmotnostní

spektrometrie byla využita pro charakterizaci samotné komerčně dostupné epoxidové pryskyřice CHS EPOXY E520 a připravených derivátů hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu.

³¹P NMR

NMR spektra byla měřena na spektrometru firmy BRUKER typu AVANCE DRX 300 s pracovní frekvencí 300 MHz. Vzorky byly uzavírány pomocí gumové zátky přetažené parafilmem do NMR kyvet o vnějším průměru 4,0 mm a při vlastním měření vkládány do tenkostěnných kyvet o vnitřním průměru 5,0 mm. Prostor mezi kyvetami byl vyplněn D₂O pro interní stabilizaci měření magnetického pole. Chemické posuny jsou uváděny v ppm vůči poloze standardu. U ³¹P NMR spekter byla standardem 85 % H₃PO₄. Pracovní frekvence při měření fosforových NMR spekter na spektrometru AVANCE DRX 300 byla 121,48 MHz. ³¹P NMR byla použita pro ověření struktur připravených derivátů a samotného hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu.

EDX

Pro prvkové stanovení vytvrzených vzorků epoxidové pryskyřice byl použit energiově-disperzní spektrometr rtg záření s vysokým rozlišením (EDS); provoz bez kapalného dusíku; detekce prvků alespoň Z=5, energiové rozlišení detektoru min. 129 eV Mn K α . Jedná se o EDAX TEAM Základní EDS s detektorem Octane Plus (Octane Pro Silicon Drift Detektor (SDD), aktivní plocha 30 mm², rozlišení 129 eV (Mn)) v kombinaci se SEM Quanta FEG 250.

Optický mikroskop

Pomocí optického mikroskopu byly pořízeny snímky vytvrzených vzorků na podkladě bílého papíru a bílého papíru s textem pro porovnání. Snímky byly zvětšeny 200x. U vzorků byl sledován lesk, průhlednost, zbarvení, povrch vytvrzených vzorků. Snímky byly pořízeny pomocí poloprofesionální sestavou Dino-Lite set Premium 4.0. která se skládá z mikroskopu AM4113T s měřením a stativem MS35B, který umožňuje přesné a kvalitní zaostření obrazu.

Diferenční skenovací kalorimetrie

Diferenční skenovací kalorimetrie patří mezi termické metody. Princip diferenční skenovací kalorimetrie spočívá v přivádění tepelného toku do analyzovaného vzorku, tak aby rozdíl teplot mezi analyzovaným vzorkem a standardem byl nulový, realizováno v měřící komoře [126]. Zmíněnou metodu termické analýzy lze využít ke stanovení teploty tání nebo tuhnutí, studiu oxidační stability, hodnocení kvality polymerní materiálů.

Diferenční skenovací kalorimetrie analýza byla provedena dle normy ISO 11357-2 pomocí přístroje Perkin-Elmer DSC s řídicím a vyhodnocovacím softwarem Universal Analysis 2000, QSeries. Měření bylo provedeno v prostředí dusíku s rychlostí ohřevu 20 °C/min. Velikost navážky se pohybovala od 1-5 mg. Pomocí DSC byla sledována kinetika vytvrzovacích reakcí a byla také stanovena teplota skelného přechodu (T_g) pro jednotlivé vytvrzené vzorky epoxidové pryskyřice.

Termogravimetrická analýza

Termogravimetrie patří mezi základní metody termické analýzy. Principem termogravimetrie je sledování změn hmotnosti analyzovaného vzorku v závislosti na teplotě. Tato metoda slouží pro určení teploty rozkladů, ke složení kopolymerů a směsí, k analýze aditiv [127]. Tato technika byla použita pro charakterizace připravených derivátů a hexachloro-cyklo-trifosfazenu, tak vzorků vytvrzené epoxidové pryskyřice. Vzorky byly testovány rychlostí ohřevu 5 °C/min, konečnou teplotou testování byla teplota 950 °C, doba testování byla 189 minut.

Stanovení tvrdosti podle Brinella

Byla připravena zkušební tělíska o tloušťce 4 mm. Metoda je založena na principu vtlačování kuličky do zkoušeného materiálu. Tvrdost je dána vztahem mezi silou, kterou se vtlačuje ocelová kulička do zkoušeného materiálu a velikostí důlku, který tím po určité době vznikne. Stanovením tvrdosti podle Brinella byly charakterizovány vytvrzené vzorky epoxidové pryskyřice.

Stanovení tvrdosti Shore D

Měří se odpor proti vtláčování hrotu předepsaného tvaru (Shore D) do zkoušeného materiálu. Tvrdost je nepřímo úměrná vniku ocelového hrotu do zkoušeného materiálu. Vyjadřuje se v jednotkách Shore D. Měření bylo provedeno 10x. Stanovením tvrdosti Shore D byly charakterizovány vytvrzené vzorky epoxidové pryskyřice.

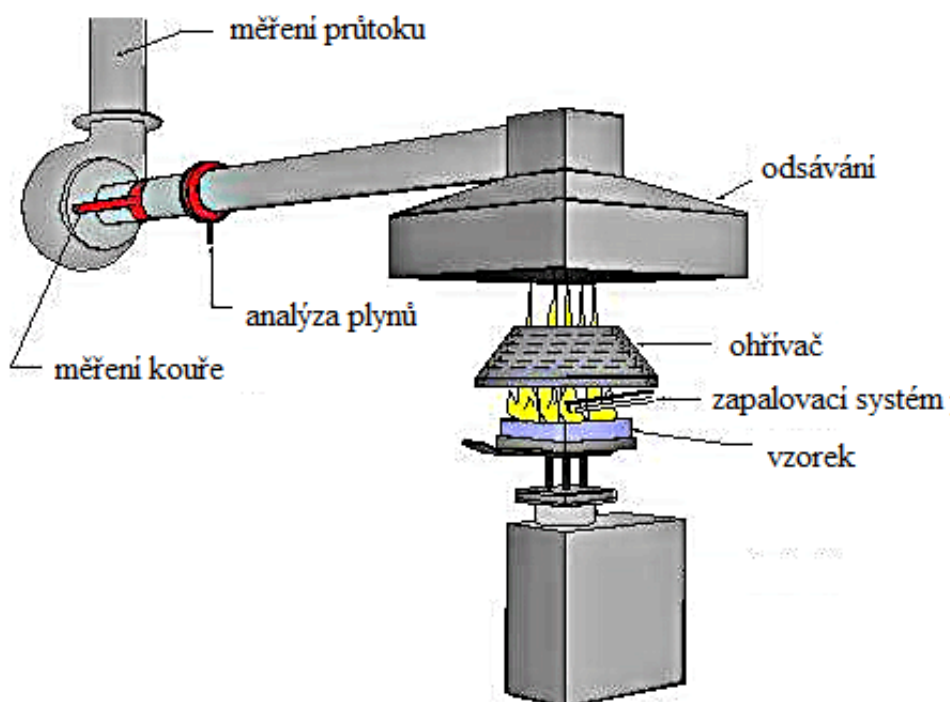
Nasákavost ve vodě

Jelikož každé aditivum (tvrdidlo) ovlivňuje polymerní systém z mnoha hledisek, tak je také důležité stanovit nasákavost vytvrzených epoxidových pryskyřic ve vodě. Všeobecně lze konstatovat, že zvyšující se nasákavost je doprovázena se zhoršenými elektrickými vlastnostmi, s poklesem trvalé tepelné odolnosti a mechanické pevnosti (zvětšuje se protažení, dále klesá modul pružnosti) [37].

Vzorky vytvrzených epoxidových pryskyřic byly testovány také z hlediska nasákavosti ve vodě, a to dvěma testy. Nejprve to bylo sledování nasákavosti při laboratorní teplotě po dobu 1 měsíce a za druhé byla stanovena nasákavost ve vroucí vodě [125].

4.2.3 Charakterizace systémů z hlediska vlastností v průběhu hoření

Vzorky vytvrzené epoxidové pryskyřice připravenými deriváty a pro porovnání vybraným aminem (isoforondiaminem) byly testovány z hlediska jejich chování během procesu hoření pomocí kónického kalorimetru ve spolupráci se Slovenskou akademií věd, Ústavem polymerov v Bratislavě. Pro testování byly připraveny vzorky o rozměrech 7 x 7 x 5 cm. Jednalo se o kónický kalorimetr dodaný firmou Fire Testing Technology Ltd. (Anglie) (Obr. 14) [128].



Obr. 14: Schéma kónického kalorimetru [129].

V kónickém kalorimetru je horizontálně umístěn kónický zářič o výkonu 25 kW/m^2 , což odpovídá teplotě $680 \text{ }^\circ\text{C}$. Vzorky se vkládají do speciálního držáku, který je umístěn 6 cm pod zářičem. Rychlost uvolňování tepla byla kalibrována spálením methanu. Pomocí kónického kalorimetru byly testované vzorky charakterizovány pomocí více parametrů - např. rychlost uvolňování tepla (HRR, Heat Release Rate), spotřeba kyslíku, vývin kouře, celkové uvolněné teplo, okamžik vzplanutí, efektivní výhřevnost, úbytek hmotnosti apod.

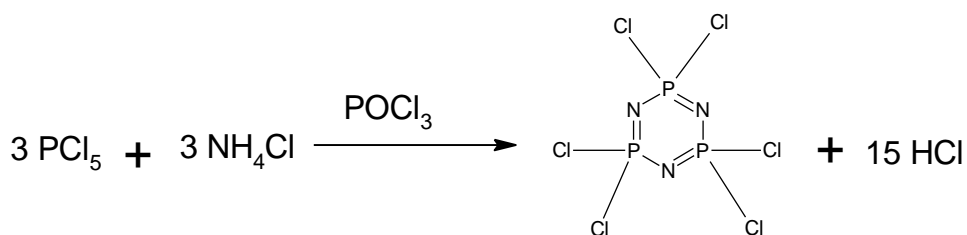
Parametr rychlosti uvolňování tepla patří k jednomu z nejčastěji používaných hodnotících parametrů. Indikuje velikost požárního nebezpečí, vyjadřuje míru hořlavosti

materiálu [130]. Významnou předností rychlosti uvolňování tepla je fakt, že tato charakteristika neuvádí pouze celkové množství uvolněného tepla, ale také jeho časovou závislost v průběhu rozvoje požáru. Další důležitou veličinou je hodnota celkového uvolněného tepla, která vyjadřuje, kolik tepla se z materiálu uvolní během celého procesu hoření. V neposlední řadě je taktéž důležité stanovit hodnoty maximální rychlost emise tepla, které odpovídá maximální zjištěné hodnotě průměrné rychlosti emise tepla.

4.3 Syntézy

4.3.1 Syntéza hexachloro-cyklo-trifosfazenu (HCCTP)

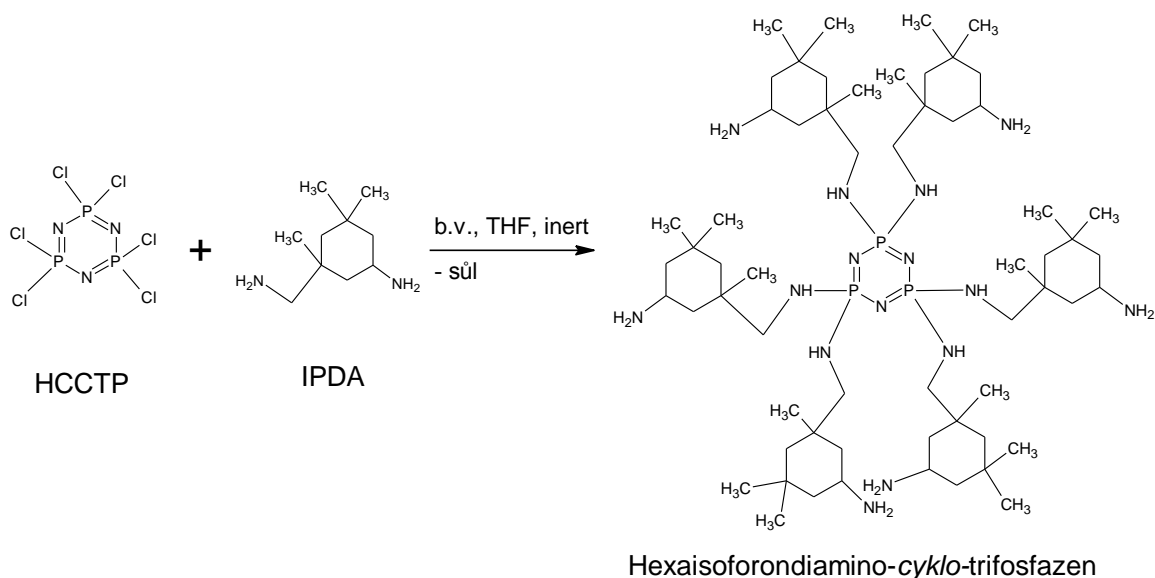
Hexachloro-cyklo-trifosafazen byl připraven následovně (Obr. 15) [131]. Do baňky o objemu 2 litry umístěné v lázni obsahující silikonový olej bylo předloženo 750 ml trichlorpropanu, 1,12 mol chloridu fosforečného a 1,11 mol chloridu amonného za přídavku 0,095 mol trichloridu fosforylu. Reakce probíhala za přítomnosti inertu (konkrétně dusíku) při teplotě varu rozpouštědla (146 °C) po dobu 8 hodin. Po ukončení reakce bylo rozpouštědlo vakuově oddestilováno při teplotě 70 °C. Po oddestilování rozpouštědla směs obsahovala jak cyklický, tak lineární fosfazen. Produkt byl následně oddestilován s vodní parou, následovala vakuová sublimace při 50 °C a rekrystalizace z n-heptanu. Jelikož se nejedná o nově připravenou látku, tak byla struktura výsledného produktu ověřena pomocí ³¹P NMR, stanovení obsahu chlóru, stanovení bodu tání, elementární analýzy a FT-IR spektroskopie.



Obr. 15: Zjednodušené schéma syntézy hexachloro-cyklo-trifosfazenu.

4.3.2 Syntéza hexaisofofondiamino-cyklo-trifosfazenu (HICTP)

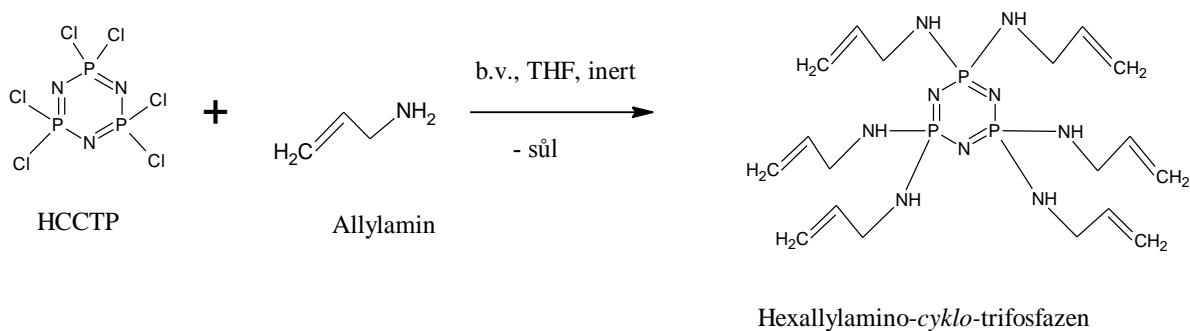
Derivát hexaisofofondiamino-cyklo-trifosfazen byl připraven následující reakcí (Obr. 16). Ve Schlenkově baňce bylo předloženo 0,753 mol isofofondiaminu (IPDA) a odpovídající množství tetrahydrofuranu pod inertní atmosférou. Za stálého míchání reakční směsi bylo pomalým příkápem dávkováno 0,037 mol hexachloro-cyklo-trifosfazenu v tetrahydrofuranu při bodu varu rozpouštědla. Reakce byla po 24 hodinách ukončena následnou filtrací vznikající sole, 3x promytím tetrahydrofuranem s následnou vakuovou destilací a izolací produktu. Produkt byl kontrolován během syntézy pomocí tenkovrstvé chromatografie a připravený derivát byl potvrzen také pomocí indexu lomu. Výsledný produkt byl charakterizován pomocí ^{31}P NMR, elementární analýzy, stanovení obsahu chlóru a aminového čísla, hmotnostní spektrometrie, FT-IR spektroskopie a termogravimetrické analýzy.



Obr. 16: Zjednodušené schéma syntézy derivátu HICTP.

4.3.3 Syntéza hexaallylamino-cyklo-trifosfazenu (HACTP)

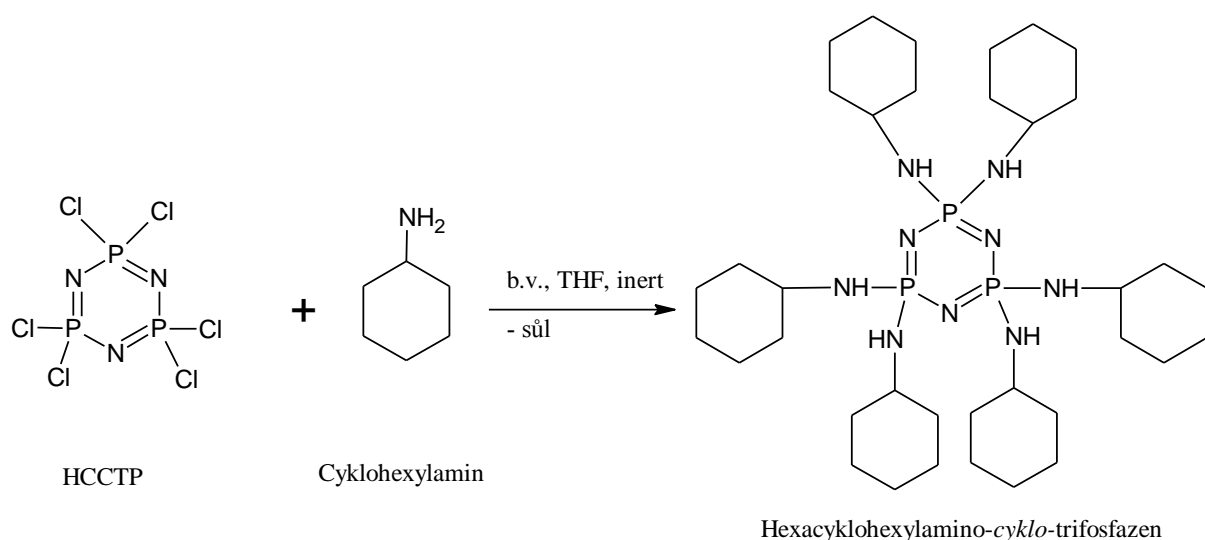
Příprava HACTP spočívá v následující syntéze (Obr. 17). Do Schlenkovy baňky se předloží 0,289 mol hexachloro-cyklo-trifosfazenu rozpuštěného v sušeném 300 ml tetrahydrofuranu. Baňka byla vyhřáta na teplotu 50 °C, reakce probíhala pod inertem. Poté byla velmi pomalu dávkována směs 3,51 mol allylaminu se sušeným tetrahydrofuranem, následovalo zvýšení reakční teploty na 55-60 °C. Reakce byla ukončena po 2 dnech. Následuje filtrace vzniklé soli, 3x promytí THF. Vlastní produkt byl vysrážen pomocí destilované vody, po izolaci produktu následuje sušení ve vakuové sušárně při 50 °C. Výsledný produkt byl charakterizován pomocí ^{31}P NMR, elementární analýzy, stanovení obsahu chlóru a aminového čísla, hmotnostní spektrometrie, FT-IR spektroskopie a termogravimetrické analýzy.



Obr. 17: Zjednodušené schéma syntézy derivátu HACTP.

4.3.4 Syntéza hexacyklohexylamino-cyklo-trifosfazenu (HCACTP)

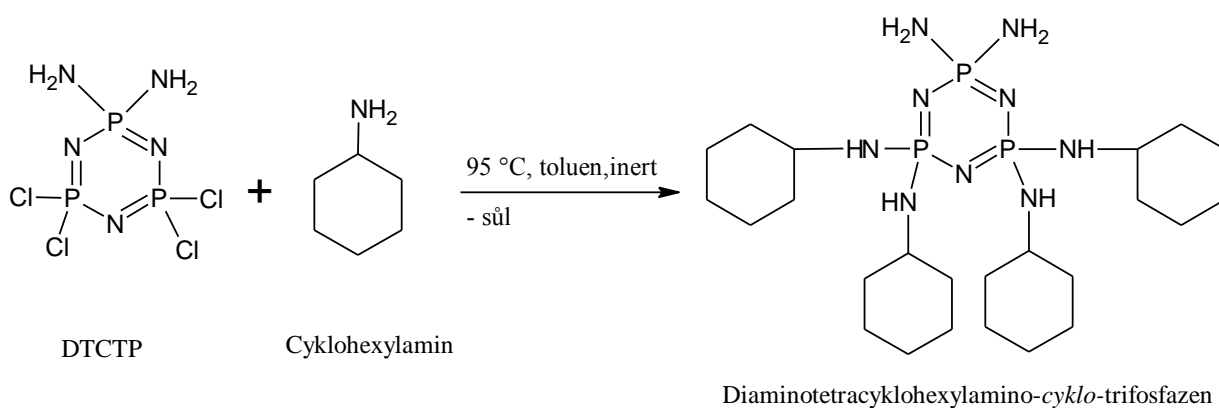
Hexacyklohexylamino-cyklo-trifosfazen byl připraven pomocí následující syntézy (Obr. 18). Ve Schlenkově baňce bylo předloženo 0,009 mol hexachloro-cyklo-trifosfazenu (HCCTP) rozpuštěného v sušeném THF. Za stálého míchání byla pomalu přikapávána směs 0,173 mol cyklohexylaminu rozpuštěného v sušeném THF. Reakce byla ukončena za 3 dny, následovala filtrace vzniklé soli, 3x promytí soli THF a následným vysrážení produktu pomocí destilované vody. Vysrážený produkt HCACTP byl sušen za vakua. Výsledný produkt byl charakterizován pomocí ^{31}P NMR, elementární analýzy, stanovení obsahu chlóru a aminového čísla, hmotnostní spektrometrie, FT-IR spektroskopie a termogravimetrické analýzy.



Obr. 18: Zjednodušené schéma syntézy HCACTP.

4.3.5 Syntéza diaminotetracyklohexylamino-cyklo-trifosfazen (DTCATP)

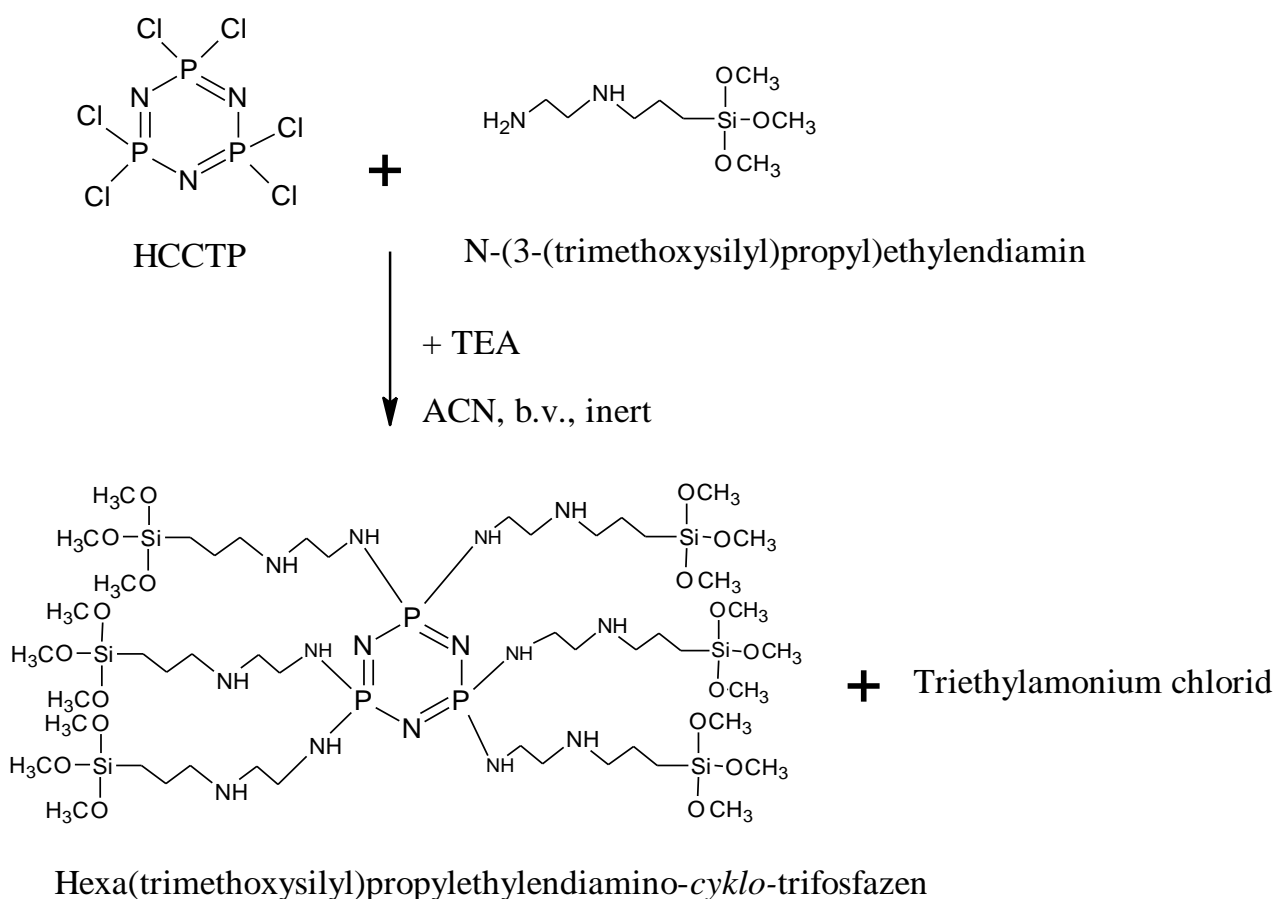
Diaminotetracyklohexylamino-cyklo-trifosfazen byl připraven pomocí techniky Schlenkových nádob v přítomnosti inertu dusíku. Výchozí surovinou byl diaminotetrachloro-cyklo-trifosfazen, který byl připraven reakcí hexachloro-cyklo-trifosfazen s amoniakem v sušeném diethyletheru [124]. Vlastní syntéza (Obr. 19) DTCATP spočívala v reakci 0,0008 mol diaminotetrachloro-cyklo-trifosfazu rozpuštěného v sušeném toluenu, kdy byl do tohoto roztoku pomalu přikapáván 0,0097 mol cyklohexylaminu v sušeném toluenu při teplotě 95 °C. Reakce byla ukončena po uplynutí 3 dnů, následovala filtrace vzniklé soli, 3x promytí toluenem a následným vysrážením produktu za přídavku vody. Dále byl produkt zfiltrován, sušen ve vakuové sušárně při 50 °C. Finální produkt byl charakterizován pomocí ^{31}P NMR, elementární analýzy, MS, FT-IR spektroskopie, TGA, stanovení obsahu chlóru a aminového čísla.



Obr. 19: Zjednodušené schéma syntézy DTCATP.

4.3.6 Syntéza hexa(trimethoxysilyl)propylethyldiamino-cyklo-trifosfazen (HSDATP)

Derivát HSDATP byl připraven následující reakcí (Obr. 20). Do Schlenkovy baňky bylo předloženo 0,0049 mol hexachloro-cyklo-trifosfazenu (HCCTP) rozpuštěného v sušeném acetonitrilu. Pomalým přikapem byla dávkována směs 0,021 mol triethylaminu a 0,029 mol N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)ethyldiaminu rozpuštěná v sušeném acetonitrilu za přítomnosti inertu dusíku. Reakce probíhala při bodu varu acetonitrilu. Reakce byla ukončena za 2 dny filtrací vzniklé soli, 3x promytí ACN a následnou destilací za vakua s izolací produktu. Finální produkt byl charakterizován pomocí ^{31}P NMR, elementární analýzy, stanovení obsahu chlóru a aminového čísla, MS, FT-IR spektroskopii, TGA.



Obr. 20: Zjednodušené schéma syntézy HSDATP.

4.4 Vytvrzování epoxidové pryskyřice

Připravenými deriváty hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu byla vytvrzena komerčně dostupná epoxidová pryskyřice CHS EPOXY E520 se stanoveným epoxidovým ekvivalentem $EE/kg = 5,266$ a průměrnou molární hmotností pod 700 g/mol . Jedná se tedy o nízkomolekulární kapalnou epoxidovou pryskyřici na bázi bisfenolu A. Tato epoxidová pryskyřice je využívána v procesech zalévání a zapouzdření elektronických a elektrických prvků a uplatnění nachází také ve stavebnictví [17].

Vlastní vytvrzování spočívalo v přesném navázení jak připraveného derivátu, tak epoxidové pryskyřice dle epoxidového ekvivalentu s 10 % nadbytkem připravených derivátů HCCTP. Hodnoty vodíkových ekvivalentů pro připravené deriváty hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu jsou uvedeny v Tab. 1. Pro každý derivát HCCTP se díky různým strukturám lišil proces vytvrzování, a to v teplotě vytvrzování a době vytvrzování. Správné podmínky byly stanoveny pomocí DSC, kdy byla pro každý systém sledována kinetika vytvrzování, stanovena teplota, při které docházelo k vytvrzování a doba vytvrzování. Při vytvrzování došlo k reakci aktivních vodíkových atomů připraveného derivátu HCCTP s epoxidovými skupinami vybrané epoxidové pryskyřice.

Všeobecně se postupovalo následovně, nejprve byly smíchány požadované navážky jak derivátu, tak epoxidové pryskyřice, které byly předloženy do patron a dále zcentrifugovány při 3000 ot./min po dobu 3 minut. Po zcentrifugování, tento procesu odstranil ze systémů vzduchové bublinky, které by měly vliv při dalším testování, byl obsah patron opatrně vylit do předem připravených silikonových forem a vytvrzován dle požadovaných parametrů s následným dotvrzením při 120 °C po dobu 3 hodin. Vodíkový ekvivalent byl vypočítán dle rovnice (8), množství tvrdidla dle rovnice (9).

Vodíkový ekvivalent

$$H_{\text{ekv.}} = M/e \quad (8)$$

kde: M - molární hmotnost [g/mol]

e - počet aktivních vodíků

Výpočet množství tvrdidla

$$g \text{ tvrdidla} / 1 \text{ kg pryskyřice} = H_{ekv} \cdot EE / \text{kg} \cdot F \quad (9)$$

kde: H_{ekv} - vodíkový hmotnostní ekvivalent tvrdidla [g/mol]

EE/kg - analyticky stanovený epoxidový ekvivalent/kg

F - faktor pro přebytek tvrdidla [1,1]

Tab. 1: Hodnoty vodíkových ekvivalentů (H_{ekv}) pro IPDA a připravené deriváty HCCTP.

Tvrdidlo	H_{ekv} [g/mol]	Množství tvrdidla [g] na 1000 g CHS Epoxy E520	Parametry vytvrzování
HICTP	63,93	370,3	70 °C - 2 hod.
HACTP	73,03	423,0	70 °C - 2 hod.
HCACTP	120,65	698,9	100 °C - 8 hod.
DTCATP	69,95	405,2	70 °C - 8 hod.
HSDATP	121,92	706,2	45 °C - 2 hod.
IPDA	42,58	246,6	40 °C - 2 hod.

Vzorky vytvrzených epoxidových pryskyřic připravenými deriváty HCCTP byly dále charakterizovány FT-IR spektroskopii, diferenční skenovací kalorimetrií a termogravimetrickou analýzou. U vzorků vytvrzených epoxidových pryskyřic byl titračně stanoven počet zreagovaných epoxidových skupin, dále byly vzorky charakterizovány pomocí EDX, optickým mikroskopem a jejich vlastnosti hodnoceny z hlediska hořlavosti pomocí kónického kalorimetru.

5 Výsledky a diskuse

5.1 Syntéza a charakterizace HCCTP

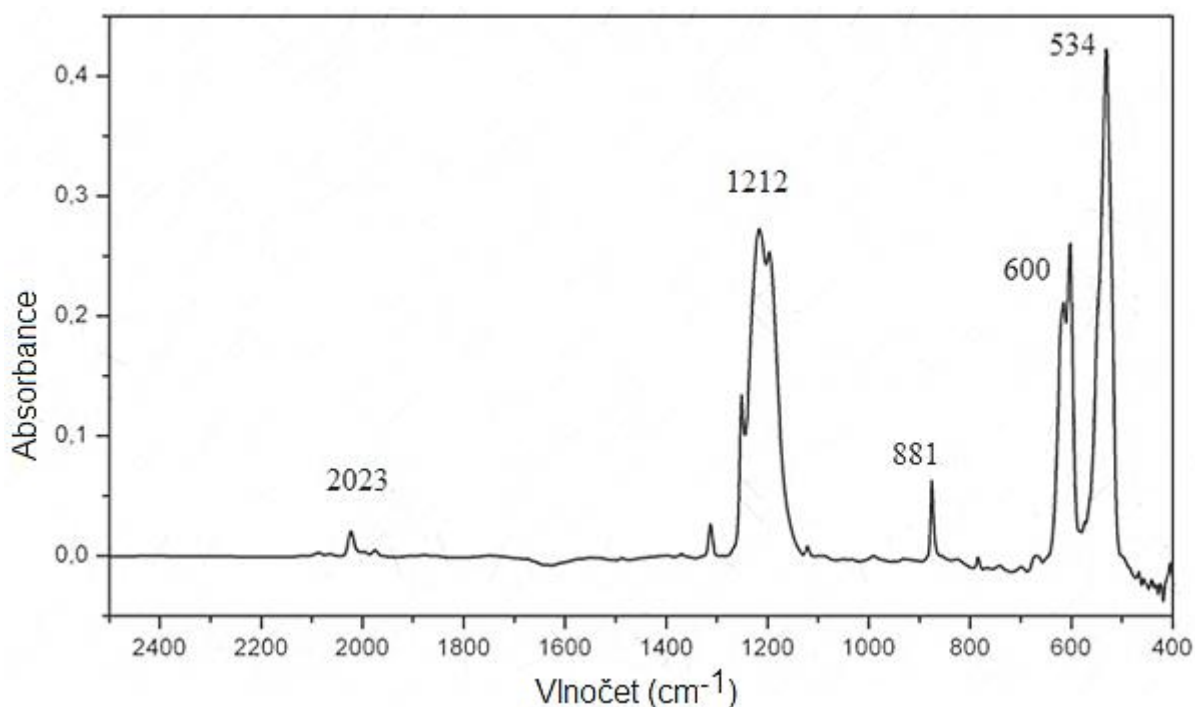
Výchozí surovinou pro většinu připravených derivátů, konkrétně pro HICTP, HACTP, HCACTP a HSDATP, byl cyklohalogenofosfazen hexachloro-*cyklo*-trifosfazen. Hexachloro-*cyklo*-trifosfazen byl připraven reakcí chloridu fosforečného a chloridu amonného za přítomnosti trichloridu fosforu v inertním prostředí dusíku. Struktura připraveného HCCTP byla ověřena pomocí elementární analýzy, obsah chlorů byl stanoven spálením v atmosféře kyslíku, dále byl u HCCTP stanoven bod tání s hodnotou 113-115 °C, provedena FT-IR spektroskopie, ³¹P NMR a TGA. Samotný HCCTP je stálou látkou, navzdory tomuto faktu byl ale uchováván v uzavíratelné lahvi za nepřístupu vzduchu v exsikatoru.

Výsledků elementární analýzy a stanovení chlóru (Tab. 2) potvrdily v porovnání s teoretickými výpočty připravenou strukturu HCCTP.

Tab. 2: Výsledky elementární analýzy HCCTP.

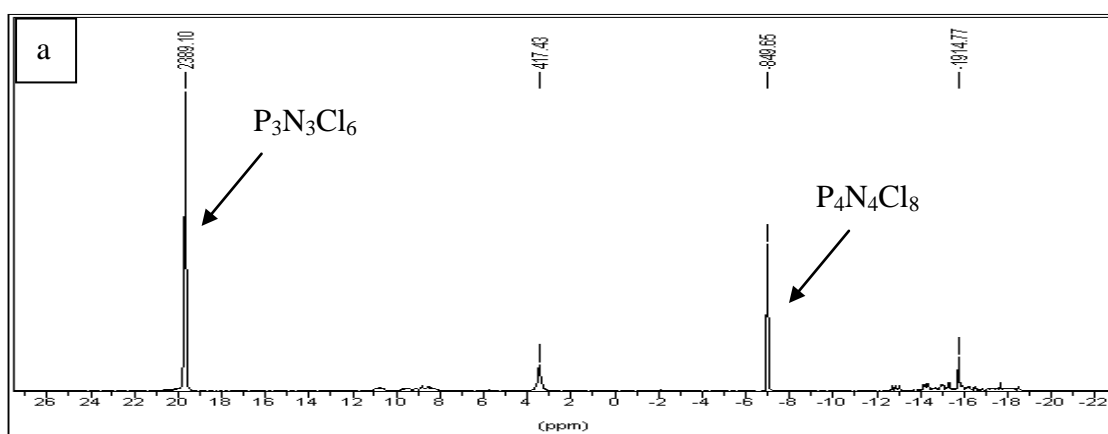
Prvky	Teorie [%]	Experiment [%]
N	12,08	11,84 ± 0,01
P	26,73	25,84
Cl	61,19	62,31 ± 0,12

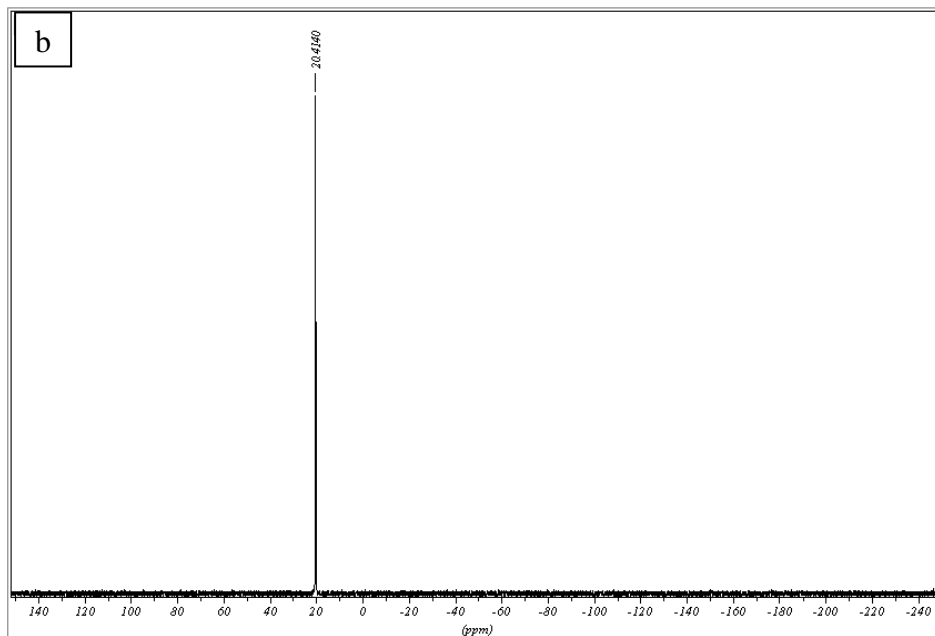
Z FT-IR spektra (Obr. 21) lze sledovat typická vibrace při 1210 cm⁻¹ pro vazebné uskupení -P=N- vyskytující se ve fosfazenovém cyklu [132], dále je pro HCCTP typická vibrace při 534 a 600 cm⁻¹, 881 cm⁻¹, kolem 1212 cm⁻¹ a 2023 cm⁻¹ [133].



Obr. 21: FT-IR spektrum HCCTP.

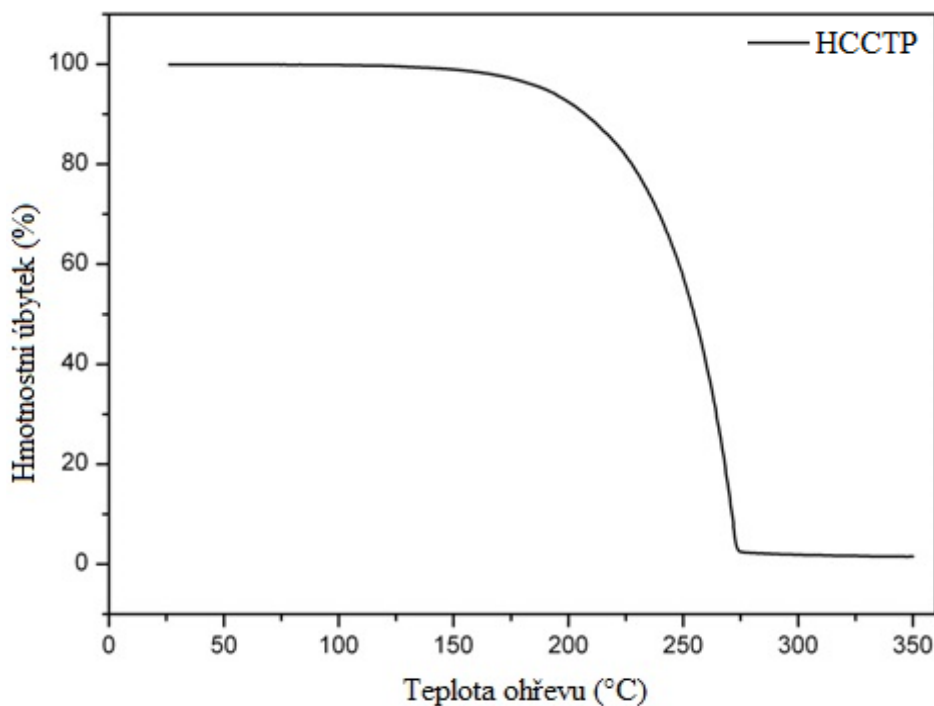
Struktura HCCTP byla také ověřena pomocí ³¹P NMR, kdy lze sledovat ve spektru (Obr. 22 a) singlet při $\delta(S) = 21,3$ ppm, který odpovídá struktuře hexachloro-cyklo-trifosfazenu. Ve spektru (Obr. 22 a) lze dále vidět pik při kolem 4 ppm pro POCl₃ a kolem -7 ppm pro P₄N₄Cl₈. Po ukončení reakce bylo rozpouštědlo vakuově oddestilováno při teplotě 70 °C, produkt HCCTP byl následně oddestilován s vodní parou, následovala vakuová sublimace při 50 °C a rekrystalizace z n-heptanu (Obr. 22 b).





Obr. 22: ^{31}P NMR spektrum pro HCCTP - a, b.

Připravený HCCTP byl dále charakterizován pomocí TG analýzy s rychlostí ohřevu $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a s dobou měření 63 minut, kdy při $350\text{ }^\circ\text{C}$ bylo zachováno 1,53 % původního vzorku, jednalo se o sublimaci, kdy začátek můžeme sledovat z Obr. 23 při cca $150\text{ }^\circ\text{C}$ a konec při cca $275\text{ }^\circ\text{C}$.



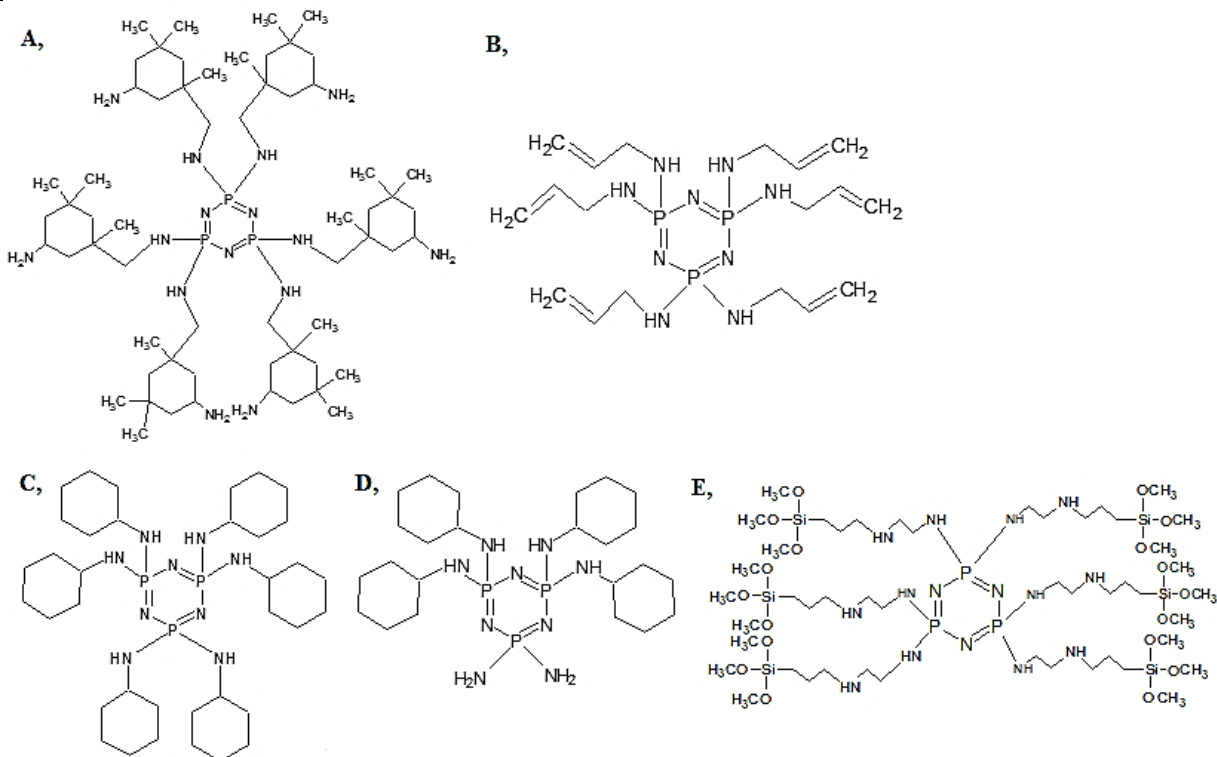
Obr. 23: TGA pro připravené HCCTP.

5.2 Syntézy derivátů HCCTP a jejich charakterizace

Deriváty hexachloro-cyklo-trifosfazen (Tab. 3, Obr. 24) byly připraveny pomocí nukleofilních substitucí vybraných aminů s předem připraveným hexachloro-cyklo-trifosfazenem, popř. s diaminotetrachloro-cyklo-trifosfazenem. Reakce vždy probíhaly v prostředí inertní atmosféry dusíku pomocí Schlenkovy techniky.

Tab. 3: Připravené deriváty - vysvětlení zkratek.

Zkratka připraveného derivátu	Název	Označení v Obr.24
HICTP	hexaisoforondiamino-cyklo-trifosfazen	A
HACTP	hexaallylamino-cyklo-trifosfazen	B
HCACTP	hexacyklohexylamino-cyklo-trifosfazen	C
DTCATP	diaminotetracyklohexylamino-cyklo-trifosfazen	D
HSDATP	hexa(trimethoxysilyl)propylethylendiamino- cyklo-trifosfazen	E

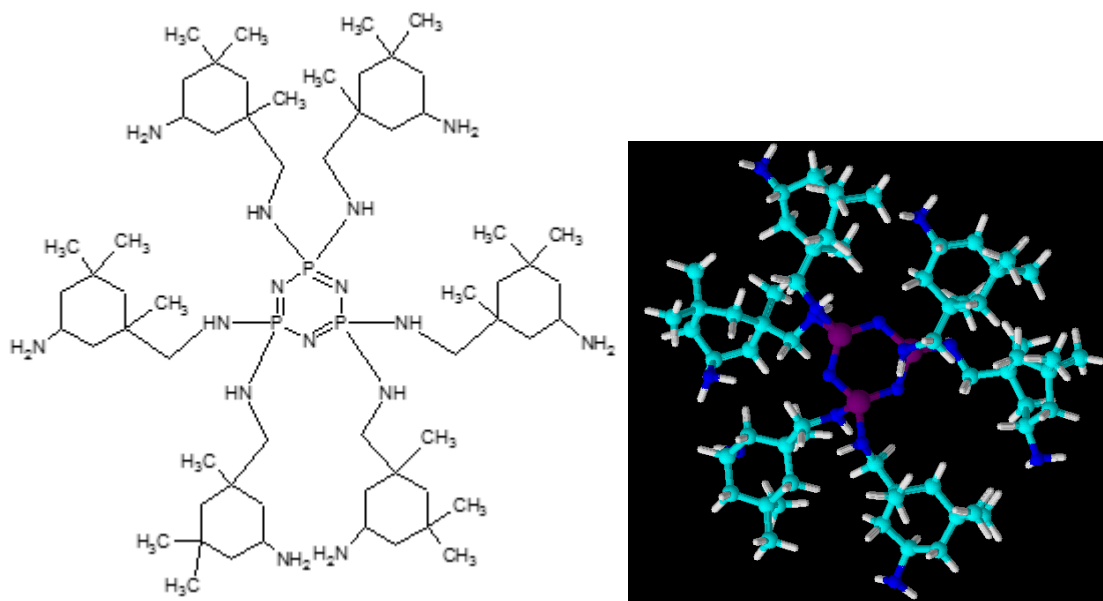


Obr. 24: Struktury připravených derivátů HCCTP (A-E).

Připravené produkty byly charakterizovány pomocí elementární analýzy, stanovení aminových čísel, stanovení obsahu chlóru, FT-IR spektroskopie, hmotnostní spektrometrie, ^{31}P NMR a termogravimetrické analýzy.

5.2.1 HICTP

Derivát HICTP byl připraven pomocí nukleofilní reakce hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu s isoforondiaminem v nadbytku, nadbytek IPDA sloužil pro vycytávání atomů chlóru za tvorby kvartérní amoniové soli. Strukturu HICTP a jeho 3D model lze vidět na Obr. 25. Podařilo se připravit plně substituovaný derivát HICTP, který byl charakterizovaný pomocí stanovení obsahu chlóru, stanovení aminového čísla, elementární analýzy, hmotnostní spektrometrie, FT-IR spektroskopie a TG analýzy. Tento derivát je stálý proti vzdušné vlhkosti, ověření bylo provedeno pomocí FT-IR spektroskopie, kdy i po roce byla struktura derivátu HICTP beze změn.



Obr. 25: Struktura derivátu HICTP s jeho 3D modelem.

Tab. 4 potvrzuje teoretické předpoklady obsahů jednotlivých prvků ve struktuře derivátu HICTP v porovnání s experimentálními výsledky. Stanovení obsahu chlóru bylo negativní, což nám potvrdilo vznik plně substituovaného derivátu HICTP. HICTP byl také charakterizován stanovením aminového čísla (Tab. 5), kdy lze vidět, že jsou výsledky připraveného derivátu HICTP srovnatelné s teoretickým výpočtem. Stanovením aminového čísla je možné také určit čistotu připraveného produktu, v tomto případě byla pro HICTP stanovena čistota 99,99 %.

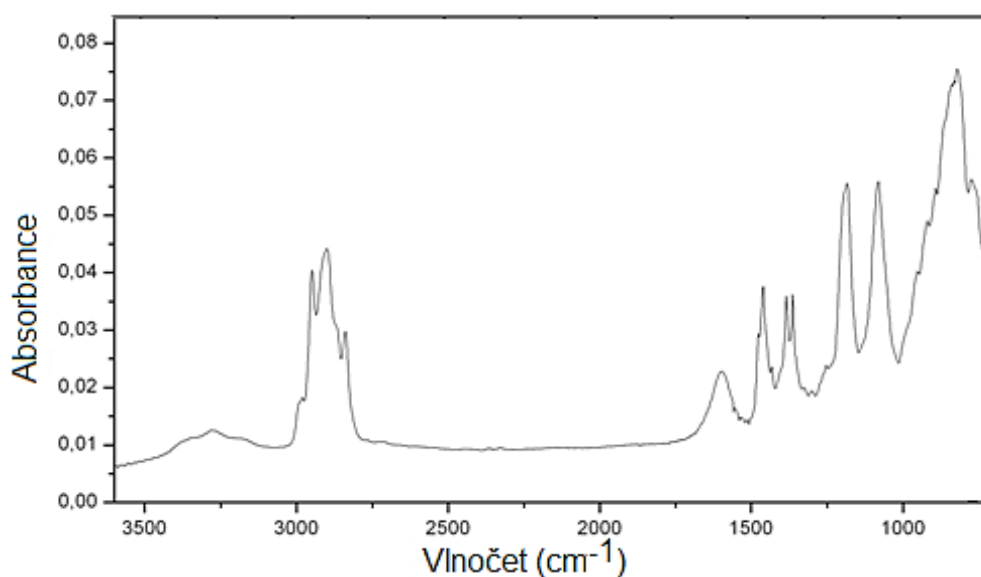
Tab. 4: Výsledky elementární analýzy pro připravený derivát HICTP.

Prvky	Teorie [%]	Praxe [%]
C	62,63	62,63 ± 0,02
H	11,04	11,06 ± 0,02
N	18,26	18,27 ± 0,02
P	8,08	8,04 ± 0,02
Cl	0	0

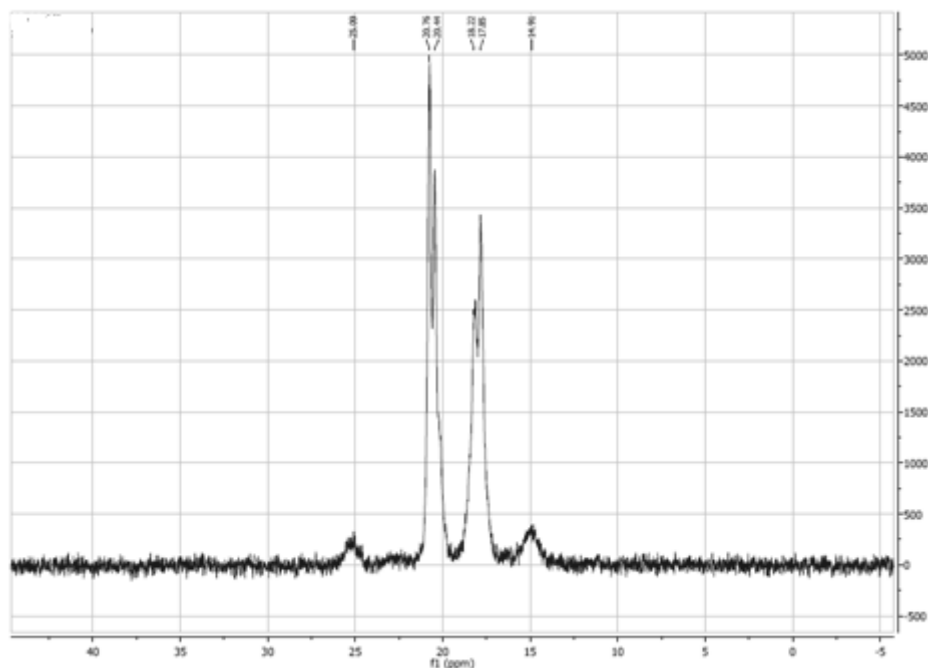
Tab. 5: Výsledky stanovení aminového čísla pro připravený derivát HICTP.

HICTP	Stanovení aminového čísla		Čistota HICTP [%]
	Teorie [mg KOH/g]	Experiment [mg KOH/g]	
	731,44	731,5	99,99

Struktura HICTP byla dále potvrzena pomocí FT-IR spektroskopie, kdy je možné sledovat ve spektru (Obr. 26) píky s vlnočty 1213 a 1190 cm^{-1} , které odpovídají vazebnému uskupení -P=N- . Dále bylo možné sledovat píky s vlnočty 3350, 3273 a 1607 cm^{-1} , které patří pro amino skupiny. V neposlední řadě lze taktéž sledovat na FT-IR záznamu píky s vlnočty okolo 2952, 2950 a 2840 cm^{-1} , které patří vazbě C-H, která se nachází ve zreagovaném aminu. Pomocí FT-IR spektroskopie bylo také potvrzeno, že struktura neobsahuje vazebné uskupení P-Cl, jelikož ve spektru chybí pík při vlnočtech 600 a 521 cm^{-1} , který by odpovídal právě tomuto vazebnému uskupení. Tento fakt opět potvrzuje předešlé výsledky pro plnou substituci HCCTP.

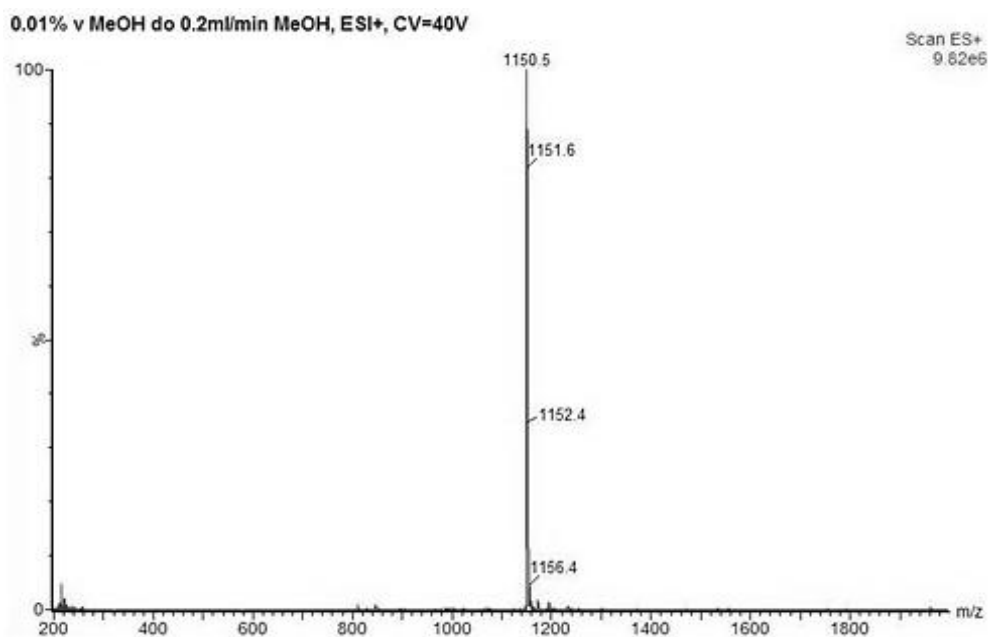
**Obr. 26:** FT-IR spektrum pro derivát HICTP.

Další metodou charakterizace derivátu HICTP byla ^{31}P NMR. Ve spektru (Obr. 27) lze sledovat dva píky, jelikož tyto dva píky odpovídají izomerům použitého isoforondiaminu, který se vyskytuje v konfiguraci *cis*- a *trans*-. Výchozí látkou pro přípravu isoforondiaminu je isoforondiisokyanát, lze tedy vycházet ze studie [134], kdy bývá zastoupení izomerů ve směsi v poměru 75:25 ve prospěch *trans*-isomeru. Z tohoto faktu lze tedy usuzovat, že ve spektru pík při $\delta=20,44$ a $20,76$ ppm odpovídá *trans*-isomeru a pík při $\delta=18,22$ a $17,85$ ppm odpovídá *cis*-isomer ve směsi. ^{31}P NMR spektrum potvrdilo plně substituovaný derivát HICTP.



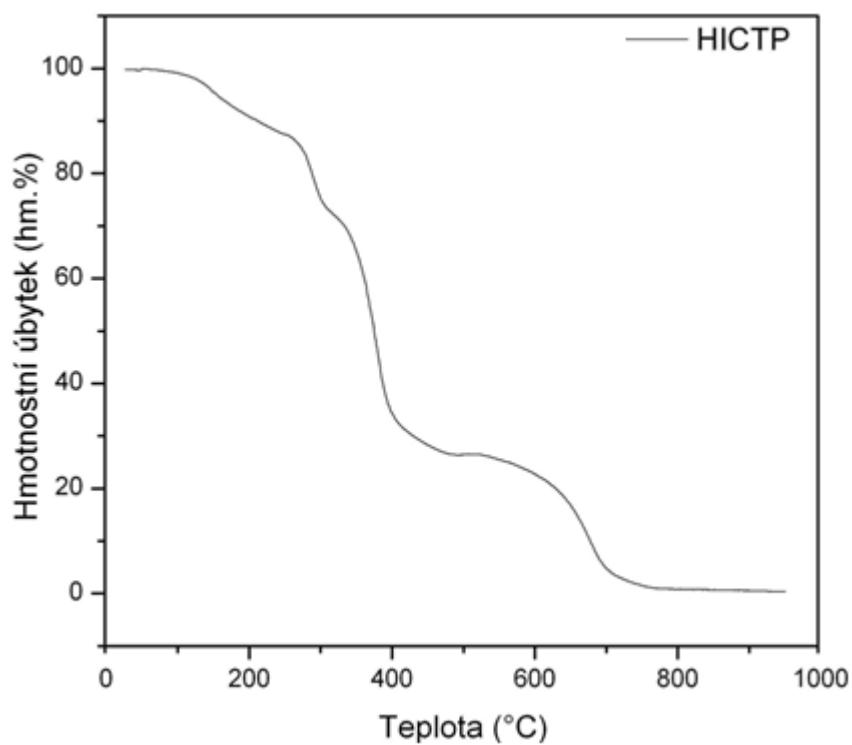
Obr. 27: ^{31}P NMR spektrum pro derivát HICTP.

Molární hmotnost byla stanovena pro HICTP pomocí MS (Obr. 28), kdy lze na MS spektru vidět pík s hodnotou 1150,5 g/mol, což odpovídá teoretické hodnotě 1150,66 g/mol.



Obr. 28: MS spektrum pro derivát HICTP.

Z hlediska termických vlastností byl HICTP charakterizován pomocí TG analýzy. Ze záznamu (Obr. 29) lze vidět, že rozklad probíhal vícekrokově.



Obr. 29: TGA pro derivát HICTP.

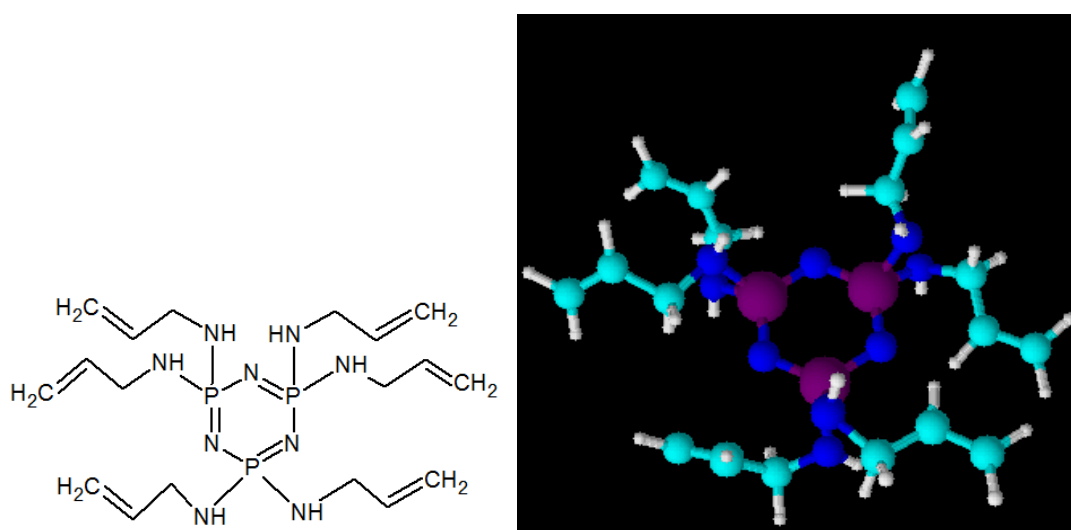
Na základě teoretických znalostí disociačních energií pro vazebná uskupení ve struktuře je možné se domnívat, že při TG analýze dochází v 1. kroku k vývinu amoniaku, ve 2. a 3. kroku dochází k vývinu methanu a poté k degradaci substituovaných IPDA, ve 4. kroku dochází k degradaci fosfazenového základu. Souhrnné výsledky TG analýzy pro tento derivát lze vidět v Tab. 6.

Tab. 6: Souhrnné výsledky termogravimetrické analýzy pro připravený derivát HICTP.

HICTP	% zachování hmotnosti při 950 °C	Rozsah teplot [°C]; hmotnostní úbytek [%]			
		1.krok	2.krok	3.krok	4.krok
	0,40	123-266; 11,1	266-321; 14,9	321-461; 45,5	461-705; 24,9
Odpovídající M [g/mol]		127,7	171,4	523,5	286,4

5.2.2 HACTP

Derivát HACTP byl připraven reakcí hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu s allylaminem, který byl použit v nadbytku pro tvorbu kvartérní amoniové soli. Strukturu připraveného derivátu HACTP i s jeho 3D modelem lze vidět na Obr. 30. Plně substituovaný derivát HACTP byl charakterizovaný pomocí stanovení obsahu chlóru, stanovení aminového čísla, elementární analýzy, hmotnostní spektrometrie, FT-IR spektroskopie a TG analýzy. Tento derivát je stálý proti vzdušné vlhkosti, ověření bylo provedeno pomocí FT-IR spektroskopie, kdy i po roce byla struktura derivátu HACTP beze změn.



Obr. 30: Struktura derivátu HACTP s jeho 3D modelem.

HACTP byl charakterizován pomocí elementární analýzy, kde výsledky pro jednotlivé obsahy prvků jsou srovnatelné s teoretickými výpočty (Tab. 7). U derivátu HACTP byl stanoven obsah atomů chlórů, kdy byla tato zkouška negativní, což potvrdilo předpoklad teorie. U derivátu HACPT bylo taktéž provedeno stanovení aminového čísla (Tab. 8), kdy jsou opět teoretické předpoklady srovnatelné s experimentem. Pomocí stanovení aminového čísla byla taktéž vypočtena čistota připraveného derivátu HACTP s výsledkem 99,91 %.

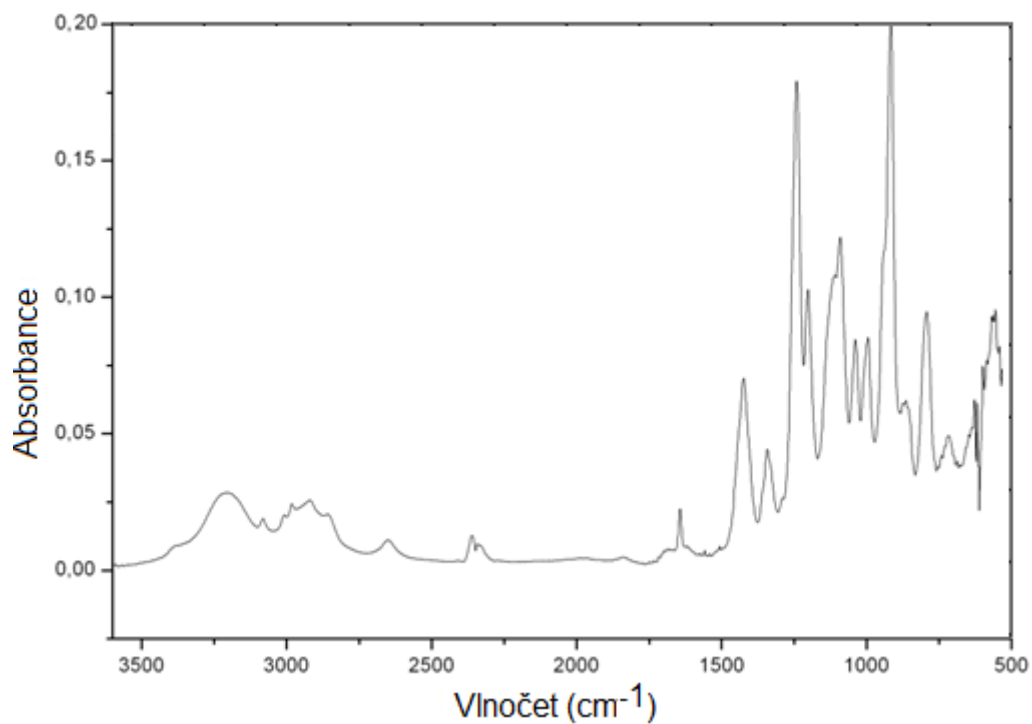
Tab. 7: Výsledky elementární analýzy pro připravený derivát HACTP.

Prvky	Teorie [%]	Praxe [%]
C	45,86	45,18 ± 0,03
H	7,70	7,67 ± 0,02
N	26,74	25,15 ± 0,03
P	19,71	19,82 ± 0,02
Cl	0	0

Tab. 8: Výsledky stanovení aminového čísla pro derivát HACTP.

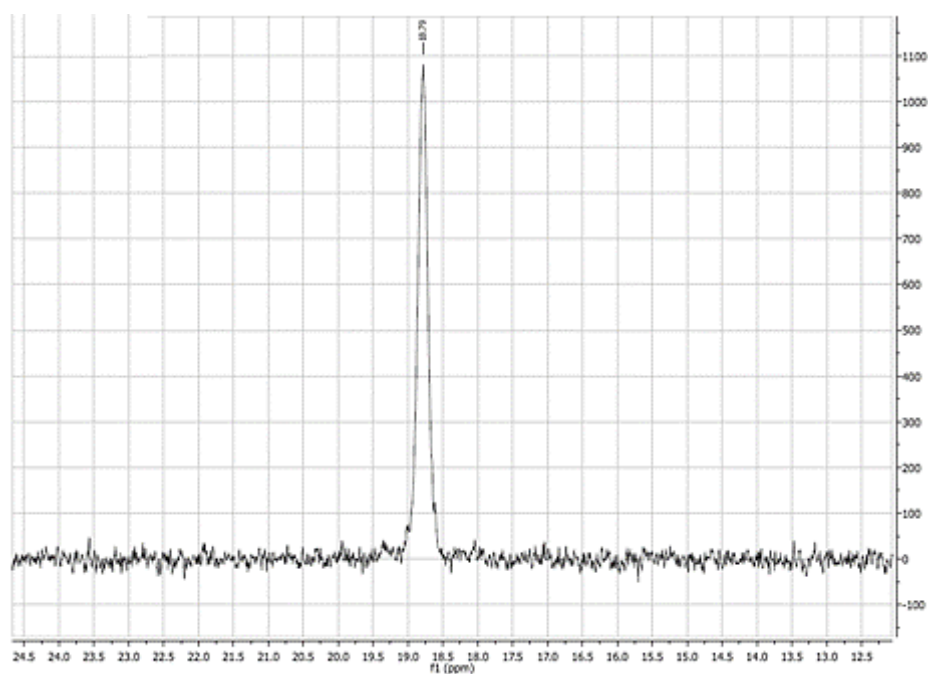
HACTP	Stanovení aminového čísla		Čistota HACTP [%]
	Teorie [mg KOH/g]	Experiment [mg KOH/g]	
	1071,11	1072,1	99,91

Pro potvrzení struktury derivátu HACTP byla použita FT-IR spektroskopie. U HACTP je možné sledovat z FT-IR spektra (Obr. 31) píky s vlnočty 1220 a 1195 cm^{-1} , které odpovídají vazebnému uskupení -P=N- . Dále bylo možné sledovat píky s vlnočty 3350, 3265 a 1600 cm^{-1} , které patří pro amino skupiny, tyto funkční skupiny obsahoval taktéž každý derivát. V neposlední řadě lze taktéž sledovat na záznamech píky s vlnočty okolo 2950 a 2840 cm^{-1} , které patří vazbě C-H, která se nachází v každém zreagovaném aminu. Také jsme si potvrdily pomocí FT-IR spektroskopie, že struktury neobsahují vazebné uskupení P-Cl, jelikož ve všech spektrech chybí pík při vlnočtech 600 a 521 cm^{-1} .



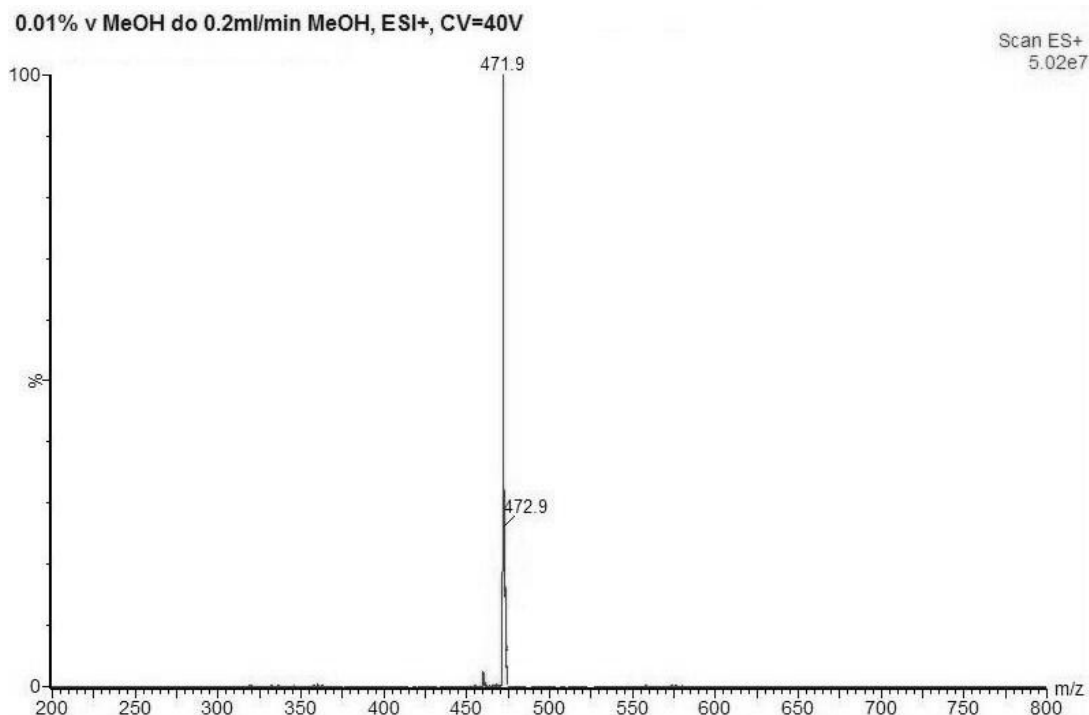
Obr. 31: FT-IR spektrum pro derivát HACTP.

Struktura HACTP byla také potvrzena pomocí ^{31}P NMR, kdy byla potvrzena plná substituce (Obr. 32). Připravený derivát vykazoval ve spektru pík s $\delta = 18,79$ ppm.



Obr. 32: ^{31}P NMR spektrum pro derivát HACTP.

Molární hmotnost byla stanovena pro HACTP pomocí MS (Obr. 33), kdy byla molární hmotnost stanovena 471,9 g/mol, což je hodnota srovnatelná s teoretickou molární hmotností 474,46 g/mol (Tab. 9). Díky MS jsme si potvrdily, že nedošlo také k radikálové polymerizaci dvojných vazeb allylaminu.

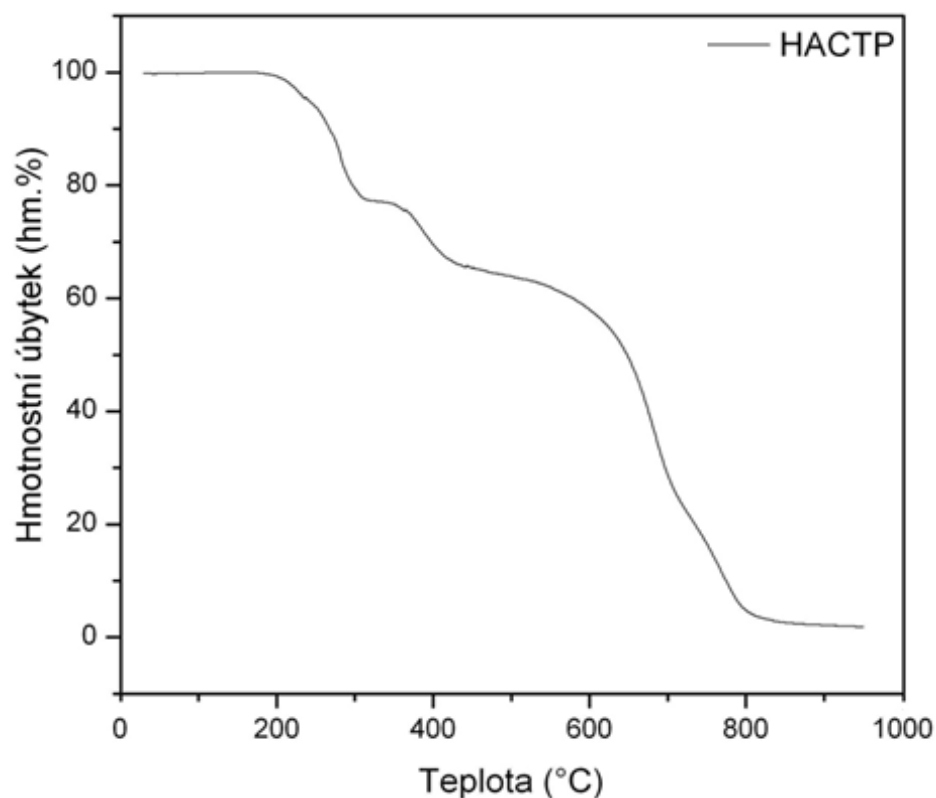


Obr. 33: MS spektrum pro derivát HACTP.

Tab. 9: Výsledky stanovení molekulových hmotností pro derivát HACTP.

HACTP	Stanovení molární hmotnosti	
	Teorie [g/mol]	Experiment [g/mol]
	471,46	471,9

HACTP byla dále charakterizován z hlediska termických vlastností pomocí termogravimetrické analýzy (Obr. 34). I v tomto případě probíhá rozklad více krokově.



Obr. 34: TGA pro derivát HACTP.

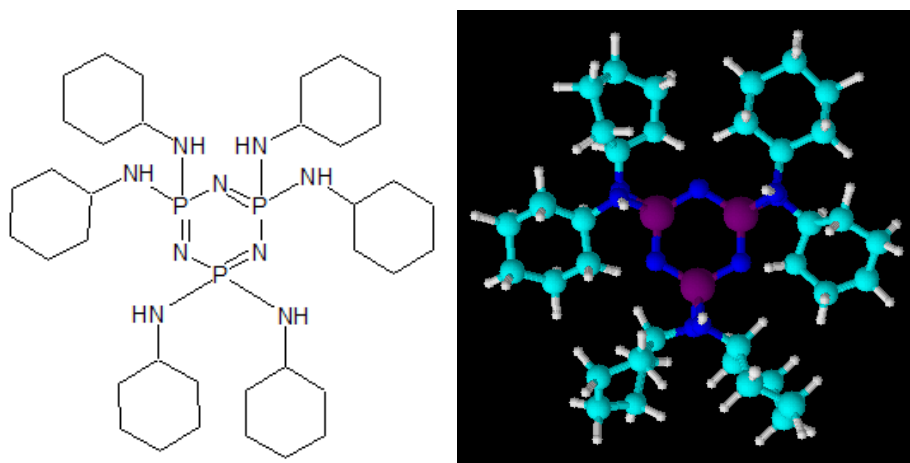
Na základě teoretických znalostí disociačních energií pro vazebná uskupení ve struktuře je možné se domnívat, že při TG analýze dochází během 1-3.kroku k postupnému rozkladu allylaminu a následně k rozkladu fosfazenového základu. Souhrnné výsledky termogravimetrické analýzy pro tento derivát lze vidět v Tab. 10.

Tab. 10: Souhrnné výsledky termogravimetrické analýzy pro HACTP.

HACTP	% zachování hmotnosti při 950 °C	Rozsah teplot [°C]; hmotnostní úbytek [%]		
		1.krok	2.krok	3.krok
	1,82	209-297; 22,4	297-431; 11,1	431-799; 62,5
	Odpovídající M [g/mol]	105,7	52,4	294,9

5.2.3 HCACTP

Derivát HCACTP byl připraven reakcí hexachloro-cyklo-trifosfazenu s cyklohexylaminem. Strukturu derivátu HCACTP i s jeho 3D modelem lze vidět na Obr. 35. Derivát HCACTP byl charakterizovaný pomocí stanovení obsahu chlóru, stanovení aminového čísla, elementární analýzy, MS, FT-IR spektroskopie a TG analýzy. Tento derivát je stálý proti vzdušné vlhkosti, ověření bylo provedeno pomocí FT-IR spektroskopie, kdy i po roce byla struktura derivátu HCACTP beze změn.



Obr. 35: Struktura derivátu HCACTP s 3D modelem.

Stanovení obsahu jednotlivých prvků bylo provedeno pomocí elementární analýzy pro derivát HCACTP (Tab. 11) s výsledky porovnatelnými jak teoretické, tak experimentální. Obsah chlórů byl negativní, což potvrzovalo plnou substituci. Dále byl pro derivát HCACTP stanoveno aminové číslo, kdy opět byly výsledky srovnatelné (Tab. 12). Díky stanovení aminového čísla byla stanovena čistota připraveného produktu s výsledkem 99,96 %.

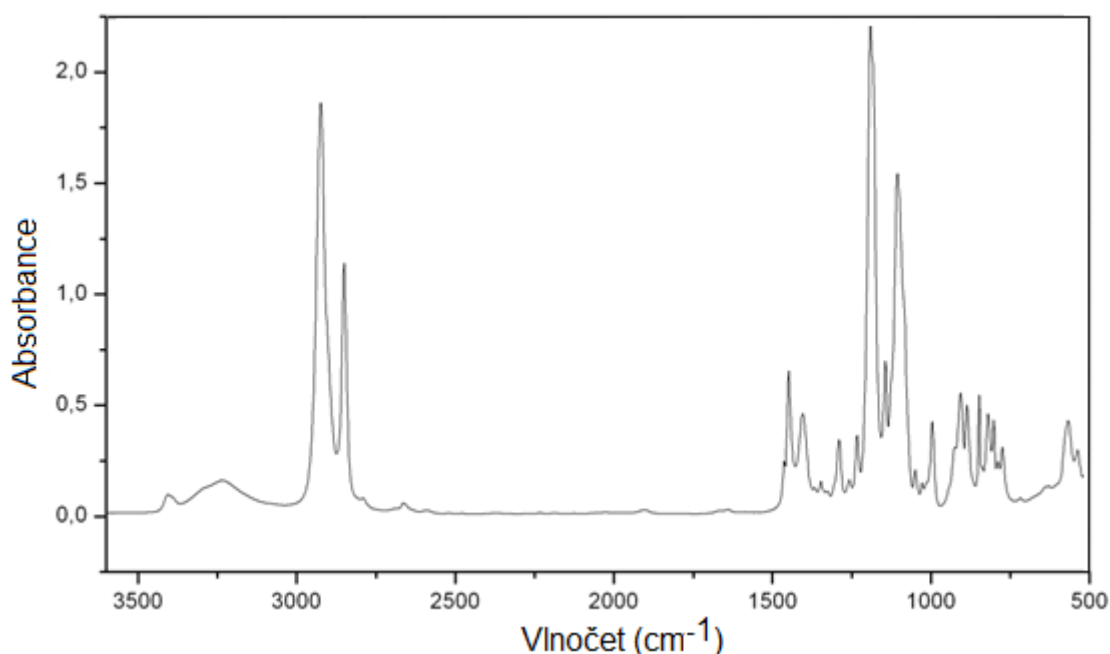
Tab. 11: Výsledky elementární analýzy pro připravené derivát HCACTP.

Prvky	HCACTP	
	Teorie [%]	Praxe [%]
C	59,73	59,82 ± 0,02
H	17,41	17,02 ± 0,02
N	10,02	9,42 ± 0,02
P	12,84	12,74 ± 0,03

Tab. 12: Výsledky stanovení aminového čísla pro derivát HCACTP.

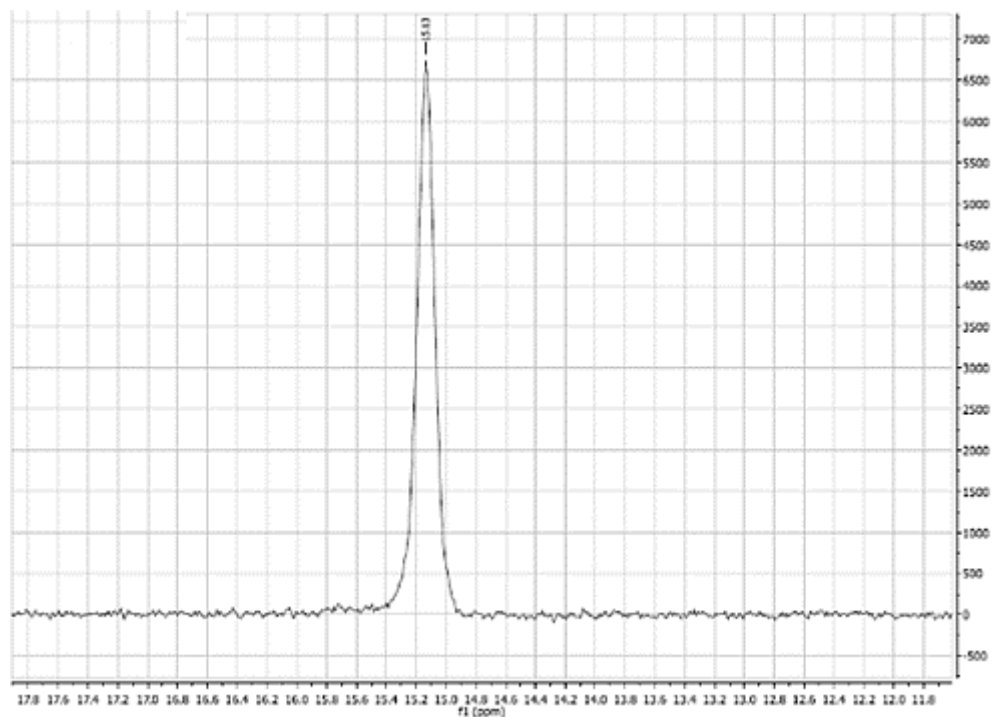
HCACTP	Stanovení aminového čísla		Čistota HCACTP [%]
	Teorie [mg KOH/g]	Experiment [mg KOH/g]	
	697,56	697,3	99,96

Struktura HCACTP byla také potvrzena pomocí FT-IR spektroskopie (Obr. 36). Ve spektru můžeme sledovat píky s vlnočty 1200 a 1195 cm^{-1} , které odpovídají vazebnému uskupení -P=N-. Dále bylo možné sledovat píky s vlnočty 3350, 3268 cm^{-1} , které patří pro amino skupiny. V neposlední řadě lze taktéž sledovat na záznamech píky s vlnočty okolo 2950 a 2880 cm^{-1} , které patří vazbě C-H, která se nachází v každém zreagovaném aminu. Také jsme si potvrdily pomocí FT-IR spektroskopie, že struktury neobsahují vazebné uskupení P-Cl, jelikož ve všech spektrech chybí pík při vlnočtech 600 a 521 cm^{-1} .



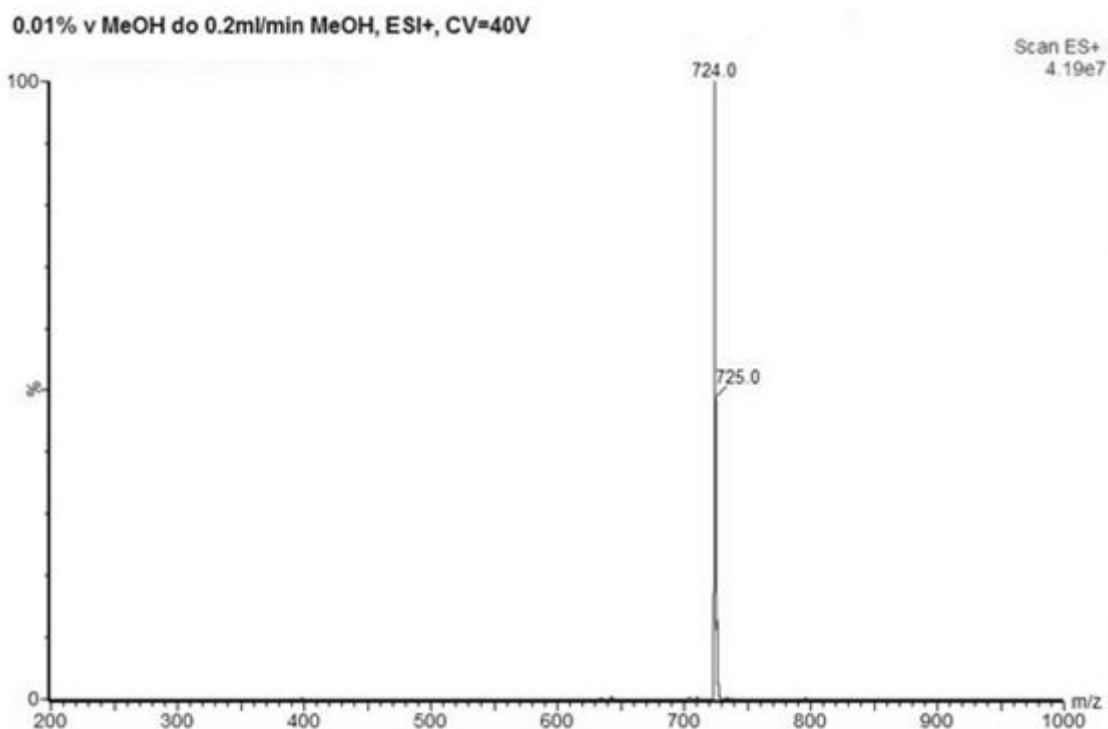
Obr. 36: FT-IR spektrum pro derivát HCACTP.

Pro potvrzení struktury připraveného derivátu byla také použita ^{31}P NMR (Obr. 37), která potvrdila plnou substituci, jelikož se ve spektru vyskytoval pouze singlet s $\delta = 15,13$ ppm, které svědčí právě o plné substituci.



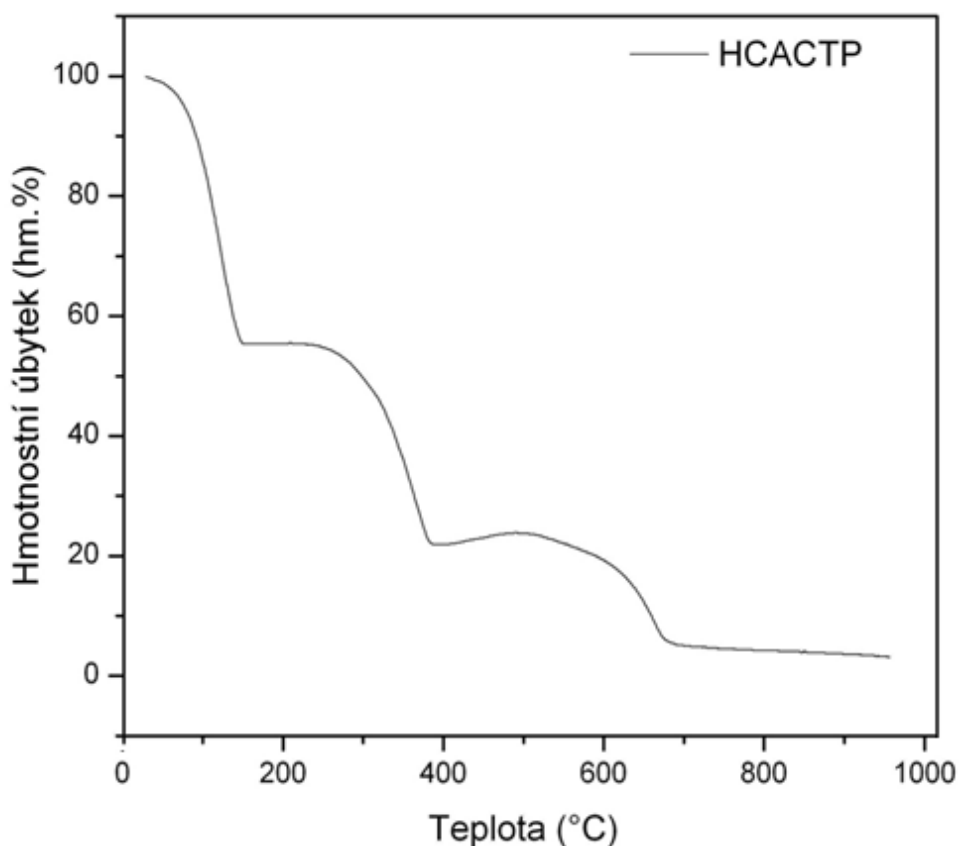
Obr. 37: ^{31}P NMR spektrum pro derivát HCACTP.

Molární hmotnost HCACTP byla stanovena pomocí hmotnostní spektrometrie (Obr. 38). Teoretická hodnota molární hmotnosti 723,94 g/mol je srovnatelná s experimentální s hodnotou 724 g/mol.



Obr. 38: MS spektrum pro derivát HCACTP.

Charakteristika HCACTP z hlediska termického chování byla provedena pomocí termogravimetrické analýzy. Z TG analýzy pro derivát HCACTP lze vidět, že rozklad struktury probíhá i v tomto případě víceřadově (Obr. 39).



Obr. 39: TGA pro derivát HCACTP.

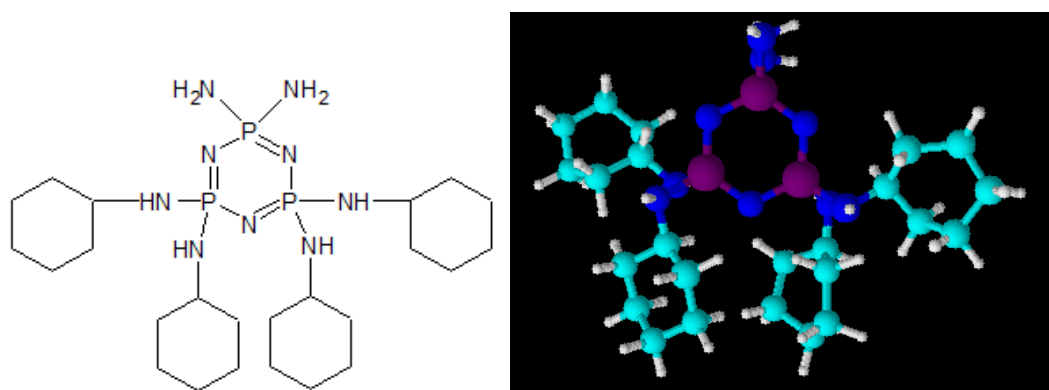
Na základě teoretických znalostí disociačních energií pro vazebná uskupení ve struktuře je možné se domnívat, že při TG analýze dochází během 1-3.kroku k postupnému rozkladu cyklohexylaminu na cyklohexan a amoniak s následným rozkladem fosfazenového základu. Souhrnné výsledky TG analýzy pro tento derivát lze vidět v Tab. 12.

Tab. 13: Souhrnné výsledky termogravimetrické analýzy pro HCACTP.

HCACTP	% zachování hmotnosti při 950 °C	Rozsah teplot [°C]; hmotnostní úbytek [%]		
		1.krok	2.krok	3.krok
	3,13	66-128; 9,1	128-395; 56,7	395-693; 30,7
Odpovídající M [g/mol]		65,9	410,5	222,2

5.2.4 DTCATP

Derivát DTCATP jako jediný nevycházel při syntéze z hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu, ale z diaminotetrachloro-*cyklo*-trifosfazenu, které reagoval s cyklohexylaminem. Strukturu derivátu DTCATP i s 3D modelem lze vidět na Obr. 40. Derivát DTCATP byl charakterizovaný pomocí stanovení obsahu chlóru, stanovení aminového čísla, elementární analýzy, hmotnostní spektrometrie, FT-IR spektroskopie a TG analýzou. Výsledky elementární analýzy (Tab. 14) a stanovení aminového čísla (Tab. 15) potvrdily strukturu DTCATP. Tento derivát je stálý proti vzdušné vlhkosti, ověření bylo provedeno pomocí FT-IR spektroskopie, kdy i po roce byla struktura derivátu DTCATP beze změn. Díky stanovení aminového čísla byla vypočtena čistota připraveného produktu s hodnotou 99,98 %.



Obr. 40: Struktura derivátu DTCATP s 3D modelem.

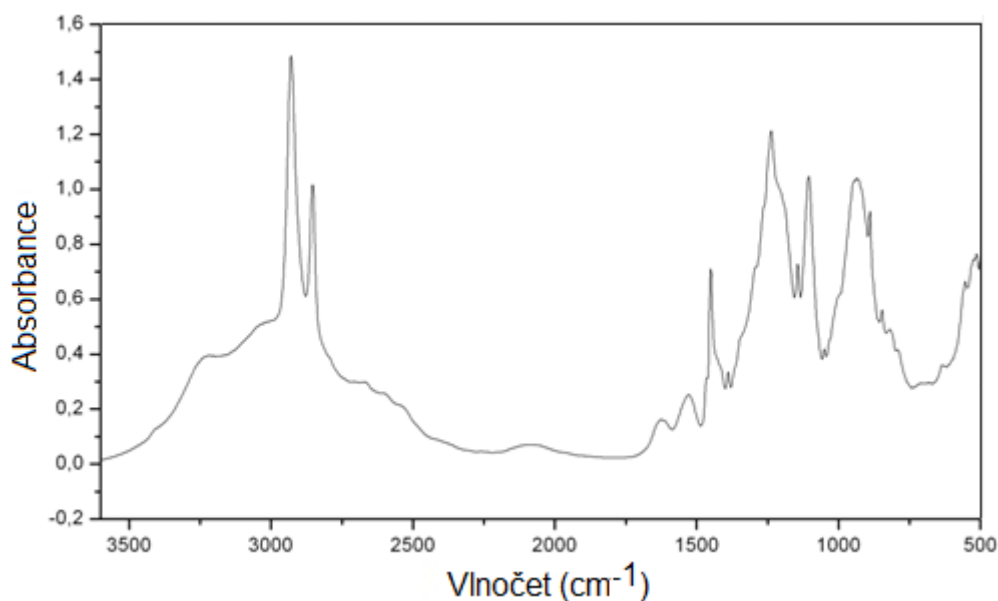
Tab. 14: Výsledky elementární analýzy pro připravené derivát DTCATP.

Prvky	Teorie [%]	Praxe [%]
C	51,51	51,60 ± 0,02
H	9,37	9,33 ± 0,02
N	20,95	20,95 ± 0,03
P	16,60	18,12 ± 0,03
Cl	0	0

Tab. 15: Výsledky stanovení aminového čísla pro derivát DTCATP.

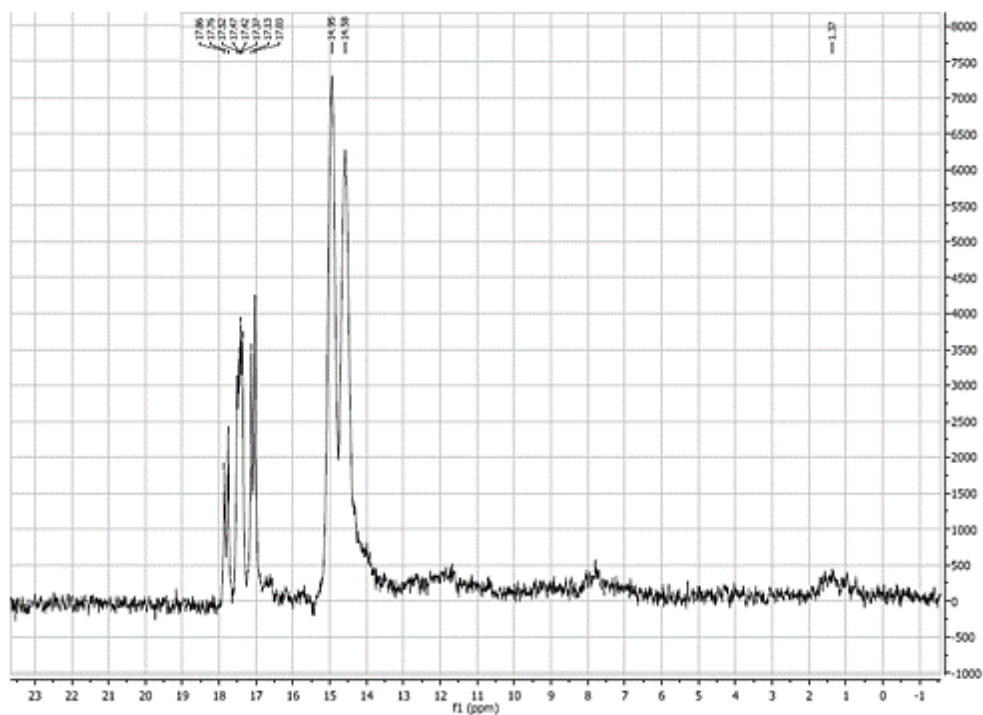
DTCATP	Stanovení aminového čísla		Čistota DTCATP [%]
	Teorie [mg KOH/g]	Experiment [mg KOH/g]	
	902,33	902,5	

Struktura DTCATP byla také potvrzena pomocí FT-IR spektroskopie. Na záznamu (Obr. 41) z FT-IR spektroskopie můžeme pozorovat píky s vlnočty 1213 a 1190 cm^{-1} , které odpovídají vazebnému uskupení -P=N- . Dále bylo možné sledovat píky s vlnočty 3350, 3273 a 1607 cm^{-1} , které patří pro amino skupiny, tyto funkční skupiny obsahoval taktéž každý derivát. V neposlední řadě lze taktéž sledovat na záznamech píky s vlnočty okolo 2952, 2950 a 2840 cm^{-1} , které patří vazbě C-H, která se nachází v každém zreagovaném aminu. Také jsme si potvrdily pomocí FT-IR spektroskopie, že struktury neobsahují vazebné uskupení P-Cl, jelikož ve všech spektrech chybí pík při vlnočtech 600 a 521 cm^{-1} .



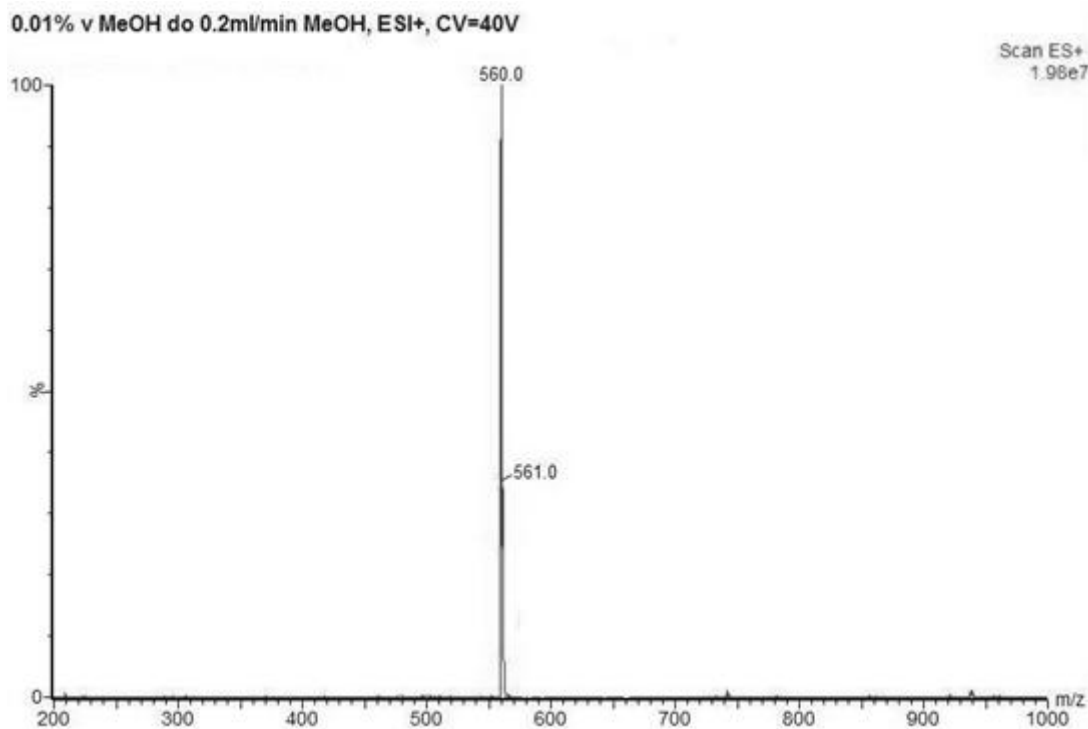
Obr. 41: FT-IR spektrum pro derivát DTCATP.

Další metodou, která byla využita pro potvrzení struktury derivátu DTCATP, byla ^{31}P NMR. Ve spektru (Obr. 42) můžeme vidět dublet a triplet, které odpovídají struktuře derivátu DTCATP.



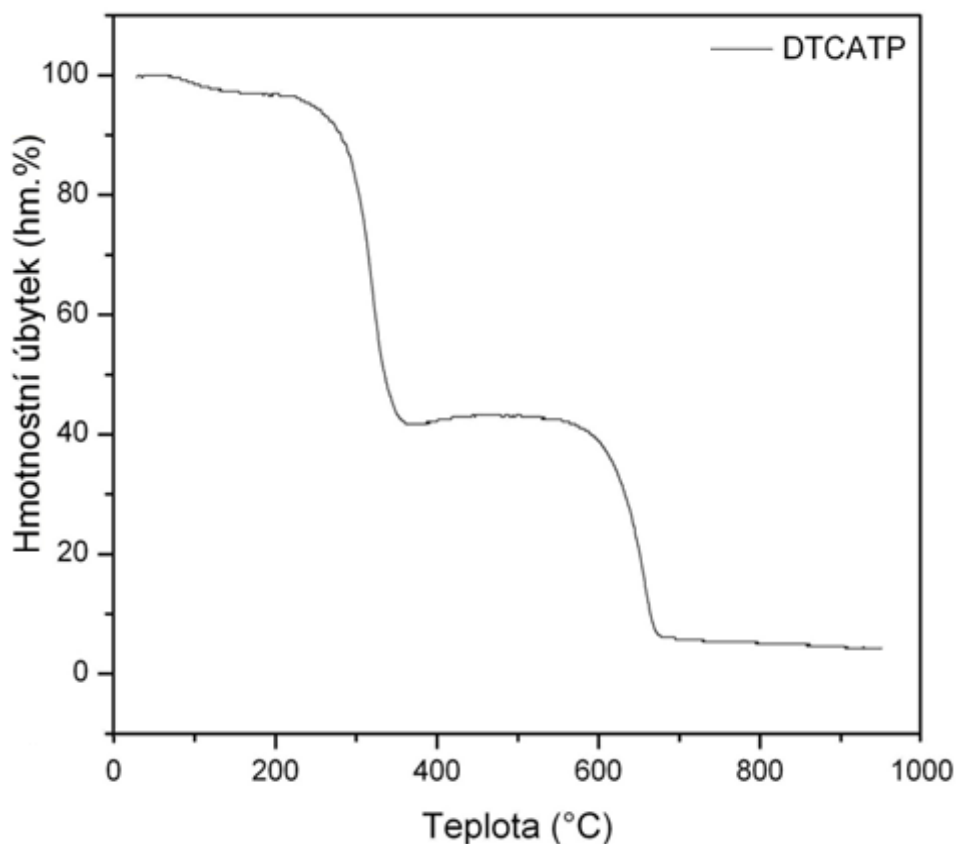
Obr. 42: ^{31}P NMR spektrum pro derivát DTCATP.

Molární hmotnost byla ověřena pomocí hmotnostní spektrometrie, kdy na záznamu (Obr. 43) můžeme vidět pík odpovídající molární hmotnosti 560,0 g/mol. Tato hodnota koreluje s teoretickou hodnotou molární hmotnosti 559,65 g/mol.



Obr. 43: MS spektrum pro derivát DTCATP.

Termické chování DTCATP bylo charakterizováno pomocí TG analýzy. Ze záznamu lze vidět, že je rozklad této sloučeniny je opět vícekrokový (Obr. 44)



Obr. 44: TGA pro derivát DTCATP.

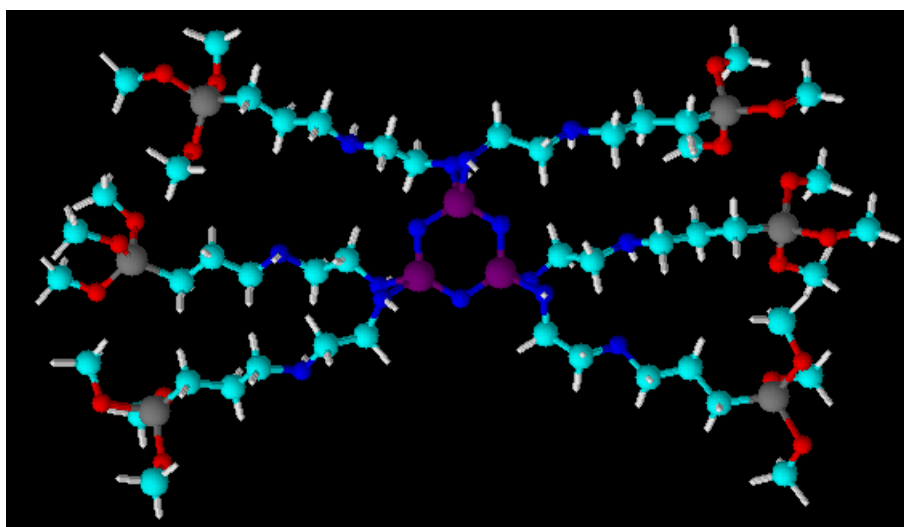
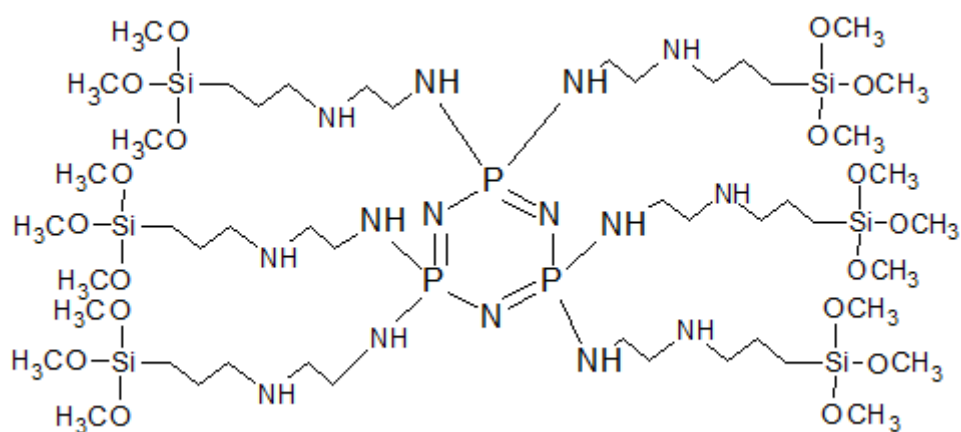
Na základě teoretických znalostí disociačních energií pro vazebná uskupení ve struktuře je možné se domnívat, že při TG analýze dochází během 1-3.kroku k postupnému rozkladu cyklohexanu vývinu amoniaku a následně k rozkladu fosfazenového základu. Souhrnné výsledky TG analýzy pro tento derivát lze vidět v Tab. 16.

Tab. 16: Souhrnné výsledky termogravimetrické analýzy pro DTCATP.

DTCATP	% zachování hmotnosti při 950 °C	Rozsah teplot [°C]; hmotnostní úbytek [%]		
		1.krok	2.krok	3.krok
	4,23	139-224; 15,7	224-379; 53,4	379-696; 26,9
Odpovídající M [g/mol]		87,9	299,0	150,6

5.2.5 HSDATP

Derivát HSDATP byl připraven reakcí hexachloro-cyklo-trifosfazenu s N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)ethylendiaminem za přítomnosti triethylaminu, který sloužil pro tvorbu triethylamonium chloridu. Strukturu HSDATP i s 3D modelem lze vidět na Obr. 45. Derivát HSDATP byl charakterizovaný pomocí stanovení obsahu chlóru, stanovení aminového čísla, elementární analýzy, hmotnostní spektrometrie, FT-IR spektroskopie a TG analýzy. Výsledky elementární analýzy (Tab. 17) a stanovení aminového čísla (Tab. 18) potvrdily strukturu HSDATP. Tento derivát je méně odolný vzdušné vlhkosti, ověření bylo provedeno pomocí FT-IR spektroskopie, tudíž byl tento derivát uchováván v exikátoru. Díky stanovení aminového čísla byla také vypočtena čistota připraveného produktu s hodnotou 99,97 %.



Obr. 45: Struktura derivátu HSDATP s jeho 3D modelem.

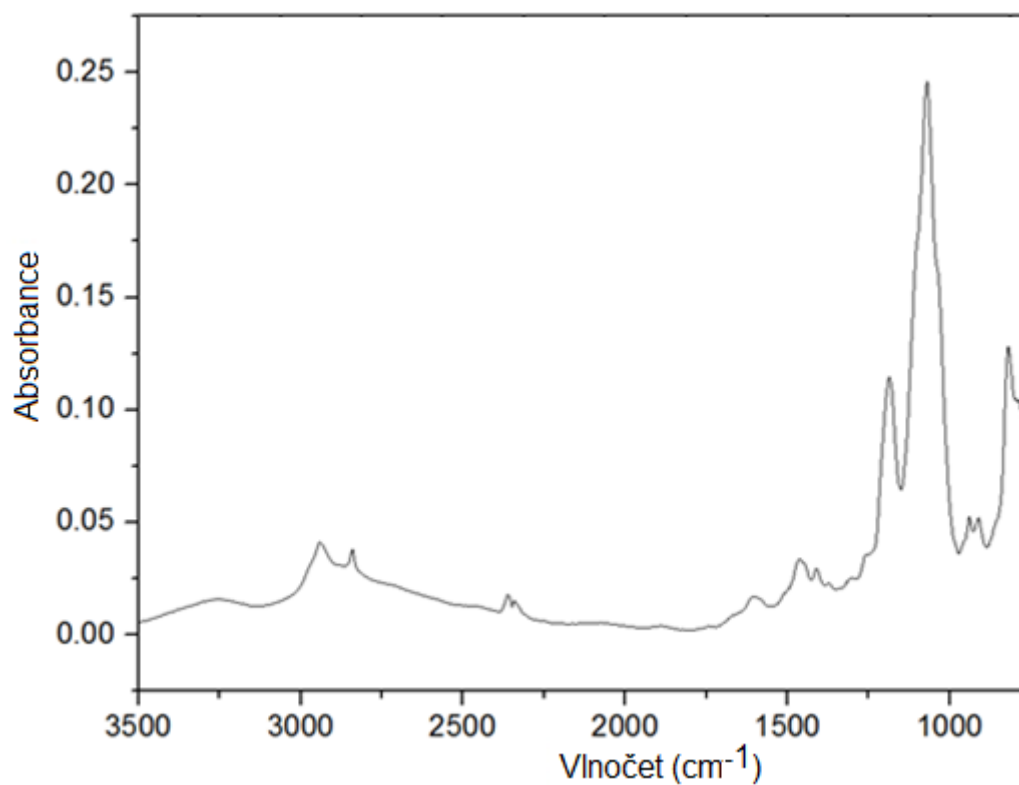
Tab. 17: Výsledky elementární analýzy pro připravené derivát HSDATP.

Prvky	Teorie [%]	Praxe [%]
C	39,41	39,11 ± 0,01
H	8,68	8,45 ± 0,01
N	14,36	14,13 ± 0,01
O	19,68	19,58 ± 0,01
P	6,35	6,31 ± 0,01
Si	11,52	11,21 ± 0,02
Cl	0	0

Tab. 18: Výsledky stanovení aminového čísla pro HSDATP.

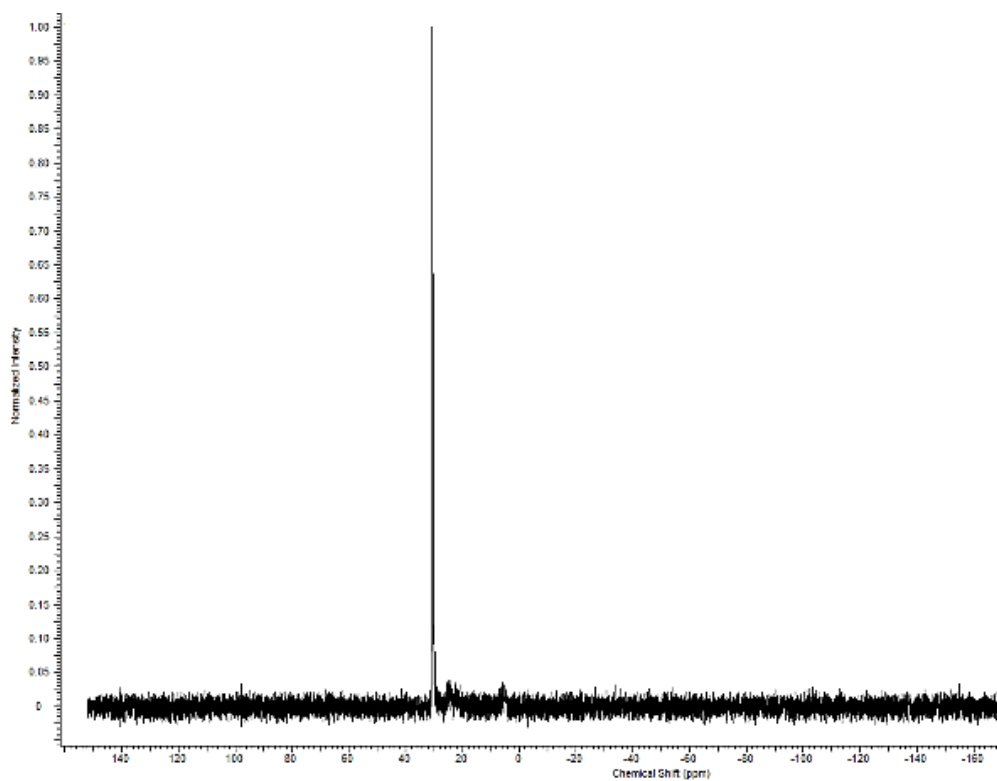
HSDATP	Stanovení aminového čísla		Čistota HSDATP [%]
	Teorie [mg KOH/g]	Experiment [mg KOH/g]	
		575,27	575,1

Struktura HSDATP byla dále charakterizována pomocí FT-IR spektroskopie. Na záznamu FT-IR spektra (Obr. 46) lze vidět píky s vlnočty 1213 a 1190 cm^{-1} , které odpovídají vazebnému uskupení -P=N-. Dále bylo možné sledovat píky s vlnočty 3350, 3273 a 1607 cm^{-1} , které patří pro amino skupiny, tyto funkční skupiny obsahoval taktéž každý derivát. V neposlední řadě lze taktéž sledovat na záznamech píky s vlnočty okolo 2952, 2950 a 2840 cm^{-1} , které patří vazbě C-H, která se nachází v každém zreagovaném aminu. Také jsme si potvrdily pomocí FT-IR spektroskopie, že struktury neobsahují vazebné uskupení P-Cl, jelikož ve všech spektrech chybí pík při vlnočtech 600 a 521 cm^{-1} .



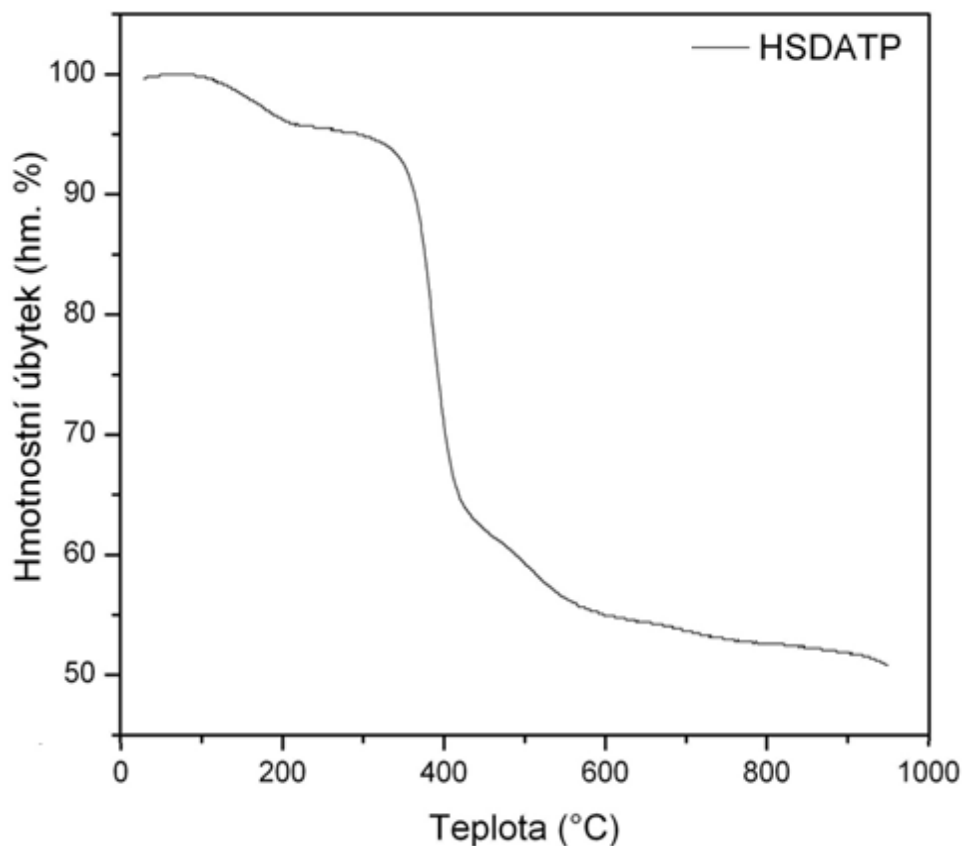
Obr. 46: FT-IR spektrum pro derivát HSDATP.

Struktura derivátu HSDATP byla také potvrzena pomocí ^{31}P NMR (Obr. 47), kdy můžeme ve spektru sledovat jeden pík s $\delta = 30$ ppm, který odpovídá plné substituci.



Obr. 47: ^{31}P NMR spektrum pro derivát HSDATP.

Z hlediska tepelného chování byl derivát HSDATP charakterizován pomocí termogravimetrické analýzy (Obr. 48). Připravený derivát HSDATP se rozkládá víceřadově.



Obr. 48: TGA pro derivát HSDATP.

Na základě teoretických znalostí disociačních energií pro vazebná uskupení ve struktuře je možné se domnívat, že při TG analýze dochází během 1 a 2.kroku k postupnému vývinu methanu, následně k rozkladu C-N vazeb aminu a k rozkladu fosfazenového základu. Souhrnné výsledky TG analýzy pro tento derivát lze vidět v Tab. 19.

Tab. 19: Souhrnné výsledky termogravimetrické analýzy pro připravený derivát HSDATP.

HSCATP	% zachování hmotnosti při 950 °C	Rozsah teplot [°C]; hmotnostní úbytek [%]		
		1.krok	2.krok	3.krok
	50,99	102-212; 3,7	212-410; 32,3	410-526; 9
Odpovídající M [g/mol]		54,1	472,5	131,7

5.3 Charakterizace epoxidové pryskyřice

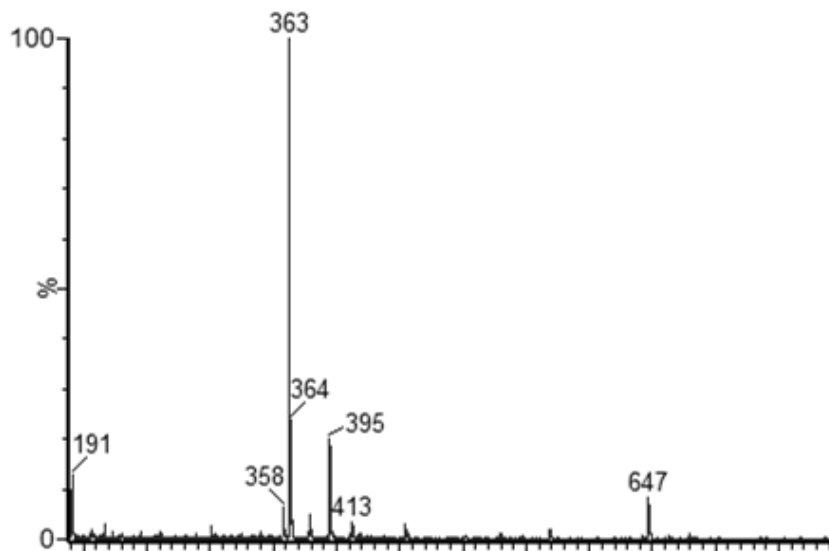
Pro účely testování připravených derivátů jako tvrdidel a zároveň retardérů hoření byla vybrána komerčně dostupná epoxidová pryskyřice CHS EPOXY E520. Jedná se tedy o nízkomolekulární kapalnou epoxidovou pryskyřici na bázi bisfenolu A. Vybraná epoxidová pryskyřice byla charakterizovaná pomocí elementární analýzy, stanovení epoxidového ekvivalentu, FT-IR spektroskopie a termogravimetrické analýzy.

Epoxidový ekvivalent byl stanoven s výsledkem $EE/kg = 5,266$. Z výsledků elementární analýzy (Tab. 20) lze sledovat shodné výsledky jak pro komerčně dostupnou epoxidovou pryskyřici CHS EPOXY E520, tak pro dianbisglycidylether bisfenolu A (DGEBA) s molární hmotností 340,41 g/mol. Tento fakt potvrdil, že tato epoxidová pryskyřice je opravdu nízkomolekulární.

Tab. 20: Výsledky elementární analýzy pro CHS EPOXY E520.

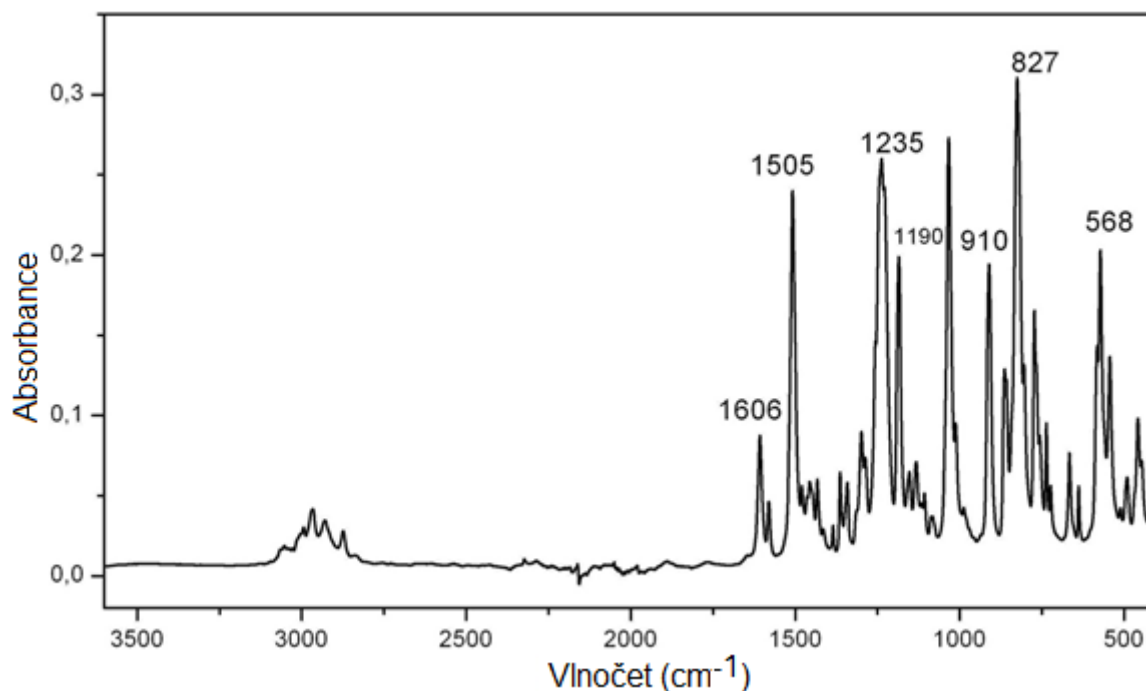
Prvek	CHS EPOXY E520	DGEBA
	Praxe [%]	Teorie [%]
C	74,01 ± 0,02	74,09
H	7,14 ± 0,02	7,11
N	0	0
O	18,85	18,80

Potvrzení faktu z hlediska molárních hmotností lze sledovat z Obr. 49, kde lze sledovat píky pro monomer s $m/z = 340$ (možné adukty - amonný + 18, sodný + 23, draselný + 39) a dále píky pro dimer.



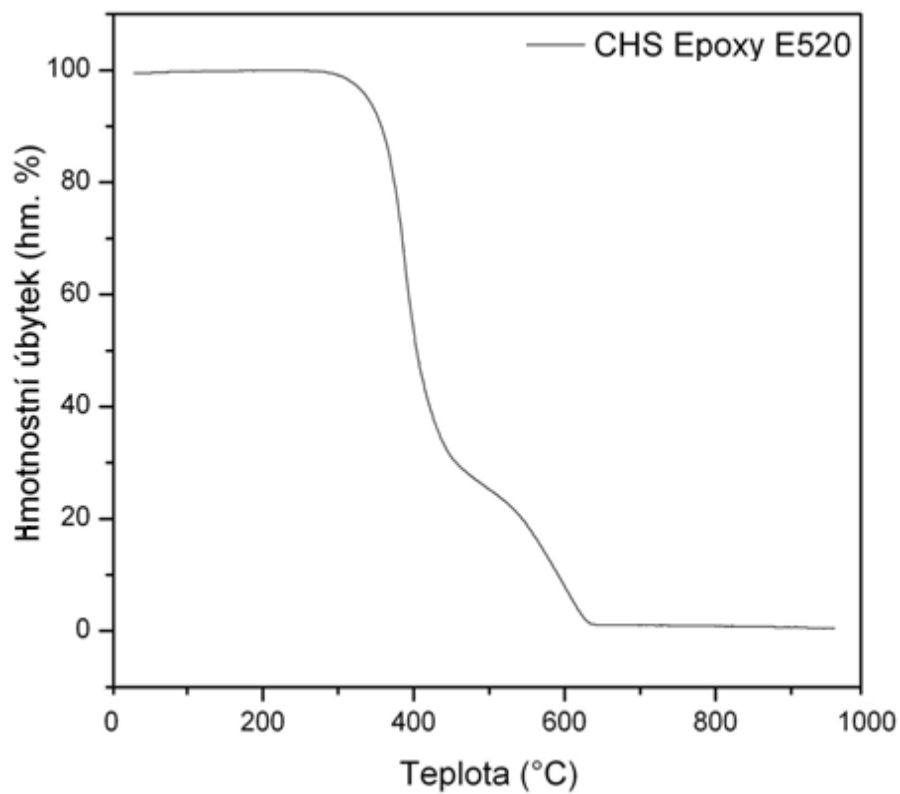
Obr. 49: MS spektrum pro CHS Epoxy E520.

Z FT-IR spektra (Obr. 50) lze sledovat charakteristickou vibraci při vlnočtu 910 cm^{-1} a 3050 cm^{-1} , která náleží oxiranovým skupinám. Kolem vlnočtu 3000 cm^{-1} lze sledovat vibrace pro C-H methylenových vazeb epoxidového kruhu. Dále jsou zde vidět další vibrace indikující, že se jedná o epoxidovou pryskyřici, při vlnočtech 827 cm^{-1} (valenční vibrace pro C-O-C oxiranové skupiny), 1036 cm^{-1} (valenční vibrace pro C-O-C etherů), 1505 cm^{-1} (valenční vibrace pro aromáty), 1606 cm^{-1} (valenční vibrace pro C=C aromatických kruhů) [135 - 136].



Obr. 50: FT-IR spektrum pro CHS Epoxy E520.

Z grafu termogravimetrické analýzy (Obr. 51) lze vidět, že se CHS Epoxy E520 rozkládá ve dvou krocích, na konci analýzy, tedy při 950 °C, zbývá pouze 0,54 hm.% původního vzorky.



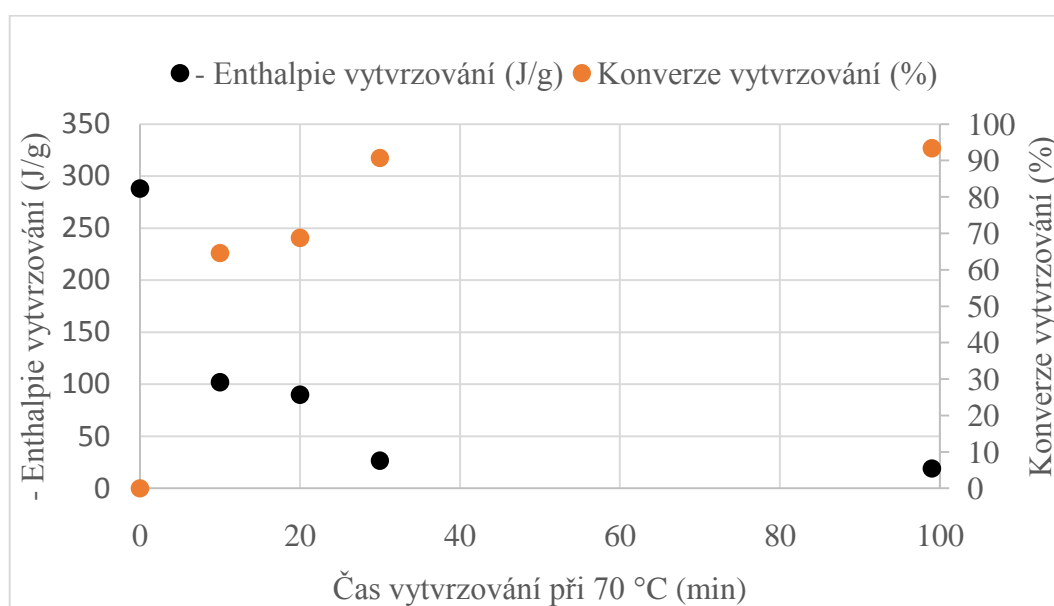
Obr. 51: TGA pro CHS Epoxy E520.

5.4 Vytvrzování epoxidové pryskyřice

Pro zvolení správných parametrů vytvrzování je důležité se vždy zaměřit na lezení optimální teploty a doby vytvrzování. Pro každý systém byla sledována kinetika vytvrzování pomocí diferenční skenovací kalorimetrie. Nejprve byl připravený vzorek CHS Epoxy E520 a tvrdidla smíchán v požadovaných navážkách a umístěn do DSC přístroje, následovalo zahřívání vzorku do teploty dle systémů rychlostí 10 °C/ min. Po ukončení teplotního programu byla ze záznamu odečtena teplota vytvrzování a dále byly vzorky zatěžovány při zvolené teplotě v určených časových intervalech a byla poté vždy odečtena hodnota enthalpie vytvrzovacího procesu. S ohledem na výsledky hodnot enthalpií byla vypočítána vždy konverze vytvrzování (Tab. 21 - 26). Pro přehlednost byly provedeny grafické závislosti konverze vytvrzování a uvolnění entalpie v závislosti na čase (Obr. 52 - 57). Na Obr. 58 lze pro ukázkou ještě sledovat kinetiku vytvrzování pro vzorek vytvrzovaný derivátem HICTP. Všechny vzorky byly následně dotvrzeny při 120 °C po dobu 3 hodin s následným postupným snižováním teploty. V Tab. 27 jsou shrnuty výsledky pro jednotlivé systémy.

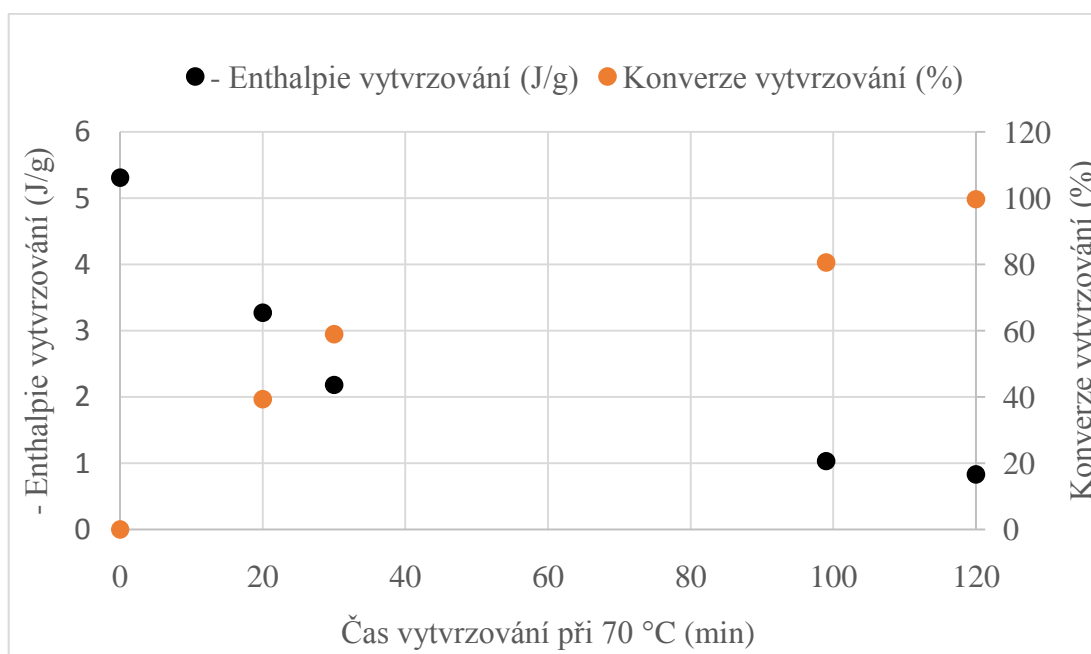
Tab. 21: Kinetika vytvrzování pomocí HICTP.

Teplotní režim	Enthalpie [J/g] při 70 °C	Konverze [%]
Základ do 180 °C - nevytvrzená CHS Epoxy E520	- 288	0
70 °C, 10 min	- 102	64,58
70 °C, 20 min	- 89,9	68,78
70 °C, 30 min	- 26,5	90,70
70 °C, 99 min	- 19,1	93,36

**Obr. 52:** Grafická závislost konverze vytvrzování a uvolnění entalpie při 70 °C v závislosti na čase pro derivát HICTP.

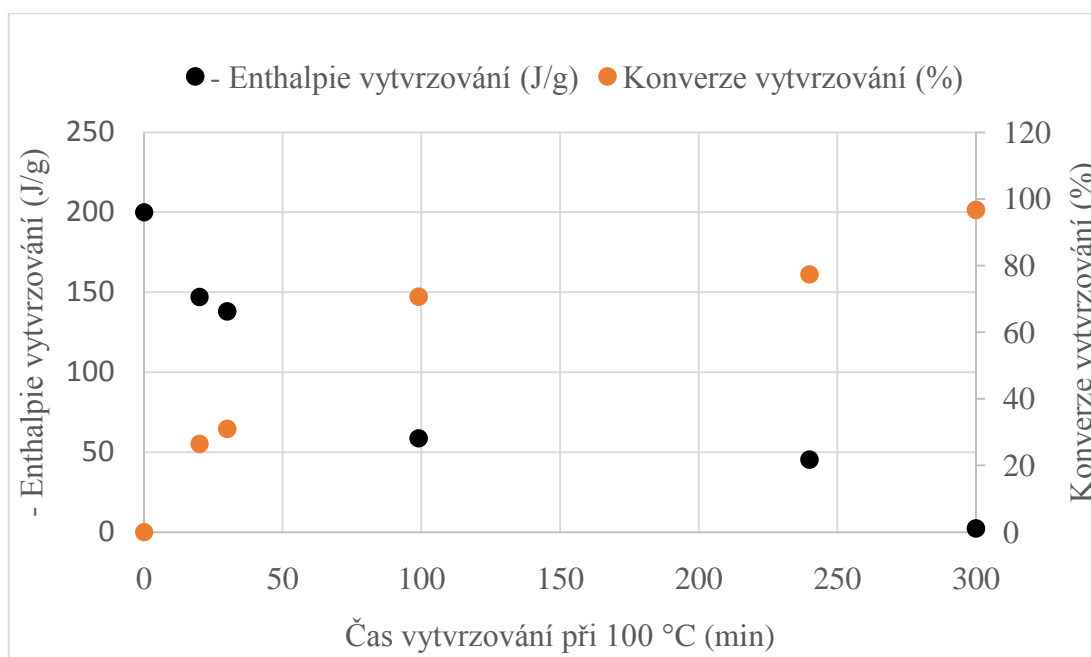
Tab. 22: Kinetika vytvrzování pomocí HACTP.

Teplotní režim	Enthalpie [J/g] při 70 °C	Konverze [%]
Základ do 180 °C - nevytvrzená CHS Epoxy E520	- 5,31	0
70 °C, 20 min	- 3,27	39,29
70 °C, 30 min	- 2,18	58,94
70 °C, 99 min	- 1,03	80,60
70 °C, 2 hod	- 0,83	99,69

**Obr. 53:** Grafická závislost konverze vytvrzování a uvolnění entalpie při 70 °C v závislosti na čase pro derivát HACTP.

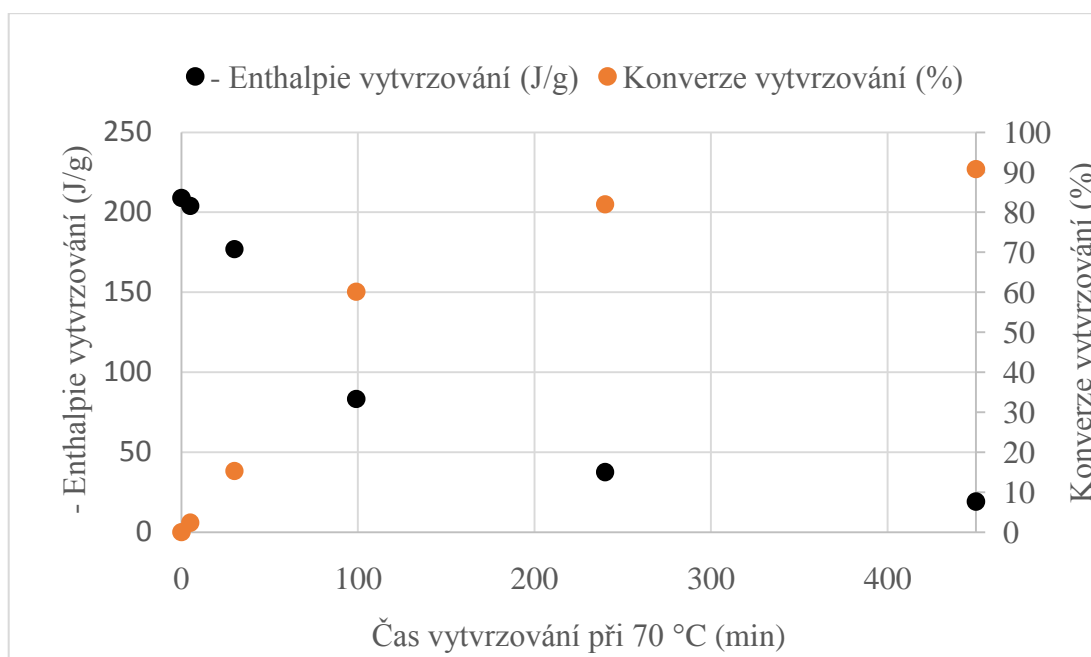
Tab. 23: Kinetika vytvrzování pomocí HCACTP.

Teplotní režim	Enthalpie [J/g] při 100 °C	Konverze [%]
Základ do 300 °C - nevytvrzená CHS Epoxy E520	- 200	0
100 °C, 20 min	- 147	26,50
100 °C, 30 min	- 138	31,00
100 °C, 99 min	- 58,7	70,65
100 °C, 4 hod	- 45,3	77,35
100 °C, 5 hod	- 2,39	96,69

**Obr. 54:** Grafická závislost konverze vytvrzování a uvolnění entalpie při 100 °C v závislosti na čase pro derivát HCACTP.

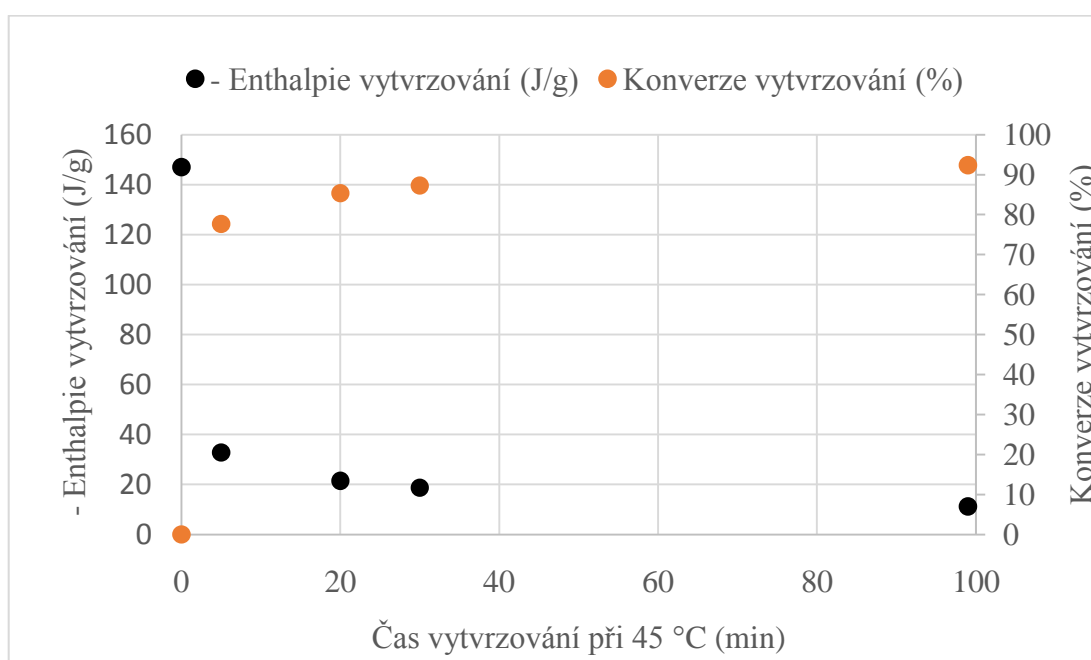
Tab. 24: Kinetika vytvrzování pomocí DTCATP.

Teplotní režim	Enthalpie [J/g] při 70 °C	Konverze [%]
Základ do 250 °C - nevytvrzená CHS Epoxy E520	- 209	0
70 °C, 5 min	- 204	2,39
70 °C, 30 min	- 177	15,31
70 °C, 99 min	- 83,3	60,14
70 °C, 4 hod	- 37,6	82,01
70 °C, 7,5 hod	- 19,2	90,81

**Obr. 55:** Grafická závislost konverze vytvrzování a uvolnění entalpie při 70 °C v závislosti na čase pro derivát DTCATP.

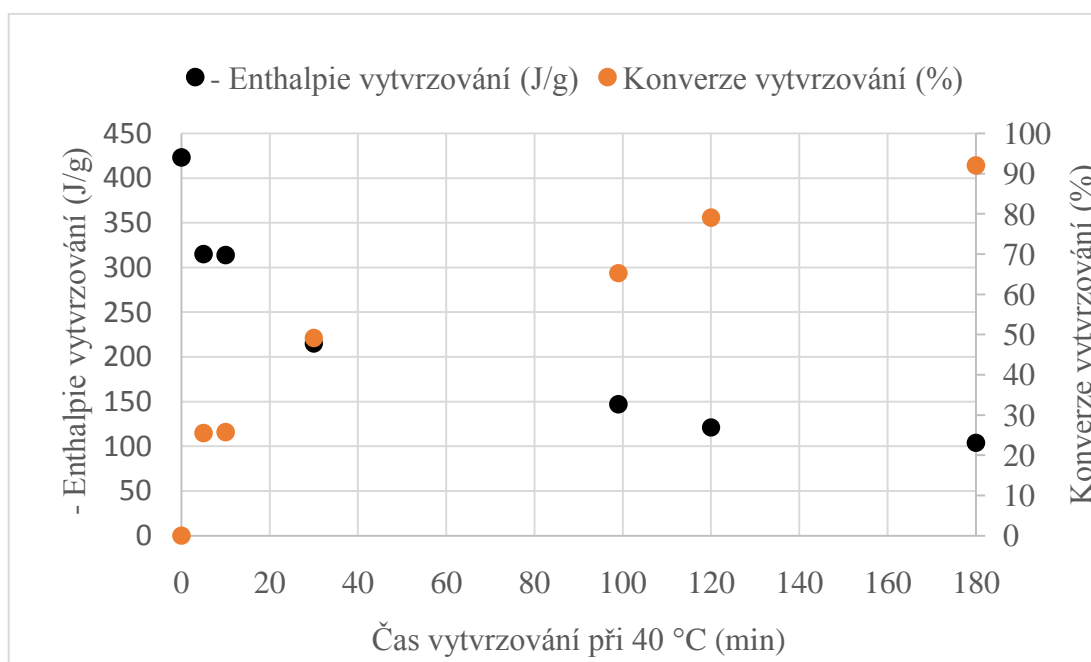
Tab. 25: Kinetika vytvrzování pomocí HSDATP.

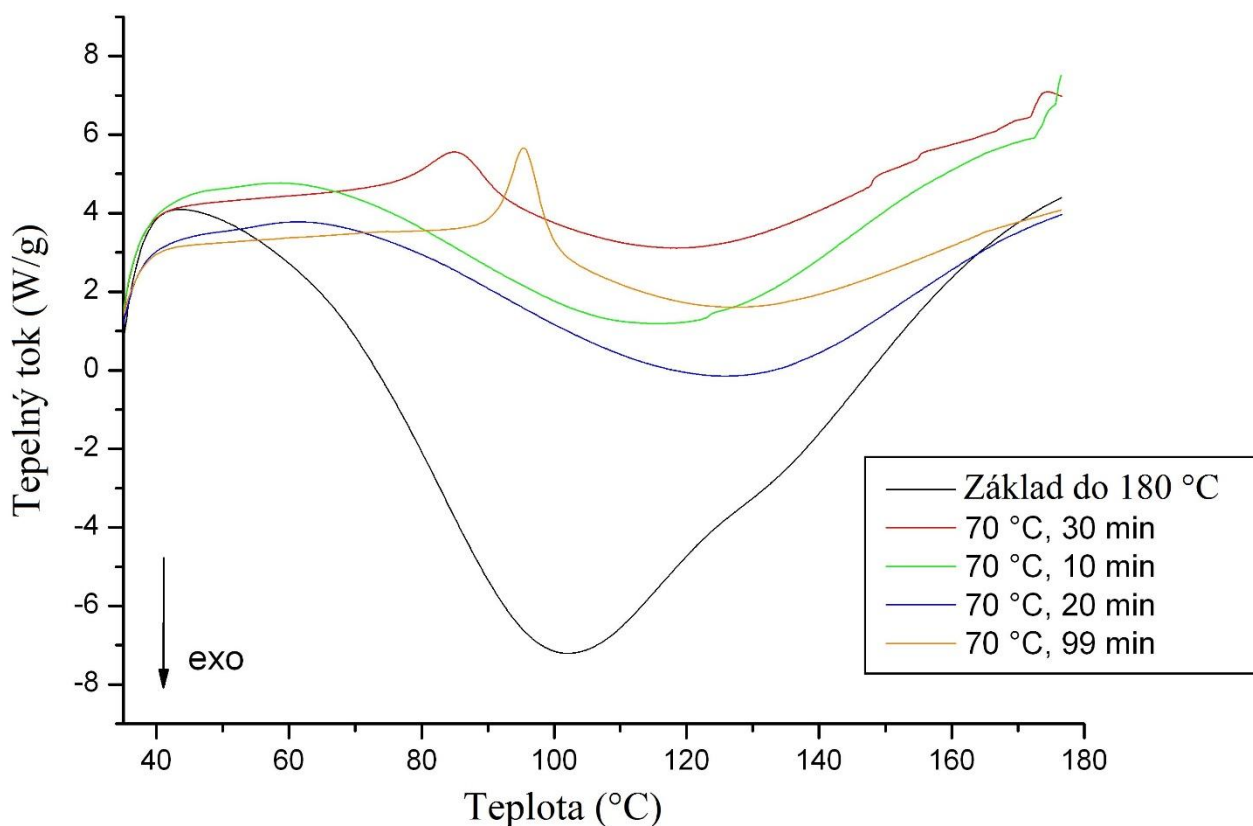
Teplotní režim	Enthalpie [J/g] při 45 °C	Konverze [%]
Základ do 180 °C - nevytvrzená CHS Epoxy E520	- 147	0
45 °C, 5 min	- 32,8	77,67
45 °C, 20 min	- 21,51	85,37
45 °C, 30 min	- 18,7	87,28
45 °C, 99 min	- 11,23	92,36

**Obr. 56:** Grafická závislost konverze vytvrzování a uvolňování entalpie při teplotě 45 °C v závislosti na čase pro derivát HSDATP.

Tab. 26: Kinetika vytvrzování pomocí IPDA.

Teplotní režim	Enthalpie [J/g] při 40 °C	Konverze [%]
Základ do 250 °C - nevytvrzená CHS Epoxy E520	- 423	0
40 °C, 5 min	- 315	25,53
40 °C, 10 min	- 314	25,77
40 °C, 30 min	- 215	49,17
40 °C, 99 min	- 147	65,25
40 °C, 2 hod	- 121	79,09
40 °C, 3 hod	- 103,9	92,03

**Obr. 57:** Grafická závislost konverze vytvrzování a uvolňování entalpie při teplotě 40 °C v závislosti na čase pro IPDA.



Obř. 58: DSC - záznam kinetiky vytvrzování CHS EPOXY E520 pomocí HICTP.

Z Tab. 27 lze sledovat, že nejnižší teploty pro vytvrzení vyžadují tvrdidla HSDATP a IPDA, a to kolem 40 °C, naopak nejvyšší teplotu bylo potřeba pro vytvrzování pomocí derivátu HCACTP, kdy také samotné vytvrzování vyžadovalo druhou nejdelší potřebnou dobu k vytvrzování, po DTCATP. Tyto závěry jsou také důležité pro průmyslovou aplikaci, z tohoto hlediska se tedy jeví jako nejlepší tvrdidla pro průmyslové využití již běžně používaný IPDA a HSDATP.

Parametry vytvrzování korelují s teoretickými předpoklady (Tab. 28), kdy lze vidět, že pro IPDA byla teplota vytvrzování nejnižší díky jeho struktuře a sterickému bránění při vytvrzování, druhým byl derivát HSDATP, který potřeboval teplotu vytvrzování 45 °C, což lze přičítat struktuře bez větších substituentů, poté byla epoxidová pryskyřice vytvrzována při 70 °C pomocí derivátů HICTP, HACTP a DTCATP. V této kategorii byla nejrychleji vytvrzena epoxidová pryskyřice pomocí HICTP, který obsahuje ve své struktuře jak primární, tak sekundární aminy na rozdíl od HACTP, který obsahuje pouze sekundární aminy a nejdelší dobu vytvrzování při 70 °C potřeboval systém využívající jako tvrdidla derivát DTCATP, který ve své struktuře obsahuje také primární aminy, ale také sekundární, které jsou stericky stíněné alifatickými cykly. Nejvyšší teplotu, a to 100 °C, vytvrzování vyžadoval

dle předpokladu systém využívající jako tvrdidla HCACTP, který obsahuje ve své struktuře pouze sekundární aminy stéricky stíněné cykloalifatickými jádry, tento fakt prodlužuje dobu vytvrzování.

Tab. 27: Souhrnné výsledky procesu kinetiky vytvrzování jednotlivými deriváty a IPDA.

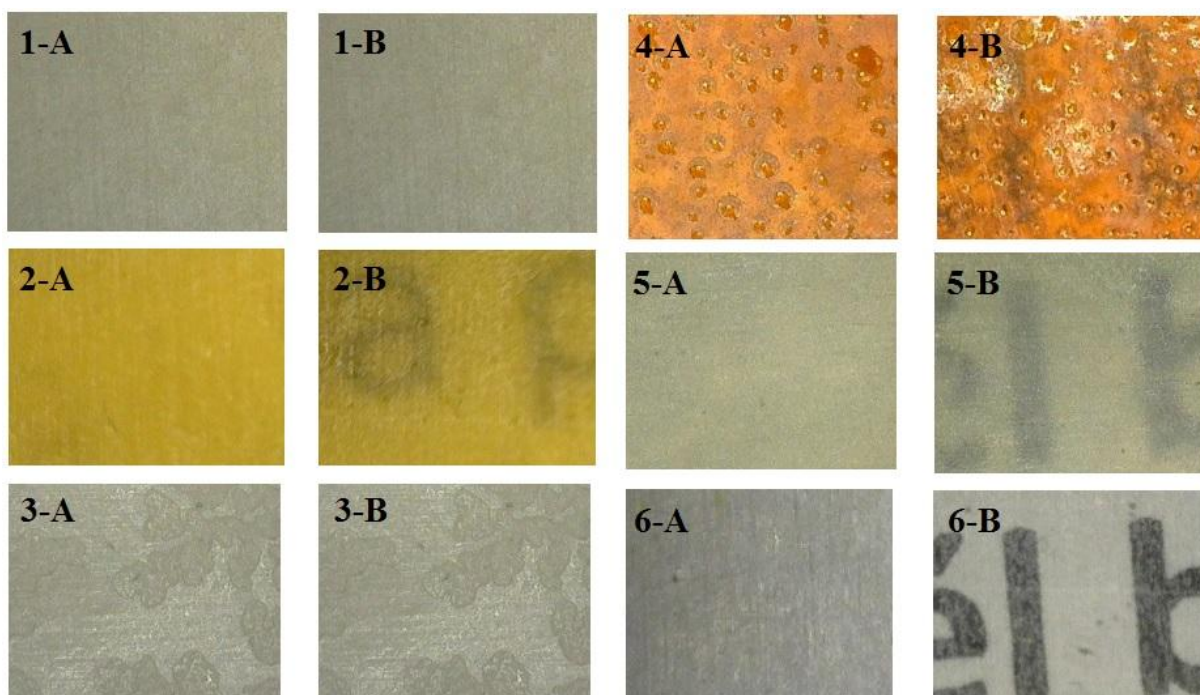
Tvrdidlo	Teplota vytvrzování [°C]	Doba vytvrzování [min.]
HICTP	70	99
HACTP	70	120
HCACTP	100	300
DTCATP	70	450
HSDATP	45	99
IPDA	40	120

Tab. 28: Teoretické výpočty obsahů aminových skupin ve strukturách derivátů a IPDA.

Tvrdidlo	Obsah primárních aminoskupin [%]	Obsah sekundárních aminoskupin [%]	Stérické stínění při vytvrzování
HICTP	8,34	7,82	6x cykloalifatické jádra
HACTP	-	19,07	pouze alifatický řetězec
HCACTP	-	12,43	6x cykloalifatické jádra
DTCATP	5,71	10,71	4x cykloalifatické jádra
HSDATP	-	12,30	pouze alifatický řetězec
IPDA	18,79	-	minimální

5.5 Charakterizace vytvrzených vzorků epoxidové pryskyřice

Vzorky vytvrzené epoxidové pryskyřice CHS Epoxy E520 byly nejprve zhodnoceny vizuálně pomocí optického mikroskopu při zvětšení 200x. Jednotlivé snímky lze sledovat níže (Obr. 59). Pro porovnání byly provedeny snímky vzorků vždy na podkladě bílého papíru a na podkladě bílého papíru s textem. Změnu zbarvení lze sledovat u vytvrzených vzorků pomocí HACTP a DTCATP, netransparentní vzorky byly vzorky vytvrzené pomocí HICTP, HCACTP. Nejlepší transparentnost jevil vzorek vytvrzený pomocí samotného IPDA.



Obr. 59: Snímky vytvrzených vzorků pořízených optickým mikroskopem (200x zvětšeno).

1-A CHS Epoxy E520 + HICTP (podklad bílý papír), 1-B CHS Epoxy E520 + HICTP (podklad bílý papír s textem), 2-A CHS Epoxy E520 + HACTP (podklad bílý papír), 2-B Epoxy E520 + HACTP (podklad bílý papír s textem), 3-A CHS Epoxy E520 + HCACTP (podklad bílý papír), 3-B CHS Epoxy E520 + HCACTP (podklad bílý papír s textem), 4-A CHS Epoxy E520 + DTCATP (podklad bílý papír), 4-B CHS Epoxy E520 + DTCATP (podklad bílý papír s textem), 5-A CHS Epoxy E520 + HSDATP (podklad bílý papír), 5-B CHS Epoxy E520 + HSDATP (podklad bílý papír s textem), 6-A CHS Epoxy E520 + IPDA (podklad bílý papír), 6-B CHS Epoxy E520 + IPDA (podklad bílý papír s textem).

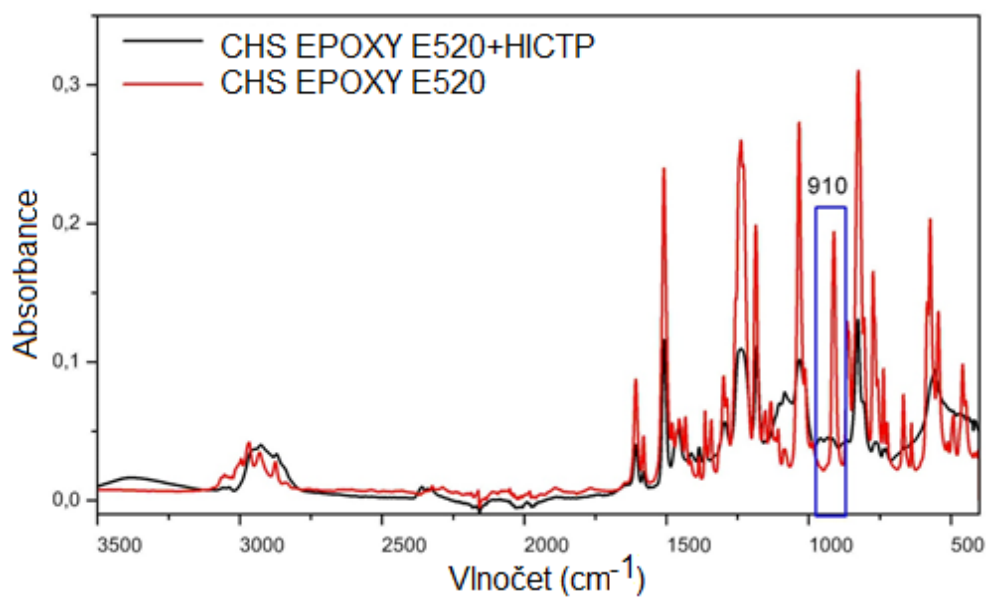
U vytvrzených vzorků epoxidové pryskyřice CHS EPOXY E520 pomocí připravených derivátů hexachloro-cyklo-trifosfazenu a vybraného aminu IPDA pro porovnání byla provedena charakteristika jak z hlediska účinnosti vytvrzování, ověření přítomnosti tvrdidel, tak z hlediska otestování chování připravených vzorků během procesu hoření.

V Tab. 29 lze sledovat výsledky stanovení obsahu zreagovaných epoxidových skupin, kdy je jedná se o stanovení obsahu zreagovaných epoxidových skupin pomocí titrační metody. Dle předpokladu s ohledem na strukturu tvrdidla, nejlepší výsledek lze vidět u vzorku epoxidové pryskyřice vytvrzené samotným aminem isoforondiaminem. U tohoto systému dochází k nejmenšímu stérickému efektu aminových skupin při reakci s epoxidovými skupinami epoxidové pryskyřice. Naopak nejnižší hodnoty zreagovaných epoxidových skupin se předpokládalo u vzorku vytvrzeného derivátem HCACTP s největším stérickým bráněním sekundárních aminových skupin během vytvrzování, jelikož tento derivát obsahuje ve své struktuře alicyklická jádra. Tento předpoklad se dle Tab. 29 také potvrdil. Na podobné úrovni jako systém vytvrzený samotným IPDA lze zhodnotit systémy vytvrzené pomocí HICTP s rozdílem 1,44 %, HSDATP s rozdílem 1,03 % a HACTP s rozdílem 2,6 % oproti systému vytvrzeného pomocí IPDA. Zmíněné rozdíly lze brát jako rovnocenné, jelikož se jednalo o titrační metodu stanovení.

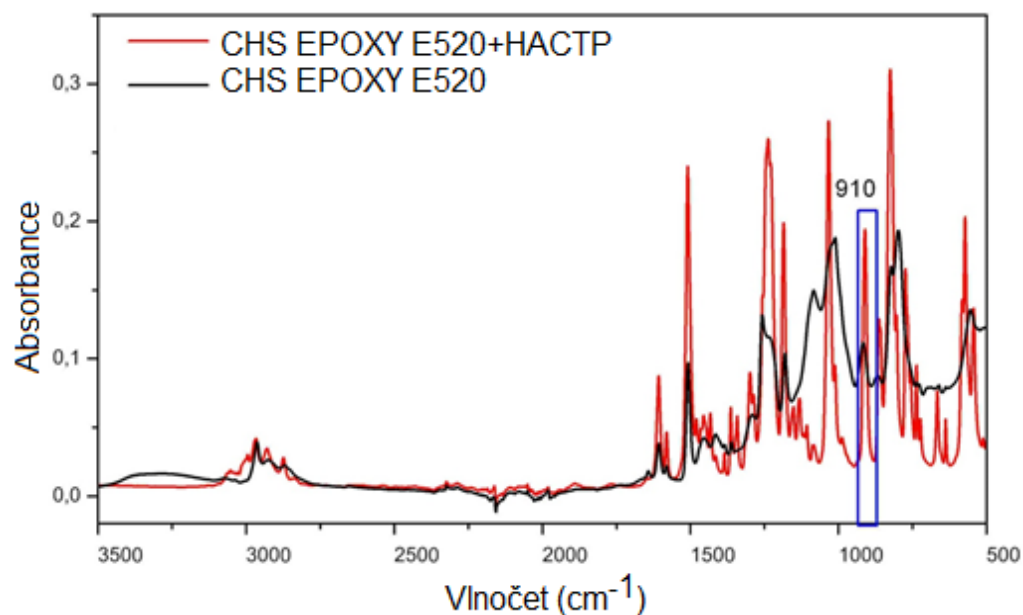
Tab. 29: Stanovení % zreagovaných epoxidových skupin.

Použité tvrdidlo	Zreagované epoxidové skupiny [%]
HICTP	96,54
HACTP	95,38
HCACTP	79,88
DTCATP	89,69
HSDATP	96,95
IPDA	97,98

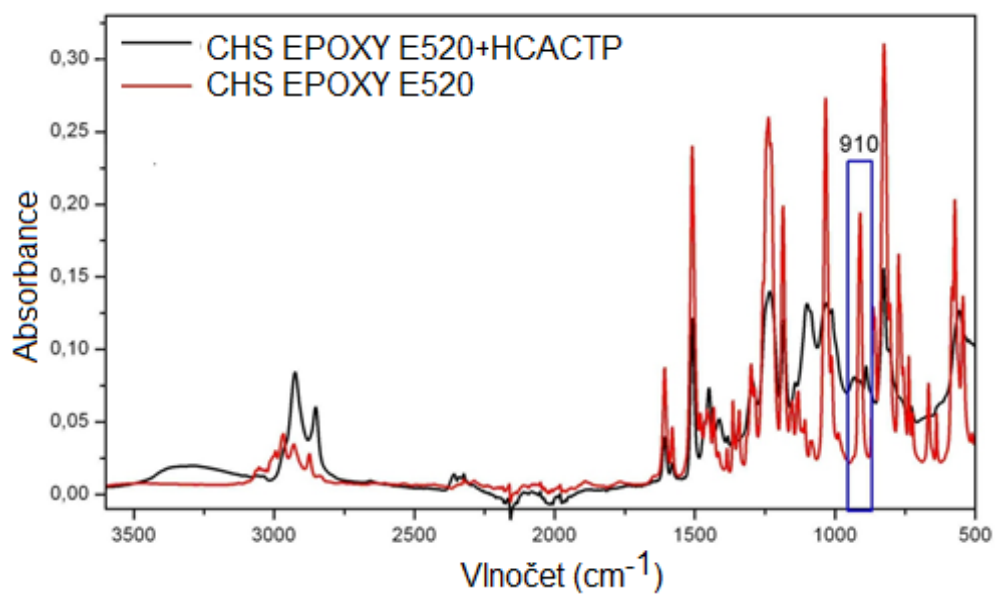
Z hlediska ověření struktury vytvrzených vzorků byla zvolena metoda FT-IR spektroskopie. Na FT-IR spektrech (Obr. 60 - 65) můžeme po vytvrzení, tedy zreagování epoxidových skupin epoxidové pryskyřice s aktivními vodíky tvrdidel, sledovat zmizení píku při vlnočtu 910 cm^{-1} . Ve všech případech můžeme tedy sledovat potvrzení reakce vedoucí k vytvrzení epoxidové pryskyřice připravenými tvrdidly na bázi cyklofosfazenu.



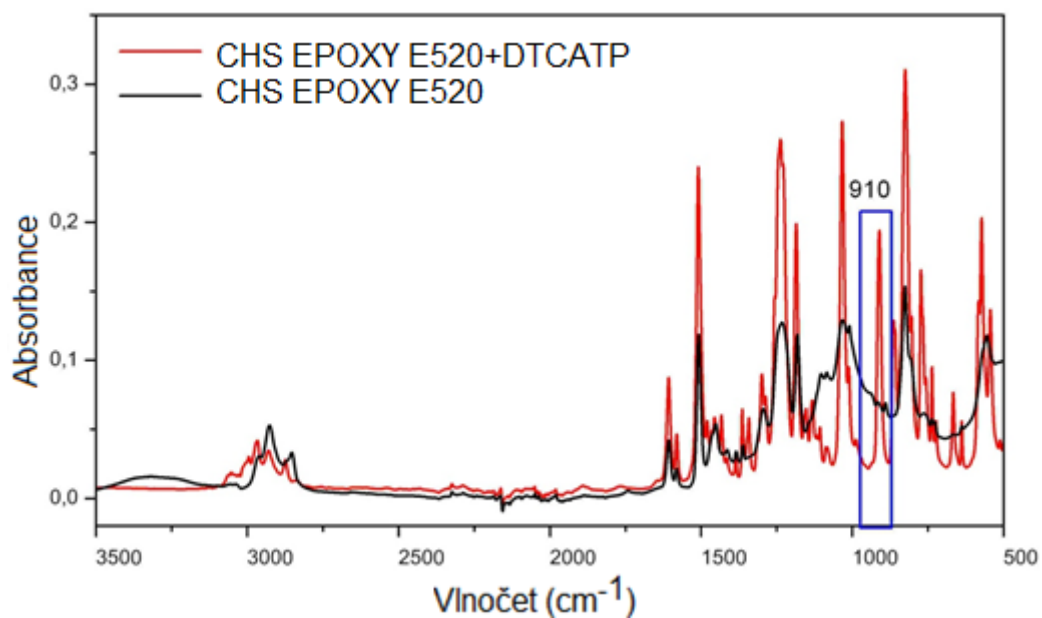
Obr. 60: FT-IR spektrum pro vytvrzenou CHS EPOXY E520 pomocí HICTP.



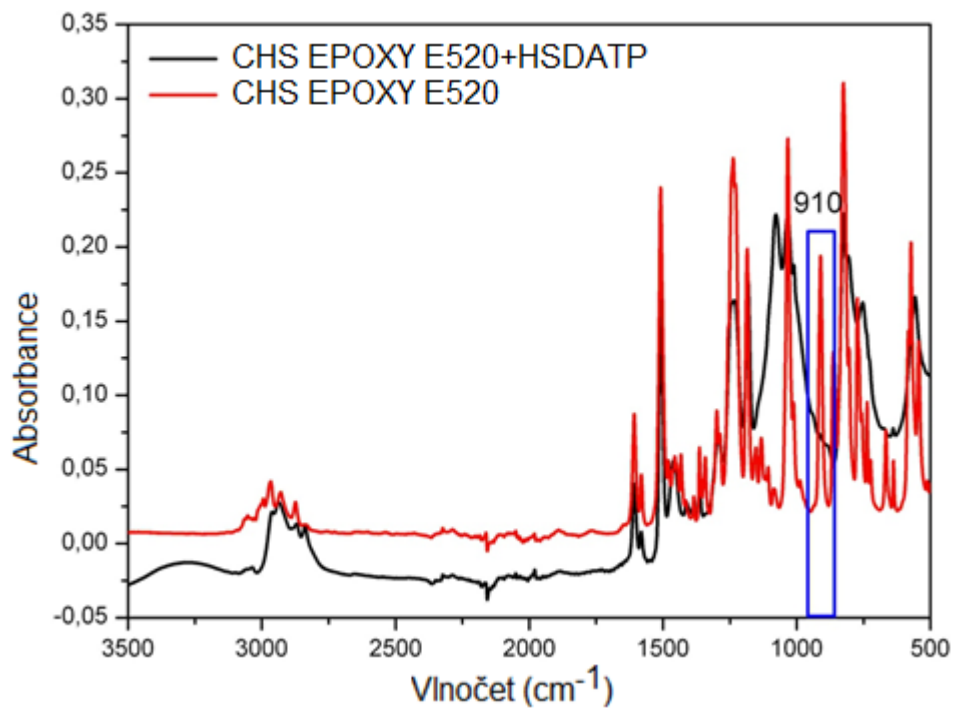
Obr. 61: FT-IR spektrum pro vytvrzenou CHS EPOXY E520 pomocí HACTP.



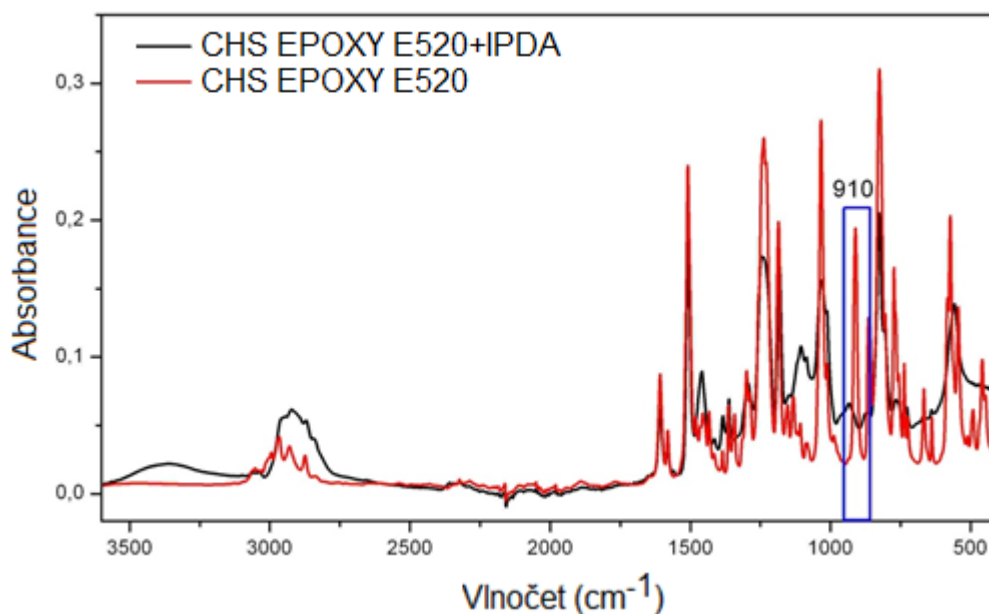
Obr. 62: FT-IR spektrum pro vytvrzenou CHS EPOXY E520 pomocí HCACTP.



Obr. 63: FT-IR spektrum pro vytvrzenou CHS EPOXY E520 pomocí DTCATP.



Obr. 64: FT-IR spektrum pro vytvrzenou CHS EPOXY E520 pomocí HSDATP.



Obr. 65: FT-IR spektrum pro vytvrzenou CHS EPOXY E520 pomocí IPDA.

Vzorky epoxidové pryskyřice vytvrzené připravenými deriváty byly také testovány z hlediska termického chování pomocí diferenční skenovací kalorimetrie, pomocí které byly stanoveny teploty skelného přechodu (Tab. 30) a pomocí termogravimetrie (Tab. 31). Nejvyšší hodnotu teploty skelného přechodu lze vidět u vzorku vytvrzeného derivátem HSDATP s hodnotou 171,9 °C, poté následuje vzorek vytvrzený IPDA s hodnotou T_g 153,9 °C a vzorek vytvrzený derivátem HICTP s výsledkem 137,6 °C. U ostatních systémů byla naměřena hodnota T_g pod 100 °C, nejnižší T_g lze sledovat u vzorku vytvrzeného derivátem DTCATP, a to 89,6 °C. Výsledky testování termických vlastností opět korelují se strukturami připravených derivátů HCCTP.

Tab. 30: Stanovení teplot skelného přechodu pro vytvrzené vzorky.

Použité tvrdidlo	T _g [°C]
HICTP	137,6
HACTP	99,6
HCACTP	93,6
DTCATP	89,6
HSDATP	171,9
IPDA	153,9

Tab. 31: Výsledky TGA pro připravené vzorky.

Použité tvrdidlo	T _{onset} [°C]	T _{max} [°C]	Hmot. ztráta [hm.%] při teplotě
HICTP	319,7	352,4	85,3 (540 °C)
HACTP	307,2	348,2	2,1 (267,3 °C) 77,2 (565 °C)
HCACTP	312,8	344,2	2,5 (272,5 °C) 84,7 (540 °C)
DTCATP	307,5	339,1	88,1 (550 °C)
HSDATP	299,7	398,1	79,42 (400 °C)
IPDA	359,6	386,1	78,3 (500 °C)

U vytvrzených vzorků byla také stanovena nasákavost ve vodě při laboratorní teplotě po dobu 30 dní a nasákavost ve vroucí vodě. Z výsledků (Tab. 32) je patrné, že nejnižší nasákavost po 30 dnech ve vodě při laboratorní teplotě vykazoval vzorek vytvrzený pomocí IPDA s výsledkem 1,1 %, nejhorsího výsledku dosáhl vzorek vytvrzený pomocí DTCATP, a to 13,9 %. Naproti tomu nejlepších výsledků nasákavosti ve vroucí vodě vykazovaly vzorky vytvrzené pomocí IPDA, HACTP a DTCATP (Tab. 33). Z hlediska nejlepší stálosti v prostředí vody lze vidět, že nejlepších výsledků dosáhl vzorek vytvrzený derivátem HICTP s výsledkem 0,46 %, poté následoval vzorek vytvrzený pomocí IPDA s výsledkem 0,72 %. Nejméně stálý vzorek v prostředí vody byl nakonec vzorek vytvrzený pomocí DTCATP s výsledkem 11,93 %.

Tab. 32: Nasákavost ve vodě při laboratorní teplotě pro vytvrzené vzorky.

Použité tvrdidlo	Nasákavost [%]				Rozdíl nasákavosti po 30 dnech [%]
	po 1 dnu	po 7 dnech	po 14 dnech	po 30 dnech	
HICTP	1,12	1,85	1,31	1,58	0,46
HACTP	0,76	1,63	2,86	3,71	2,96
HCACTP	1,15	1,96	2,53	3,33	2,18
DTCATP	1,97	5,29	8,16	13,90	11,93
HSDATP	0,96	3,10	5,31	5,88	4,92
IPDA	0,39	0,65	0,78	1,11	0,72

Tab. 33: Nasákavost ve vroucí vodě pro vytvrzené vzorky.

Použité tvrdidlo	Nasákavost [%]
HICTP	0,12
HACTP	0,03
HCACTP	0,18
DTCATP	0,03
HSDATP	0,10
IPDA	0,03

Z hlediska tvrdosti byly vzorky testovány metodou Shore D a Brinell. Z Tab. 34 lze vidět, že nejvyšší hodnoty tvrdosti po 10s podle metody Brinell dosahoval vzorek vytvrzený pomocí HACTP, po 60s vykazoval nejvyšší tvrdost vzorek vytvrzený pomocí IPDA. Nejnižších hodnot tvrdostí dle předpokladu vykazoval vzorek vytvrzený pomocí HCACTP, kdy tento vzorek vykazuje také nejnižší obsah zreagovaných epoxidových skupin. Metoda Shore D potvrdila výsledky metody Brinell (Tab. 34). Výsledky testování tvrdostí souvisí se strukturami tvrdidel a s výsledky stanovení teplot skelného přechodu. Z výsledků je patrné, že nejvyšší hodnot tvrdostí lze vidět u vzorku vytvrzené pomocí samotného IPDA u obou testů, poté následoval vzorek vytvrzený pomocí derivátu HICTP a DTCATP. První a druhé místo bylo podle očekávání v porovnání s výsledky stanovení obsahu zreagovaných epoxidových skupin a stanovení teploty skelného přechodu. Nad očekávání se projevil vzorek vytvrzení pomocí DTCATP, který vykazoval nižší hodnoty teploty skelného přechodu i nižší obsah zreagovaných epoxidových skupin například v porovnání se vzorkem vytvrzeným pomocí derivátu HSDATP. V tomto případě bude zapotřebí se podívat i na délku nasubstituovaného aminu, kdy právě vzorek vytvrzený pomocí HSDATP obsahuje nejdelší substituovaný amin.

Tab. 34: Výsledky testování tvrdosti připravených vzorků pomocí metody Brinell a Shore D.

Použité tvrdidlo	Brinell		Odpor [Shore D]
	HK [10s]	HK [60s]	
HICTP	275,47	240,65	85,9
HACTP	216,89	224,11	83,8
HCACTP	118,08	101,69	78,0
DTCATP	271,52	234,75	84,5
HSDATP	242,56	200,47	81,9
IPDA	291,83	268,10	85,9

Připravené deriváty hexachloro-cyklo-trifosfazenu mají předpoklad retardačních vlastností s ohledem na obsah atomů fosforu a dusíku ve svých strukturách. Bylo provedeno zjištění obsahu jednotlivých prvků ve vytvrzených vzorcích, a to pomocí EDX techniky. Výsledky obsahů jednotlivých prvků lze vidět v Tab. 35. Jelikož se jedná o polymerní systém, nelze porovnat výsledky teoretické s experimentálními. U vzorků byly stanoveny obsahy jednotlivých prvků jak v hm.%, tak v at.%. Čím nižší je obsah prvků ve struktuře polymerního

systemu, tím vyšší je odchylka měření, což bylo měření potvrzeno, tudíž musíme brát výsledky EDX měření pouze jako orientační. Z výsledků je patrné, že u všech vzorků byl v různých množstvích detekován chlór, ten bude náležet epichlorhydrinu, který je základem epoxidové pryskyřice.

Tab. 35: Výsledky prvkových analýz pro jednotlivé vytvrzené vzorky pomocí EDX.

Použité tvrdidlo	HICTP		HACTP		DTACTP	
Stanovený prvek	Hm. [%]	At. [%]	Hm. [%]	At. [%]	Hm. [%]	At. [%]
C	76,91	81,55	61,5	69,55	67,2	76,02
N	7,25	6,57	7,36	7,14	5,1	4,94
O	14,57	11,57	23,62	20,05	17,09	14,51
P	0,94	0,38	6,75	2,96	6,21	2,73
Cl	0,33	0,12	0,76	0,29	3,89	1,49
Si	0	0	0	0	0	0
Použité tvrdidlo	HSDATP		IPDA			
Stanovený prvek	Hm. [%]	At. [%]	Hm. [%]	At. [%]		
C	65,01	73,7	80,02	83,77		
N	4,83	4,69	4,72	4,24		
O	20,25	17,23	15,27	12		
P	2,66	1,17	0	0		
Cl	3,07	1,18	< 0,1	< 0,1		
Si	4,19	2,03	0	0		

Jak již bylo zmíněno, atomy fosforu a dusíku působí během hoření retardačně, taktéž obsah prvku Si působí retardačně v průběhu hoření. Dalším významným vlivem na průběh hoření je hustota sítě vytvrzené epoxidové pryskyřice, navlhavost, termická stabilita.

Důležitou veličinou z hlediska hořlavosti je stanovení času iniciace hoření, tedy času počátku procesu hoření. Z výsledků (Tab. 36) je patrné, že nejlepších výsledků z hlediska času iniciace dosahoval systém vytvrzený pomocí IPDA a HICTP se 185 s, naopak nejhorších výsledků dosáhl systém vytvrzený pomocí derivátu HSDATP se 110 s.

Tab. 36: Časy iniciace hoření pro jednotlivé systémy.

Použité tvrdidlo	Čas iniciace [s]
IPDA	185
HICTP	185
HACTP	120
HCACTP	120
DTCATP	166
HSDATP	110

Během testování chování vytvrzených vzorků v procesu hoření bylo sledováno a vyhodnocováno více parametrů. Jednou z nejdůležitějších veličin je rychlost uvolňování tepla (HRR, Heat Release Rate), tento ukazatel nám říká, v jaké míře a jak rychle dochází k hoření. Dalšími hodnocenými parametry jsou celkové uvolněné teplo (THR, Total Heat Release), celková spotřeba kyslíku (TOC, Total Oxygen Consumed), hmotnostní ztráty v průběhu hoření (MLR, Mass Loss Rate), specifická oblast zániku hoření (SEA, Specific Extinction Area), efektivní spalné teplo (EHC, Effective Heat of Combustion) a z hlediska ekologického je to parametr maximální průměrné rychlosti tepelných emisí (MARHE, Maximum Average Rate of Heat Emission). Výsledky významných parametrů během procesu hoření lze vidět v Tab. 37.

Všechny systémy vytvrzené pomocí připravených derivátů hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu vykazovaly lepší výsledky hodnot proti systému vytvrzeného pomocí IPDA. Můžeme tedy říci, že u všech porovnávaných systémů dochází k procesu hoření v menší míře. Dalším důležitým výsledkem s ohledem na lidské zdraví je hodnota vývinu kouře, který doprovází proces hoření a případně zhoršuje pro člověka zhoršenou orientaci a má negativní vliv na dýchací cesty. Nejhorší výsledek lze sledovat pro systém vytvrzený pomocí IPDA s výsledkem $4248,56 \text{ m}^2/\text{m}^2$, všechny systémy připravené pomocí derivátů hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu jeví výrazně lepší výsledky. Nejlepších výsledků dosáhl systém vytvrzený pomocí HACTP s hodnotou $996,33 \text{ m}^2/\text{m}^2$, poté HCACTP s hodnotou $2303,89 \text{ m}^2/\text{m}^2$. Dalším důležitým parametrem je také již zmíněná rychlost uvolňování tepla, kdy také všechny vzorky vytvrzené pomocí derivátů hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu jeví lepší výsledky v porovnání se vzorkem vytvrzeným IPDA. Nejlepší výsledek HRR lze vidět u vzorku vytvrzeného pomocí derivátu HACTP s výsledkem $180,96 \text{ kW}/\text{m}^2$, nejhorší vzorek vytvrzený pomocí IPDA s výsledkem $487,06 \text{ kW}/\text{m}^2$. V porovnání samotných derivátů

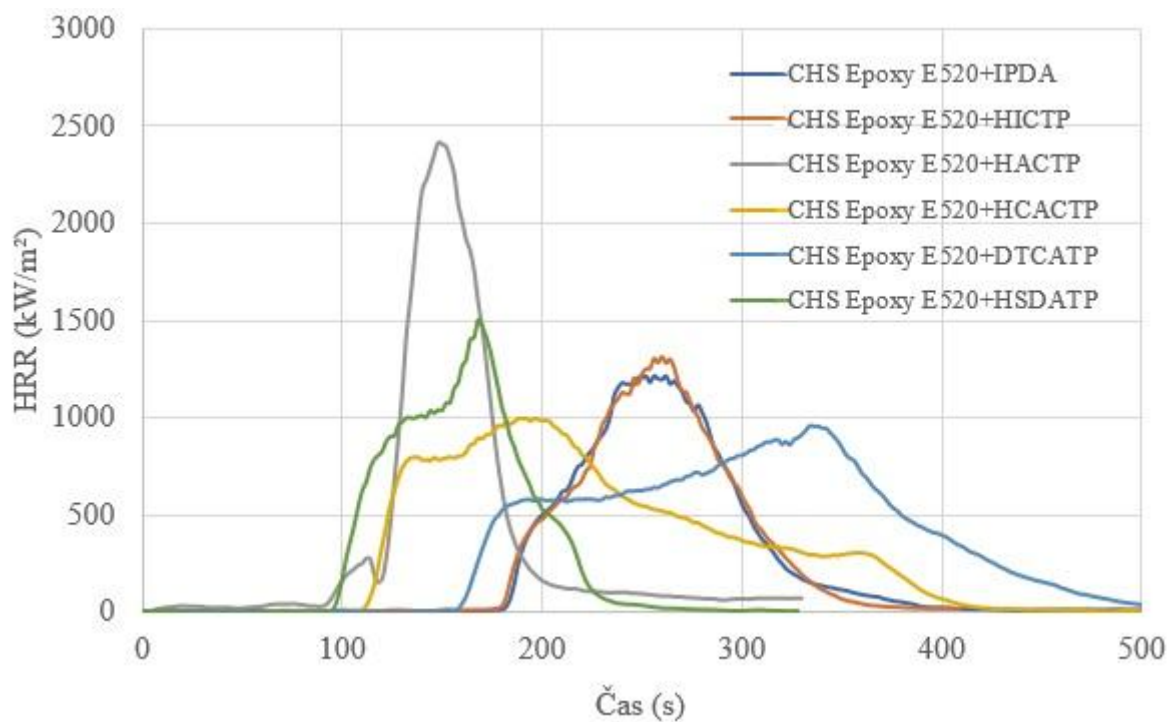
hexachloro-cyklo-trifosfazenu jistě musíme zmínit fakt, že je v tomto směru nutné se podívat na velikosti jednotlivých struktur derivátů zabudovaných do epoxidového pryskyřice, kdy strukturu s nejmenší molární hmotností právě zaujímá derivát HACTP s hodnotou 471,9 g/mol v porovnání např. s derivátem HSDATP, který má molární hmotnost 1463,0 g/mol.

Naopak při hodnocení ekologického hlediska pomocí parametru MARHE lze sledovat, že při porovnání systémů vytvrzených pomocí derivátů HCCTP oproti systému obsahující IPDA, mají horší výsledky.

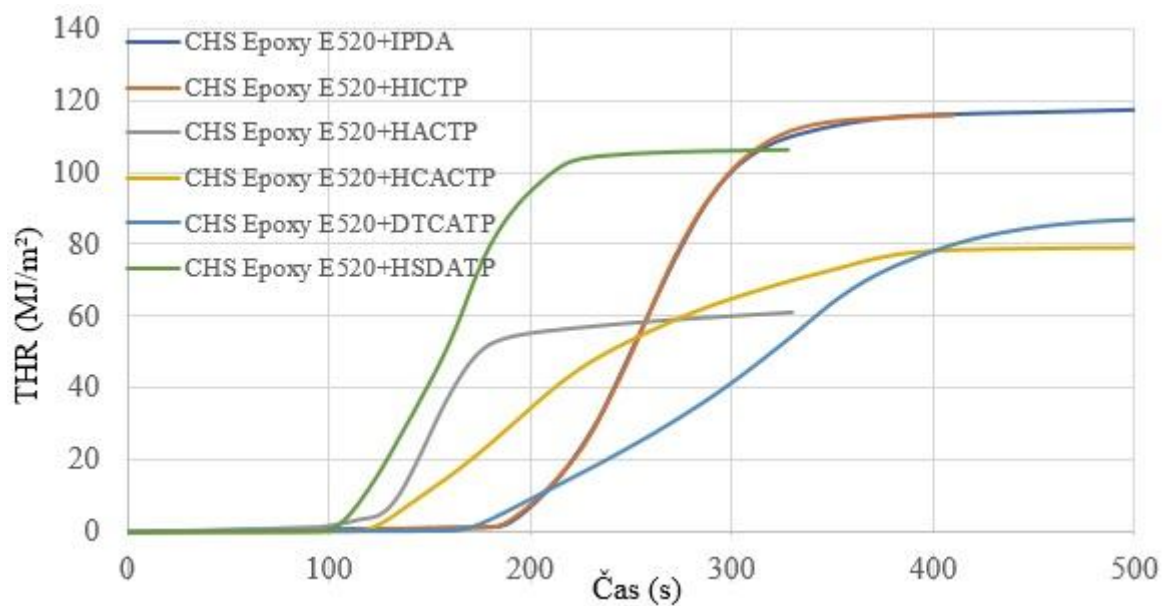
Tab. 37: Výsledky testování vzorků pomocí kónického kalorimetru.

Vyhodnocené parametry	Použité tvrdidlo					
	HICTP	HACTP	HCACTP	DTCATP	HSDATP	IPDA
Ø HRR [kW/m ²]	284,03	180,96	186,51	243,09	366,01	487,06
Ø EHC [MJ/kg]	25,93	26,75	27,24	23,59	25,43	25,78
Ø MLR [g/s]	0,07	0,03	0,03	0,04	0,092	0,121
Ø SEA [m ² /kg]	755,94	631,38	785,17	936,26	711,42	796,44
THR [MJ/m ²]	99,41	41,83	79,07	88,73	112,73	137,37
TOC [g]	39,30	10,37	19,39	21,75	45,05	54,68
Hmotnostní ztráty [g]	24,55	6,22	11,45	15,04	28,37	34,09
Specifické MLR [g/s·m ²]	27,40	59,27	22,67	31,67	31,66	34,94
TSR [m ² /m ²]	2900,07	996,33	2303,89	3521,06	3154,42	4248,56
TSP [m ²]	18,56	3,99	9,22	14,08	20,19	27,19
MARHE [kW/m ²]	348,20	371,15	434,70	390,51	482,62	344,20

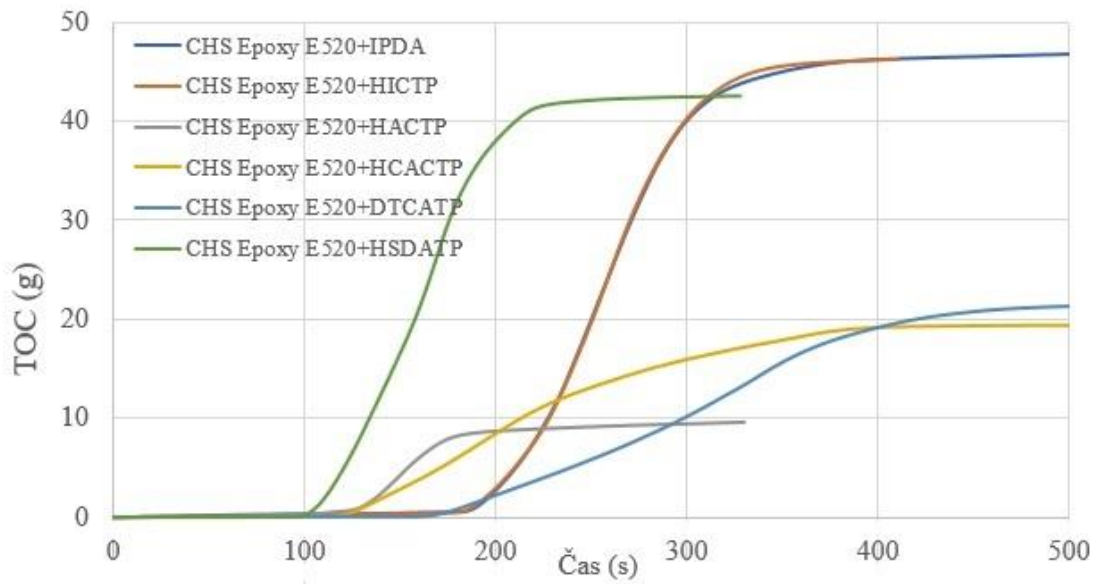
Pro doplnění výsledků vyhodnocených parametrů v průběhu hoření lze níže sledovat grafické závislosti. Na Obr. 66 lze vidět grafickou závislost HRR [kW/ m²] na čase [s], na Obr. 67 lze vidět grafickou závislost THR [MJ/m²] na čase [s], na Obr. 68 lze vidět grafickou závislost TOC [g] na čase [s], na Obr. 69 lze vidět grafickou závislost TSR [m²/m²] na čase [s]. Na všech obrázcích jsou vždy porovnány všechny typy vytvrzených vzorků podle použitých tvrdidel.



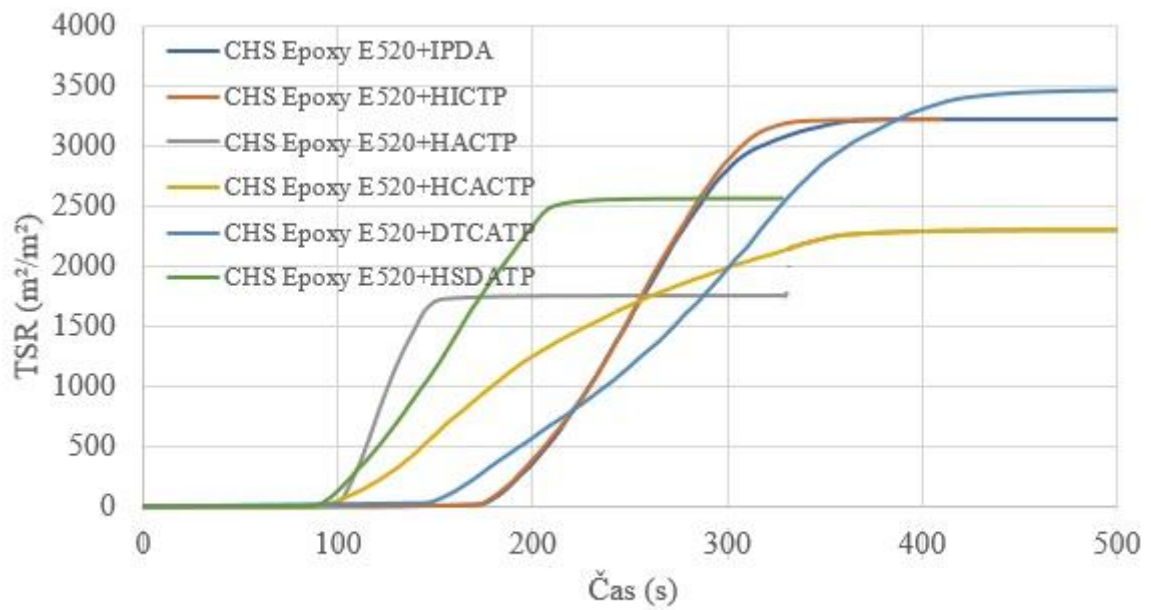
Obr. 66: Závislost HRR [kW/ m²] na čase [s] pro jednotlivé vzorky.



Obr. 67: Závislost THR [MJ/m²] na čase [s] pro jednotlivé vzorky.



Obr. 68: Závislost TOC [g] na čase [s] pro jednotlivé vzorky.



Obr. 69: Závislost TSR [m²/m²] na čase [s] pro jednotlivé vzorky.

6 Závěr

Disertační práce je věnována přípravě a charakterizaci nových typů derivátů hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu s dalším využitím pro epoxidové pryskyřice a jako další aditiva do vhodných polymerních systémů.

Reakcí hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu s vybranými aminy byly připraveny čtyři typy derivátů hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu, dále byl připraven jeden derivát reakcí diaminotetracyklohexylamino-*cyklo*-trifosfazen reakcí s vybraným aminem. Celkem bylo tedy připraveno pět cyklofosfazenových derivátů, které byly charakterizovány pomocí analytických metod, a byla potvrzena jejich struktura.

Připravené deriváty byly použity jako tvrdidla a zároveň jako retardéry hoření pro vybranou komerčně dostupnou epoxidovou pryskyřice CHS Epoxy E520. Připravené vzorky vytvrzených pryskyřic byly testovány z hlediska termického, a hlavně z hlediska jejich chování v průběhu hoření.

Připravené vzorky pryskyřice, vytvrzené pomocí připravených derivátů a pro porovnání vytvrzené rovněž IPDA, můžeme z hlediska transparentnosti zhodnotit tak, že nejlepších výsledků dosahoval vzorek vytvrzený samotným IPDA, horší transparentnost vykazoval vzorek vytvrzený derivátem HSDATP, změnu zbarvení bylo vidět u vzorku vytvrzeného pomocí derivátu HACTP a DTCATP. Netransparentní byly vzorky vytvrzené pomocí derivátů HICTP a HCACTP. Tyto výsledky mají vliv na případné aplikace v průmyslu. Z hlediska obsahu zreagovaných epoxidových skupin po vytvrzování byly výsledky srovnatelné pro vzorky vytvrzené pomocí IPDA, HICTP, HACTP a HSDATP, kdy se obsah zreagovaných epoxidových skupin pohyboval v intervalu 95,38 - 97,98 %. Nejnižší hodnoty byly nalezeny u vzorku vytvrzeného pomocí derivátu HCACTP, a to s výsledkem 79,88 %. Molární poměr tvrdidlo - epoxidová pryskyřice byl vždy stejný s ohledem na molární hmotnost a vodíkový ekvivalent tvrdidla, při vytvrzování byl zvolen standardně používaný přebytek tvrdidla 10%. Na dosažené výsledky má vliv struktura připravených derivátů HCCTP, čím vyšší bylo sterické stínění bránící reakci epoxidových skupin s aminovými skupinami, tím nižší procento obsahu zreagovaných epoxidových skupin bylo nalezeno.

Z hlediska testování teploty skelného přechodu vytvrzených vzorků DSC analýzou byly nejvyšší hodnoty T_g nalezeny u vzorku vytvrzeného pomocí derivátu HSDATP s hodnotou 171,9 °C, poté následoval vzorek vytvrzený pomocí IPDA s T_g 153,9 °C a HICTP s T_g 137,6 °C. Nejnižší hodnota T_g byla stanovena u vzorku vytvrzeného pomocí derivátu

DTCATP s T_g 89,6 °C. Tyto hodnoty jsou ve shodě s rozsahem síťování, nejnižší hodnota T_g byla nalezena u vzorku s nejnižším obsahem zreagovaných epoxidových skupin.

Z hlediska stálosti ve vodném prostředí dosahoval nejlepších výsledků vzorek vytvrzený pomocí derivátu HICTP, kdy po 30 dnech došlo k nárůstu nasákavosti pouze o 0,46 %. Nejhorší odolnost vykázal opět vzorek vytvrzený pomocí derivátu DTCATP s nárůstem nasákavosti o 11,93 %.

Z hlediska tvrdosti se projevoval jako nejtvrdší materiál vzorek vytvrzený pomocí IPDA, následoval poté HICTP. Nejnižšího výsledku tvrdosti jevil podle očekávání nejméně sesítený vzorek vytvrzený pomocí derivátu HCACTP.

Nejdůležitějším výsledkem této disertační práce je zjištění významného účinku tvrdidel na bázi připravených derivátů hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu na snížení hořlavosti vytvrzené epoxidové pryskyřice. Všechny vzorky komerční epoxidové pryskyřice vytvrzené připravenými deriváty hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu jeví z celkového hlediska průběhu hoření lepší výsledky v porovnání se vzorkem vytvrzeným pomocí běžného tvrdidla IPDA. Míru hoření a jeho rychlost charakterizuje parametr HRR, to tedy znamená, čím je nižší hodnota tohoto parametru, tím je retardační účinnost vyšší. Nejlepšího výsledku dosáhl systém vytvrzený pomocí derivátu HACTP s výsledkem 180,96 kW/m², druhým byl systém vytvrzený derivátem HCACTP s výsledkem 186,51 kW/m² a třetí byl systém vytvrzený derivátem DTCATP s výsledkem 243,09 kW/m². Nejhoršího výsledku dosáhl systém vytvrzený pomocí IPDA s výsledkem 487,06 kW/m². Dalším důležitým parametrem, hlavně s ohledem na zdraví člověka, je celkové množství uvolněného kouře. Z tohoto hlediska dosáhl nejlepšího účinku systém vytvrzený pomocí HACTP s výsledkem kolem 900 m²/m², následoval systémy vytvrzený pomocí HCACTP a HICTP. Nejhoršího výsledku dosáhl systém vytvrzený pomocí IPDA s výsledkem přes 4000 m²/m². Závěrem lze tedy konstatovat, že cíle experimentální části doktorského studia byly splněny.

V rámci publikování výsledků, bylo publikováno v časopisech s IF v rámci tohoto tématu celkem šest publikací s celkovou hodnotou IF= 10,339. Jako první autor jsem se podílela na dvou článcích, jako spoluautor na dalších čtyřech v rámci studia chemie fosfazenů.

7 Seznam použité literatury

- [1] Mleziva J. Polymery, struktura, vlastnosti a použití, Brno: nakl. Sobotáles, (1993).
- [2] Čaučík P., Krivošík I., Náplava A., Ondrejmiška K., Špidla I., Špírk E., Vöröšová M.: Prísady do plastov. Alfa, Bratislava (1985).
- [3] Allen C.W. J. Fire Sci, 11, 320 (1993).
- [4] Shin Y.J., Ham Y.R., Kim S.H., Lee D.H., Kim S.B. Application of cyclophosphazene derivatives as flame retardants for ABS. Journal of industrial and Engineering Chemistry, 16 (3), 364-367 (2010).
- [5] Zhang T., Cai Q., Wu D.Z., Jin R.G. Phosphazene cyclomatrix network polymers: Some aspects of the synthesis, characterization, and flame- retardant mechanisms of polymer. Journal of applied polymer science, 95(4), 880-889 (2005).
- [6] Fu, Jianwei, et al. "Facile fabrication of novel cyclomatrix-type polyphosphazene nanotubes with active hydroxyl groups via an in situ template approach." Applied Surface Science 255(9), 5088-5091 (2009).
- [7] Going D. E., Li H. M.: US Patent 5 105 001 (1992); Chem. Abstr., 117, 61662y. (1992), assigned to Ethyl Corp
- [8] Haiduc I. The Chemistry of the Inorganic Ring Systems, 2(5), WileyInterscience, London 623, (1970).
- [9] Brandt K., Jedlinski Z. Makromol. Chem. Suppl., 9, 169, (1985).
- [10] Lakshmi, S, Katti D.S, Laurencin C.T. Biodegradable polyphosphazenes for drug delivery applications. Advanced Drug Delivery Reviews, 55(4), 467-482 (2003).
- [11] Allcock, H. R., Kugel, R. L., Valan, K. J. High Molecular Weight Poly(alkoxy and aryloxy-phosphazenes). Inorg. Chem. 5(10), 1709-1715 (1966).
- [12] Singler, R. E., Schneider, N. S., Hagnauer, G. L. "Polyphosphazenes: Synthesis-properties-Applications". Polymer Engineering Sci. 15(5), 321-338 (1975).
- [13] Tate, D. P. "Polyphosphazene Elastomers". J. Polymer Sci. (Symposia). 48, 33-45 (1974).
- [14] Allcock, H. R.; Morozowich, N. Polyphosphazenes and their Medical Potential. Polymer Chemistry. 3(3), 578-590 (2012).
- [15] Gleria M., Jaeger R.G. Phosphazenes: A Worldwide Insight. New York: Nova Publishers, (2004).
- [16] Liebig J., Wöhler F. Ann. Chem., (1834.)
- [17] Gerhard G. Ann. Chim. Phys., C. R. Acad. Sci., (1846).

- [18] Stokes H.N. Amer. Chem. J., 17, 275 (1895).
- [19] Stokes H.N. Ber., 28, 437 (1895).
- [20] Stokes H.N. Amer. Chem. J., 18, 780 (1896).
- [21] Stokes H.N. Anorg. Chem., 19, 36 (1899).
- [22] Stokes H.N. On Trimetaphosphimic acid and its decomposition products. American Chemical Journal, 18(8), 629 (1896).
- [23] Bělíková J. Kalcinace metal-organických nanovlaken plazmatem za atmosferického tlaku. Brno, (2011). Bakalářská práce. Masarykova univerzita. Vedoucí práce RNDr. Milan Alberti, CSc.
- [24] Jursík F. Anorganická chemie nekovů. Praha: VŠCHT Praha, 228, (2001). ISBN 978-80-7080-417-9.
- [25] Becke-Goehring M., Lehr W. Z. anorg. Chem. 327, 128 (1964).
- [27] Emsley J., Udy P.B. J. Chem. Soc. (A), 3025 (1970).
- [28] Emsley J., Udy P.B. J. Chem. Soc. 5(A), 768 (1971).
- [26] Becke-Goehring M., Fluck E., Lehr W. Z. Naturforsch. 17(B), 126 (1962).
- [29] McMurry J. Organická chemie. Brno: Vutium, 2007. ISBN 978-80-2143291-8.
- [30] Bačovská R. Studium reakce lineárního chlorofosfazenu $\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$ s derivátý adamantanaminu, Brno, 2008. Diplomová práce. Masarykova univerzita. Vedoucí práce prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc.
- [31] Allcock H.R., In Phosphorus-Nitrogen Compounds, Academic Press, New York (1972).
- [32] Chandrasekhar V., Thomas K. R. J., Structure and Bonding 81, 41 (1993).
- [33] Chandrasekhar V., Muralidhara M.G.R., Selvaraj I.I. Heterocycles, 31, 2231 (1990).
- [34] Jaeger R.D., Gleria M. Poly(organophosphazene)s and Related Compounds: Synthesis, Properties, and Applications, Prog. Polym. Sci., 23, 179-276 (1998).
- [35] Schlack P. Farbenindustrie, German Patent 676 117 (1938), US Patent 2 136 928 (1938).
- [36] Brostow W., Goodman S.H., Wahrmund J. Handbook of Thermoset Plastics: 8. Epoxies. 3. San Diego, USA: Elsevier Inc. Chapters, 2013, 800 s. ISBN 9780128090671.
- [37] Lidařík M. a kol.; Epoxidové pryskyřice, SNTL, Praha 1983.
- [38] Boutevin B., Caillol S., Burguiere C., Rapior S., Fulcrand H., Nouailhas H. Centre National De La Recherche Scientifique (CNRS), assignee. Novel methods for producing thermosetting epoxy resins. United States patent application US 13/322,320. 2010 May 27.
- [39] Sui, Y., Ai, N., Park, S. H., Rios-Pilier, J., Perkins, J. T., Welsh, W. J., Zhou, C. Bisphenol A and its analogues activate human pregnane X receptor. Environmental health perspectives, 120(3), 399 (2012).

- [40] Ducháček V.: Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006. ISBN 80-7080-617-6
- [41] Gavrilov, A.A., Komarov P.V, Khalatur P.G. Thermal Properties and Topology of Epoxy Networks: A Multiscale Simulation Methodology. *Macromolecules*. 48(1), 206-212 (2015).
- [42] Tack J.L., Ford D.M. Thermodynamic and mechanical properties of epoxy resin DGEBA crosslinked with DETDA by molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. 26(8), 1269-1275 (2008).
- [43] Chunyu L., Strachan A. Molecular dynamics predictions of thermal and mechanical properties of thermoset polymer EPON862/DETDA. *Polymer*. 52(13), 2920-2928 (2011).
- [44] Pavlica R. Vytvrzování polymerní matrice kompozitů, *Doktorská dizertační práce*, UTB ve Zlíně, 2003.
- [45] Schweinsberg, D. P., George, G. A., Nanayakkara, A. K., & Steinert, D. A. The protective action of epoxy resins and curing agents-inhibitive effects on the aqueous acid corrosion of iron and steel. *Corrosion science*, 28(1), 33-42 (1988).
- [46] McLean, P. D., Garton, A., Scott, R. F., & Gransden, S. E. (1984). U.S. Patent No. 4,480,082. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [47] Delor-Jestin, F., Drouin, D., Cheval, P. Y., Lacoste, J. Thermal and photochemical ageing of epoxy resin-Influence of curing agents. *Polymer Degradation and Stability*, 91(6), 1247-1255 (2006).
- [48] Fraga, F., Vazquez, E. C., Rodríguez- Núñez, E., Martínez- Ageitos, J. M. Curing kinetics of the epoxy system diglycidyl ether of bisphenol A/isophoronediamine by Fourier transform infrared spectroscopy. *Polymers for Advanced Technologies*, 19(11), 1623-1628 (2008).
- [49] Ashcroft, W. R. Curing agents for epoxy resins. *Chemistry and technology of epoxy resins*, 37-71 (1993).
- [50] Lan, T., Pinnavaia, T. J. Clay-reinforced epoxy nanocomposites. *Chemistry of materials*, 6(12), 2216-2219 (1994).
- [51] Mikroyannidis, J. A., Kourtidis, D. A. Curing of epoxy resins with 1- [di (2- chloroethoxyphosphinyl)methyl]- 2,4- and- 2, 6- diaminobenzene. *Journal of applied polymer science*, 29(1), 197-209 (1984).
- [52] Lee, H. (Ed.). (1970). *Epoxy resins*. American Chemical Society.
- [53] GÜthner, T., Hammer, B. Curing of epoxy resins with dicyandiamide and urones. *Journal of applied polymer science*, 50(8), 1453-1459 (1993).

- [54] Mauerer, O. New reactive, halogen-free flame retardant system for epoxy resins. *Polymer Degradation and Stability*, 88(1), 70-73 (2005).
- [55] Pucci, D. G. (1982). U.S. Patent No. 4,311,753. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [56] Carioscia, J. A., Stansbury, J. W., Bowman, C. N. Evaluation and control of thiol-ene/thiol-epoxy hybrid networks. *Polymer*, 48(6), 1526-1532 (2007).
- [57] Zilg, C., Mülhaupt, R., Finter, J. Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride-cured epoxy resins and layered silicates. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 200(3), 661-670 (1999).
- [58] Park, S. J., Jin, F. L. Thermal stabilities and dynamic mechanical properties of sulfone-containing epoxy resin cured with anhydride. *Polymer degradation and stability*, 86(3), 515-520 (2004).
- [59] Rubinsztajn, M. I., Rubinsztajn, S. (2003). U.S. Patent No. 6,632,892. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [60] Ampudia, J., Larrauri, E., Gil, E. M., Rodriguez, M., León, L. M. Thermal scanning rheometric analysis of curing kinetic of an epoxy resin. I. An anhydride as curing agent. *Journal of applied polymer science*, 71(8), 1239-1245 (1999).
- [61] Ellis, B. (Ed.). (1993). *Chemistry and technology of epoxy resins* (1st ed., pp. 42-43). London: Blackie Academic & Professional.
- [62] Antoon, M. K., Koenig, J. L. Crosslinking mechanism of an anhydride-cured epoxy resin as studied by fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 19(2), 549-570 (1981).
- [63] Holík M. Vytvřovací systémy epoxidových pryskyřic, Bakalářská práce, FT UTB Zlín, 2005
- [64] Swier, S.; Van Assche, G.; Vuchelen, W.; Van Mele, B. Role of complex formation in the polymerization kinetics of modified epoxy-amine systems. *Macromolecules*, 38, 2281–2288, (2005).
- [65] Prokopová, I. *Makromolekulární chemie. 2.* Praha: VŠCHT Praha, 2007, 207 s. ISBN 978-80-7080-662-3.
- [66] Troitzsch J. *Plastics Flammability Handbook: Principles, Regulations, Testing, and Approval.* 3rd edition. [s.l.]: Hanser Gardener. 748, (2004). ISBN 1569903565.
- [67] Vandersall H.R. *J.Fire flank* 2, 97, (1971).

- [68] Marosi G., Toldy A., Zimonyi E. Flame retardant mechanism and application of synergistic combinations of phosphinates. *Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials*, 16, 79-87, (2004).
- [69] Liang S.N., Neisius M., Gaan S. *Prog. Org. Coat.* 76, 1642, (2013).
- [70] Enovese, A., Shanks, R.A., Structural and thermal interpretation of the synergy and interactions between the fire retardants magnesium hydroxide and zinc borate, *Polymer Degradation and Stability*, 92, 2-13 (2007).
- [71] Yang, J., Liang, J.Z., Tang, C.Y., Studies on melt flow properties during capillary extrusion of PP/Al(OH)₂/Mg(OH)₂ flame retardant composites, *Polymer Testing*, 28, 907-911 (2009).
- [72] Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J.M., Dubois P. *Mater. Sci. Eng. R* 63, 100 (2009).
- [73] Rotheron R.N. Particulate filled polymer composites (Rotheron R.N. ed.), kap. 6, Rapra Technology Ltd., Shrewsbury (2003).
- [74] Khalturinskii N.A. Berlin A. A.: *Int. J. Polym. Mater.* 14, 363 (1990).
- [75] Maiti S., Banerjee S., Palit S.K. *Prog. Polym. Sci.* 18, 227 (1993).
- [76] Schmitt E. *Addit. Compd.* 9, 26 (2007).
- [77] Joseph P., Ebdon J.R. *Fire Retardant Materials* (Horrocks A. R., Price D., ed.), kap. 7. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge (2001).
- [78] Dittrich B., Wartig K. A., Mülhaupt R., Scharrel B.: *Polymers* 6, 2875 (2014).
- [79] Pawlowski K.H., Scharrel B.: *Polym. Int.* 56, 1404 (2007).
- [80] Laoutida F., Bonnauda L., Alexandreb M., Lopez-Cuestac J.M., Dubois P.: *Mater. Sci. Eng.* 63, 100 (2009).
- [81] Cullis, C.F., Hirschler, M.M., *The Combustion of Organic Polymers*. [s.l.]: Oxford University Press, 419, (1981). ISBN 0198513518.
- [82] Kuryla W.C., Papa A.J., *Flame retardancy of polymeric materials*. [s.l.]: M. Dekker., (1979). ISBN 0824767780.
- [83] Rys J.A., *Chem. Ind., London.* 187 (1969).
- [84] Alae M., Arias P., Sjödin A., Bergman A.: *Environ. Int.* 29, 683 (2003).
- [85] Harrad S., Abdallah M.A.E., Rose N.L., Turner S.D., Davidson T.A.: *Environ. Sci. Technol.* 43, 9077 (2009).
- [86] de Carlo V. J.: *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 320, 678 (1979).
- [87] La Rosa AD, Recca A, Carter JT, McGrail PT. *Polymer*, 40, 4093 (1999).
- [88] Derout D, Morvan F, Bross JC. *J Appl Polym Sci*, 62, 1885 (1996).

- [89] Camino G, Costa L, Martinasso G. *Polym Degrad Stab*, 23, 359 (1989).
- [90] WHO/IPCS, Environmental health criteria 192, Flame Retardants: A General Introduction, 1997, <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc192.htm>
- [91] Směrnice 2002/95/EC, 2003,
<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=CELEX%3A32002L0095>
- [92] Wu C.S., Liu Y.L.: Preparation and properties of epoxy/amine hybrid resins from in situ polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42, 1868-1875 (2004).
- [93] Chiang C.L., Ma C.C.M.: Synthesis, characterization and thermal properties of novel epoxy containing silicon and phosphorus nanocomposites by sol-gel method. *European Polymer Journal*, 38, 2219-2224 (2002).
- [94] Liu Y.L., Hsiue G.H., Lee R.H., Chiu Y.S. *J Appl Polym Sci*, 63, 895 (1997).
- [95] Wang C.S., Shieh J.Y. *Eur Polym J*, 36, 443 (2000).
- [96] Liu Y.L., Jeng R.J., Chiu Y.S. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 39, 1716 (2001).
- [97] Klinkowski, Christoph, et al. "Bridged phosphorylated diamines: Synthesis, thermal stability and flame retarding properties in epoxy resins." *Polymer Degradation and Stability* 106, 122-128 (2014).
- [98] Liu, Ran, and Xiaodong Wang. "Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene-based epoxy resin." *Polymer degradation and stability* 94(4), 617-624 (2009).
- [99] Qian, Li-Jun, et al. "The non-halogen flame retardant epoxy resin based on a novel compound with phosphaphenanthrene and cyclotriphosphazene double functional groups." *Polymer degradation and stability* 96(6), 1118-1124 (2011).
- [100] Xu, Miao-Jun, et al. "Synthesis of a novel flame retardant based on cyclotriphosphazene and DOPO groups and its application in epoxy resins." *Polymer Degradation and Stability* 123, 105-114 (2016).
- [101] Yang, Shuang, et al. "Synthesis of a phosphorus/nitrogen-containing compound based on maleimide and cyclotriphosphazene and its flame-retardant mechanism on epoxy resin." *Polymer Degradation and Stability* 126, 9-16 (2016).
- [102] Kang, N., et al. "Synthesis and characterization of P/Si flame retardant and its application in epoxy systems." *Polymers for Advanced Technologies* 23(10), 1329-1334 (2012).
- [103] He Y., Su S. Flame retardant resin composition without halogen and its application, From PCT Int. Appl. (2014), WO 2014089934 A1 20140619

- [104] He Y.; Su S. Flame retardant resin composition without halogen and its application, From Faming Zhuanli Shenqing (2013), CN 103013046 A 20130403.
- [105] Ru, J., Liu S., Wu H. Flame retardant adhesive with low halogen content, and flexible copper clad laminate therewith, By From Faming Zhuanli Shenqing (2010), CN 101892027 A 20101124.
- [106] Liu, Huan, Xiaodong Wang, and Dezhen Wu. "Novel cyclotriphosphazene-based epoxy compound and its application in halogen-free epoxy thermosetting systems: synthesis, curing behaviors, and flame retardancy." *Polymer Degradation and Stability* 103, 96-112 (2014).
- [107] Xu, Guang-Rui, Miao-Jun Xu, and Bin Li. "Synthesis and characterization of a novel epoxy resin based on cyclotriphosphazene and its thermal degradation and flammability performance." *Polymer Degradation and Stability* 109, 240-248 (2014).
- [108] Sun, Jian, Xiaodong Wang, and Dezhen Wu. "Novel spirocyclic phosphazene-based epoxy resin for halogen-free fire resistance: synthesis, curing behaviors, and flammability characteristics." *ACS applied materials & interfaces* 4(8), 4047-4061 (2012).
- [109] Zhao, Bin, et al. "Synthesis of a novel bridged-cyclotriphosphazene flame retardant and its application in epoxy resin." *Polymer Degradation and Stability* 133, 162-173 (2016).
- [110] Lee, Ch.-Y., Chiu, Y.-S. Process for preparing a mixture of amino-containing phosphazenes from chlorophosphazenes, n-propanol and ammonia by a water-free process, From U.S. (2001), US 6265599 B1 20010724, Language: English, Database: CAPLUS
- [111] Yoon, H.S. Curing of an DGEBA by diaminotetrachlorocyclotriphosphazene and its thermal properties, From *Journal of the Korean Fiber Society*, 36(7), 572-579 (1999).
- [112] Kumar D., Fohlen G. M., U.S. Patent 4,668,589, (1987).
- [113] Yoon, H.S.; Choi, K.S.; Takahashi, K. Curing of an epoxy resin by diaminotetrabromophenoxy cyclotriphosphazene and its thermal properties, *Han'guk Somyu Konghakhoechi*, 33(7), 610-617 (1996).
- [114] El Gouri, Mustapha, et al. "Thermal degradation of a reactive flame retardant based on cyclotriphosphazene and its blend with DGEBA epoxy resin." *Polymer Degradation and Stability* 94(11), 2101-2106 (2009).
- [115] Gouri, M., El Bachiri A., Hegazi S.E., Ziraoui R., Rafik M., El Harfi A. A phosphazene compound multipurpose application-Composite material precursor and reactive flame retardant for epoxy resin materials. *J. Mater. Environ. Sci.* 2(4), 319-334 (2011).
- [116] Zarybnicka, L., Bacovska, R., Vecera, M., Snuparek, J., Alberti, M., Rychly, J., Kalenda, P. Synthesis of curing agent for epoxy resin based on halogenophosphazene. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(4) (2016).

- [117] Zarybnicka, L., Vecera, M., Bacovska, R., Alberti, M., Spacek, V., Rychly, J. Preparation and Characterization of Cured Epoxy Resin with Hexachloro-*Cyclo*-triphosphazene. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 56(2), 153-160 (2017).
- [118] Gu, Xiaojun, et al. "Synthesis of novel epoxy-group modified phosphazene-containing nanotube and its reinforcing effect in epoxy resin." *European Polymer Journal* 47(5), 903-910 (2011).
- [119] Tan, Yi, et al. "Novel multifunctional organic-inorganic hybrid curing agent with high flame-retardant efficiency for epoxy resin." *ACS applied materials & interfaces* 7(32), 17919-17928 (2015).
- [120] Levchik, G.F., Grigoriev, Y.V., Balabanovich, A.I., Levchik, S.V., *Polym Int.*, 49, 1095 (2000).
- [121] Gleria, M., Bolognesi, A., Porzio, W., *Macromolecules*, 20, 469 (1987).
- [122] Allen, C.W., *J. Fire Sci.*, 11, 320 (1993).
- [123] Gu, J.W., Zhang, G.C., Dong, S.L., Zhang, Q.Y., Kong, J., *Surf. Coat. Technol.*, 201, 7835 (2007).
- [124] Stokes H. N.: *Ber.* 28, 437 (1895).
- [125] Milič, R.; Večeřa, M. *Laboratorní příručka pro technologii polymerů*. 1. vyd. Pardubice: Ediční středisko VŠCHT Pardubice, 1990. 130 s. ISBN 8085113236.
- [126] Dostupné z http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_06.pdf (ze dne 11.4.2017).
- [127] Vaníček, J.: *Metody termické analýzy*, katedra textilních materiálů, TF, TÚ Liberec 2007, <http://www.ft.tul.cz/>.
- [128] Převzato z: <http://www.fire-testing.com/cone-calorimeter-dual>
- [129] Převzato z: https://www.sp.se/sv/index/services/firetest_building/firetest_bu%C3%ADIding/ISO_5660_konkalorimeter/Sidor/default.aspx
- [130] Biteau, Hubert a kol. Calculation Method for the Heat Release Rate of Materials of Unknown Composition. *Fire Safety Science - Proceeding of the Ninth International Symposium*. 2008, International Association for Fire Safety Science. DOI: 10.360/IAFSS.FSS.9-1165.
- [131] R. Schenk, G. Römer: *Chem. Ber. B*, 57, 1343 (1924).
- [132] Alberti, Milan. *K chemii amidohalogeno-cyklo-trifosfazenů*. Brno, 1983. Diplomová práce. Univerzita J. E. Purkyně (Masarykova univerzita), Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce prof. RNDr. K. Dostál, CSc
- [133] SDBSWeb: <http://sdb.sdb.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, date of access) (SDBS No.:5809)

- [134] Lomölder, R., Plogmann, F., & Speier, P. Selectivity of isophorone diisocyanate in the urethane reaction influence of temperature, catalysis, and reaction partners. *Journal of Coatings Technology*, 69(868), 51-57 (1997).
- [135] Dannenberg, H.; Harp, W.R. Determination of cure and analysis of cured epoxy resins. *Analytical Chemistry*, 28(1), 81-90 (1956).
- [136] George, G.A.; Clarke, P.C.; Jhon, N.S.; Friend, G. Real time monitoring of the cure reaction of a TGDDM/DDS epoxy resin using fiber optic FT-IR. *Journal of Applied Polymer Science*, 42(3), 643-657 (1991).

8 Seznam obrázků

- Obr. 1: Struktura hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu.
- Obr. 2: Vznik monofosfazenu.
- Obr. 3: Lineární polymerizace monofosfazenu.
- Obr. 4: Cyklizace.
- Obr. 5: Ukázka geminální a negeminální nukleofilní substituce.
- Obr. 6: Struktury derivátů cyklofosfazenu (A-D) vzniklých reakcí bifunkčních reagentů [15].
- Obr. 7: Skupiny obsažené ve struktuře epoxidové pryskyřice.
- Obr. 8: Syntéza epoxidové pryskyřice [38].
- Obr. 9: Struktury bisfenolů A-F [39].
- Obr. 10: Schéma průběhu procesu síťování až po tvorbu 3D sítě s využitím a bez využití anorganického katalyzátoru.
- Obr. 11: Princip vytvrzování pomocí polyaminů.
- Obr. 12: Struktura hexaisoformdiamo-*cyklo*-trifosfazenu.
- Obr. 13: Struktura CHS Epoxy E520.
- Obr. 14: Schéma kónického kalorimetru [129].
- Obr. 15: Zjednodušené schéma syntézy hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu.
- Obr. 16: Zjednodušené schéma syntézy derivátu HICTP.
- Obr. 17: Zjednodušené schéma syntézy derivátu HACTP.
- Obr. 18: Zjednodušené schéma syntézy HCACTP.
- Obr. 19: Zjednodušené schéma syntézy DTCATP.
- Obr. 20: Zjednodušené schéma syntézy HSDATP.
- Obr. 21: FT-IR spektrum HCCTP.
- Obr. 22: ³¹P NMR spektrum pro HCCTP.
- Obr. 23: TGA pro připravené HCCTP.
- Obr. 24: Struktury připravených derivátů HCCTP (A-E).
- Obr. 25: Struktura derivátu HICTP s jeho 3D modelem.
- Obr. 26: FT-IR spektrum pro derivát HICTP.
- Obr. 27: ³¹P NMR spektrum pro derivát HICTP.
- Obr. 28: MS spektrum pro derivát HICTP.
- Obr. 29: TGA pro derivát HICTP.
- Obr. 30: Struktura derivátu HACTP s jeho 3D modelem.
- Obr. 31: FT-IR spektrum pro derivát HACTP.

- Obr. 32: ³¹P NMR spektrum pro derivát HACTP.
- Obr. 33: MS spektrum pro derivát HACTP.
- Obr. 34: TGA pro derivát HACTP.
- Obr. 35: Struktura derivátu HCACTP s 3D modelem.
- Obr. 36: FT-IR spektrum pro derivát HCACTP.
- Obr. 37: ³¹P NMR spektrum pro derivát HCACTP.
- Obr. 38: MS spektrum pro derivát HCACTP.
- Obr. 39: TGA pro derivát HCACTP.
- Obr. 40: Struktura derivátu DTCATP s 3D modelem.
- Obr. 41: FT-IR spektrum pro derivát DTCATP.
- Obr. 42: ³¹P NMR spektrum pro derivát DTCATP.
- Obr. 43: MS spektrum pro derivát DTCATP.
- Obr. 44: TGA pro derivát DTCATP.
- Obr. 45: Struktura derivátu HSDATP s jeho 3D modelem.
- Obr. 46: FT-IR spektrum pro derivát HSDATP.
- Obr. 47: ³¹P NMR spektrum pro derivát HSDATP.
- Obr. 48: TGA pro derivát HSDATP.
- Obr. 49: MS spektrum pro CHS Epoxy E520.
- Obr. 50: FT-IR spektrum pro CHS Epoxy E520.
- Obr. 51: TGA pro CHS Epoxy E520.
- Obr. 52: Grafická závislost konverze vytvrzování a uvolnění entalpie při 70 °C v závislosti na čase pro derivát HICTP.
- Obr. 53: Grafická závislost konverze vytvrzování a uvolnění entalpie při 70 °C v závislosti na čase pro derivát HACTP.
- Obr. 54: Grafická závislost konverze vytvrzování a uvolnění entalpie při 100 °C v závislosti na čase pro derivát HCACTP.
- Obr. 55: Grafická závislost konverze vytvrzování a uvolnění entalpie při 70 °C v závislosti na čase pro derivát DTCATP.
- Obr. 56: Grafická závislost konverze vytvrzování a uvolňování entalpie při teplotě 45 °C v závislosti na čase pro derivát HSDATP.
- Obr. 57: Grafická závislost konverze vytvrzování a uvolňování entalpie při teplotě 40 °C v závislosti na čase pro IPDA.
- Obr. 58: DSC - záznam kinetiky vytvrzování CHS EPOXY E520 pomocí HICTP.

- Obr. 59: Snímky vytvrzených vzorků pořízených optickým mikroskopem (200x zvětšeno).
- Obr. 60: FT-IR spektrum pro vytvrzenou CHS EPOXY E520 pomocí HICTP.
- Obr. 61: FT-IR spektrum pro vytvrzenou CHS EPOXY E520 pomocí HACTP.
- Obr. 62: FT-IR spektrum pro vytvrzenou CHS EPOXY E520 pomocí HCACTP.
- Obr. 63: FT-IR spektrum pro vytvrzenou CHS EPOXY E520 pomocí DTCATP.
- Obr. 64: FT-IR spektrum pro vytvrzenou CHS EPOXY E520 pomocí HSDATP.
- Obr. 65: FT-IR spektrum pro vytvrzenou CHS EPOXY E520 pomocí IPDA.
- Obr. 66: Závislost HRR [kW/m^2] na čase [s] pro jednotlivé vzorky.
- Obr. 67: Závislost THR [MJ/m^2] na čase [s] pro jednotlivé vzorky.
- Obr. 68: Závislost TOC [g] na čase [s] pro jednotlivé vzorky.
- Obr. 69: Závislost TSR [m^2/m^2] na čase [s] pro jednotlivé vzorky.

9 Seznam tabulek

- Tab. 1: Hodnoty vodíkových ekvivalentů (Hekv.) pro IPDA a připravené deriváty HCCTP.
- Tab. 2: Výsledky elementární analýzy HCCTP.
- Tab. 3: Připravené deriváty - vysvětlení zkratk.
- Tab. 4: Výsledky elementární analýzy pro připravený derivát HICTP.
- Tab. 5: Výsledky stanovení aminového čísla pro připravený derivát HICTP.
- Tab. 6: Souhrnné výsledky termogravimetrické analýzy pro připravený derivát HICTP.
- Tab. 7: Výsledky elementární analýzy pro připravený derivát HACTP.
- Tab. 8: Výsledky stanovení aminového čísla pro derivát HACTP.
- Tab. 9: Výsledky stanovení molekulových hmotností pro derivát HACTP.
- Tab. 10: Souhrnné výsledky termogravimetrické analýzy pro HACTP.
- Tab. 11: Výsledky elementární analýzy pro připravené derivát HCACTP.
- Tab. 12: Výsledky stanovení aminového čísla pro derivát HCACTP.
- Tab. 13: Souhrnné výsledky termogravimetrické analýzy pro HCACTP.
- Tab. 14: Výsledky elementární analýzy pro připravené derivát DTCATP.
- Tab. 15: Výsledky stanovení aminového čísla pro derivát DTCATP.
- Tab. 16: Souhrnné výsledky termogravimetrické analýzy pro DTCATP.
- Tab. 17: Výsledky elementární analýzy pro připravené derivát HSDATP.
- Tab. 18: Výsledky stanovení aminového čísla pro HSDATP.
- Tab. 19: Souhrnné výsledky termogravimetrické analýzy pro připravený derivát HSDATP.
- Tab. 20: Výsledky elementární analýzy pro CHS EPOXY E520.
- Tab. 21: Kinetika vytvrzování pomocí HICTP.
- Tab. 22: Kinetika vytvrzování pomocí HACTP.
- Tab. 23: Kinetika vytvrzování pomocí HCACTP.
- Tab. 24: Kinetika vytvrzování pomocí DTCATP.
- Tab. 25: Kinetika vytvrzování pomocí HSDATP.
- Tab. 26: Kinetika vytvrzování pomocí IPDA.
- Tab. 27: Souhrnné výsledky procesu kinetiky vytvrzování jednotlivými deriváty a IPDA.
- Tab. 28: Teoretické výpočty obsahů aminových skupin ve strukturách derivátů a IPDA.
- Tab. 29: Stanovení % zreagovaných epoxidových skupin.
- Tab. 30: Stanovení teplot skelného přechodu pro vytvrzené vzorky.
- Tab. 31: Výsledky TGA pro připravené vzorky.
- Tab. 32: Nasákavost ve vodě při laboratorní teplotě pro vytvrzené vzorky.

Tab. 33: Nasákavost ve vroucí vodě pro vytvrzené vzorky.

Tab. 34: Výsledky testování tvrdosti připravených vzorků pomocí metody Brinell a Shore D.

Tab. 35: Výsledky prvkových analýz pro jednotlivé vytvrzené vzorky pomocí EDX.

Tab. 36: Časy iniciace hoření pro jednotlivé systémy.

Tab. 37: Výsledky testování vzorků pomocí kónického kalorimetru.

10 Publikační činnost

Publikace v zahraničních a mezinárodních recenzovaných časopisech (časopisy s IF)

Zarybnicka, L., Bacovska, R., Vecera, M., Snuparek, J., Alberti, M., Rychly, J., Kalenda, P. Synthesis of curing agent for epoxy resin based on halogenophosphazene. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(4), (2016), (IF=1,866).

Zarybnicka, L., Vecera, M., Bacovska, R., Alberti, M., Spacek, V., Rychly, J. *Preparation and Characterization of Cured Epoxy Resin with Hexachloro-Cyclo-triphosphazene*. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 56(2), 153-160 (2017), (IF=1,232).

Bacovska, R., Wissian-Neilson, P., Alberti, M., Prihoda, J., Zarybnicka, L., Vorac, Z. Phenyl-methyl phosphazene derivatives for preparation and modification of hydrophobic properties of polymeric nonwoven textiles. *Reactive and Functional Polymers*, 100, 53-63 (2016), (IF=3,151).

Machotova, J., Zarybnicka, L., Bacovska, R., Vrstil, J., Hudakova, M., Snuparek, J. Self-Crosslinking Acrylic Latexes with Copolymerized Flame Retardant Based on Halogenophosphazene Derivative. *Progress in Organic Coatings*, 101(12), 322-330 (2016), (IF= 2,858)

Machotova, J., Zarybnicka, L., Ruckerova, A., Bacovska, R., Rychly, J., Imramovsky, A. Synthesis and Application of Hexaallylamino-cyclo-triphosphazene as Flame Retardant in Latex Coatings. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 56(5), 563-571 (2017), (IF=1,232).

Postery na konferencích v zahraničí

L. Zárybnická, R. Bačovská, M. Večeřa, M. Alberti, J. Machotová, V. Špaček, *The use of derivative hexachloro-cyclo-triphosphazene*. In: Conference proceedings, PMA & SRC 2015, Bratislava, 26-28.5.2015

L. Zárybnická, M. Vecera, R. Bacovská, M. Alberti, Z. Nádvorníková, *Synthesis of derivatives of hexachloro-cyclo-triphosphazenes using as curing agent for epoxy resins*, In: European Polymer Federation Congress 2015, Dresden, 21-26.6.2015

Přednášky na konferencích v zahraničí

L. Zárybnická, R. Bačovská, M. Večeřa, M. Alberti, E.Černošková, *Příprava derivátu hexachloro-cyklo-trifosfazenu vhodného jako tvrdidlo pro epoxidy*, In: 16. slovenská študentská vedecká konferencia v odbore chémie a chemickej a potravinárskej technológie, Bratislava, 12.11.2014

Postery na domácích konferencích

L.Zárybnická, J.Machotová, M.Večeřa, Self-crosslinkable Latexes with covalently linked flame retardant, In: VIII. Konference Pigmenty a Pojiva, Seč, 2-3.11.2015, s.118-121, ISBN 978-80-906269-0-4.

Přednášky na domácích konferencích

L. Zárybnická, M.Večeřa, R.Báčovská, M.Alberti, Z.Nádvorníková. *Vytvrzování epoxidových pryskyřic pomocí derivátů hexachloro-cyklo-trifosfazenu*, In: VIII. česko-slovenská konference Polymery 2014. Třešť, 6-9.10.2014, ISBN 987-80-85009-81-1

Zárybnická L., Večeřa M., Bačovská R., Alberti M., Kincl M. *Studium epoxidové pryskyřice vytvrzené deriváty hexachloro-cyklo-trifosfazenu*, In: VII. Konference pigmenty a pojiva 2014. Seč, 10-11.11.2014, ISBN 987-80-260-7210-2

Synthesis of curing agent for epoxy resin based on halogenophosphazene

AQ3 **Lucie Zarybnicka,¹ Radka Bacovska,² Miroslav Vecera,¹ Jaromir Snuparek,¹ Milan Alberti,^{2,3} Jozef Rychly,⁴ Petr Kalenda¹**

¹Faculty of Chemical Technology, Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials, University of Pardubice, Studentska 573, Pardubice 532 10, Czech Republic

²Department of Chemistry Faculty of Science, Masaryk University, Kamenice 5, 625 00, Brno, Czech Republic

³Department of Physical Electronics Faculty of Science, Masaryk University, Kotlarska 2, 611 37, Brno, Czech Republic

⁴Polymer Institute, Slovak Republic, Slovak Academy of Sciences, Dubravska Cesta 9, Bratislava 45, 845 41, Czech Republic

Correspondence to: L. Zarybnicka (E-mail: Zarybnicka.L@email.cz)

ABSTRACT: Epoxy resins are, due to their excellent properties (such as chemical resistance, dimensional stability, and heat resistance), widely used in practice. The basic principle of curing epoxy resins with a hardener containing multiple amino groups is the crosslinking reaction between active hydrogen atoms in the hardener and the oxirane groups in the epoxy resin. This study deals with the synthesis and characterization of hexachloro-cyclo-triphosphazene derivative and its subsequent use for curing epoxy resins. The new hardener was prepared from hexachloro-cyclo-triphosphazene by nucleophilic substitution with isophorone diamine and its curing capability was compared with original isophorone diamine. The prepared derivative hexaisophorone diamino-cyclo-triphosphazene (HICTP) provided advantages over conventional curing system, as it improved mechanical properties as well as the flame resistance. Testing of the cured epoxy resin during burning was carried out using dual cone calorimeter, which enables more extensive monitoring of parameters in comparison with testing using oxygen index that has been used in many publications. The epoxy resin cured with the prepared phosphorus containing HICTP exhibits lower values for total heat release, amount of smoke released and oxygen consumed, which may cause a slower flame spread. © 2015 Wiley Periodicals, Inc. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015, 132, 42917.

KEYWORDS: flame retardance; resins; synthesis and processing

Received 31 May 2015; accepted 4 September 2015

DOI: 10.1002/app.42917

INTRODUCTION

The most significant cyclo halogenophosphazenes include hexachloro-cyclo-triphosphazene which was first synthesized by J. von Liebig in 1834. It was prepared by reaction between phosphorus pentachloride and ammonia. The phosphate NPNH was detected as a minor amount of a substance which in their findings belonged empirical formula $N_3P_3Cl_5$ or NP_2Cl_5 , respectively. C. Gerhardt^{1,2} and C. Laurent³ identified the melting point of this material (114°C) and the empirical formula NP_2Cl_5 . Stokes and Schlenk with Röme^{4,5} continued in this work. J.H. Gladstone, D. Holmes,^{6,7} and H. Wichelhaus⁸ found by measuring the vapor pressure that the substance was a trimer $(NP_2Cl_5)_3$.

The typical reaction of hexahalogeno-cyclo-triphosphazene is a nucleophilic substitution where the nucleophile is able to pass its free electron towards attacking electrophilic phosphorus atoms. Amines, alcoholates, alcohols, or thiols are among the

most common compounds used in the nucleophilic substitution. Phosphazene derivatives which contain in their structure active hydrogen atoms, can be used as hardeners for epoxy resins.

Hexahalogeno-cyclo-triphosphazene contains alternating phosphorus and nitrogen atoms in the cycle with two substituents attached to the phosphorus atoms. This compound exhibits unusual thermal properties, such as flame retardancy and self-extinguish ability.^{9,10} The reason is that the thermal decomposition of the phosphazene-based polymers is an endothermic process. Phosphate, metaphosphate, polyphosphate generated in the thermal decomposition form a nonvolatile protective film on the surface of the polymer to isolate it from the air. This film can cut off the supply of oxygen so as to achieve the synergistic flame retardancy.^{11,12}

Epoxy resins belong to the category of thermosets, a group of compounds which, after curing, exhibit excellent properties,

© 2015 Wiley Periodicals, Inc.



WWW.MATERIALSVIEWS.COM

42917 (1 of 9)

J. APPL. POLYM. SCI. 2015, DOI: 10.1002/APP.42917

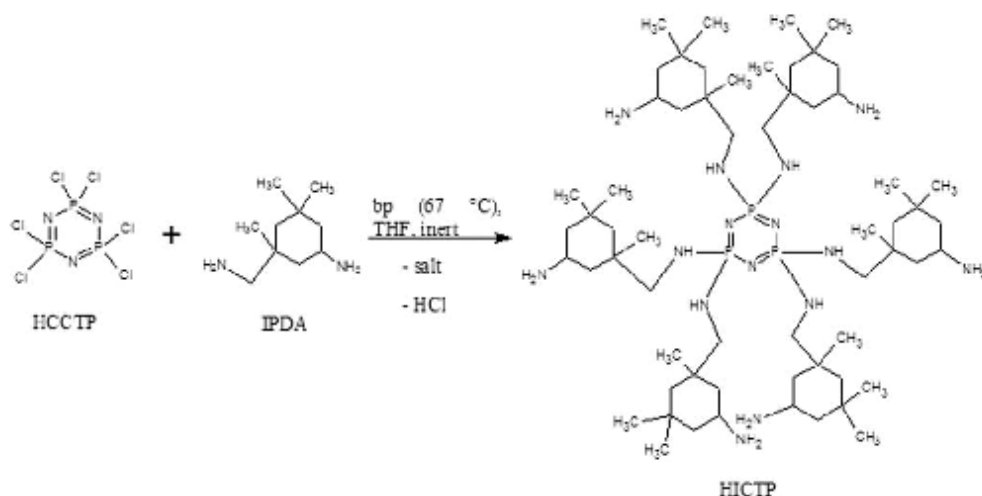


Figure 1. Schematic representation of the synthesis reaction of HICTP.

such as chemical resistance, excellent adhesion, and electrical properties.¹³ Some derivatives of hexachloro-cyclo-triphosphazene found their use as flame retardants and antioxidants in polymers. Several derivatives of hexachloro-cyclo-triphosphazene have already been synthesized and used as hardeners for epoxy resins.^{14–20} They can be used directly as hardeners or as additives with the ability of flame retardancy such as phenoxy-phosphazene.²² The derivative containing *n*-propanol and ammonia²¹ was also used for curing epoxy resins.²² Diaminotetrabromophenoxy-cyclo-triphosphazene derivative was prepared to improve flame retarding properties.²³ It was found that cured resins also exhibit a high temperature resistance. Another fully substituted derivative was hexachloro-cyclo-triphosphazene substituted with glycidol. It was mixed with diglycidyl ether of bisphenol A and cured with 4,4'-methylene diamine as co-hardener.²⁴

This paper deals with synthesis of hexaisophorone diamino-cyclo-triphosphazene (HICTP) and its subsequent use for curing epoxy resins. Properties of the cured epoxy resin using HICTP were compared with the cured epoxy resin using isophorone diamine. In view of the fact that phosphazenes are used as flame retardants, HICTP was used as a hardener with respect to reach an improved flame resistance.

EXPERIMENTAL

Materials

Isophorone diamine (IPDA) (Vestamin IPD, Evonik, purity 99.7%), tetrahydrofuran (THF) (Penta Chemicals, Czech Republic, purity 99.8%), hexachloro-cyclo-triphosphazene (HCCTP) (Sigma-Aldrich, purity 99.0%) were used in the synthesis. Tetrahydrofuran was stored under anhydrous conditions using activated molecular sieves. Epoxy resin labeled CHS-EPOXY 520 (EE kg⁻¹ = 5.266) was supplied by Spolchemie, Czech Republic.

Instruments

The products of synthesis were analyzed by elemental analysis, ³¹P NMR, Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, and mass spectrometry (MS). The cured epoxy resin was characterized by FT-IR spectroscopy, reacted epoxide groups were determined by titration according to Jay,²⁵ by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA), dynamic mechanical analysis (DMA), and Brinell hardness test method. The testing of materials against burning was carried out in the dual cone calorimeter.

The elemental analysis was performed on a FLASH Organic 2000 Elemental Analyzer (ThermoFisher Scientific), which can detect carbon, hydrogen, nitrogen, and sulfur. Determination of chlorine was carried out by burning in oxygen atmosphere flowed by titration with sulfuric acid according to Schöniger.²⁶ The method was tested on *o*-chlorobenzoic acid standard containing chlorine 21.915%.

³¹P NMR spectra (δ , ppm; J, Hz) were recorded using a BRUKER AVANCE DRX 300 instrument at the frequency of ³¹P: 202.46 MHz and 85% H₃PO₄ (as the external standard). The samples were sealed in Simax tubes (diameter 4 mm), inserted in NMR cuvettes (diameter 5 mm) filled with D₂O (external lock). The spectra were measured in the coaxial NMR cuvette system.

The FT-IR spectroscopy of the samples was performed on a Nicolet IS50 with integrated diamond ATR FT-Raman module. The FT-IR spectrometer with an integrated module and ATR fully reflective optics has a broadband DLATGS detector to make measurements in the area 5000–100 cm⁻¹. The spectral resolution of the device is 0.09 cm⁻¹.

MS was performed on an Agilent Technologies instrument (MSD Model 5975B) with a probe for direct entry. Mass selective detector operated in electron impact ionization mode (i.e.,

Materials
Views

WWW.MATERIALSVIEWS.COM

42917 (2 of 9)

J. APPL. POLYM. SCI. 2015, DOI: 10.1002/APP42917

Table I. Results of Elemental Analysis

Element	Theory (%)	Experiment (%)
C	62.63	62.63 ± 0.02
H	11.04	11.06 ± 0.02
N	18.26	18.27 ± 0.02
P	8.08	8.04 ± 0.02
Cl	-	-

EI ionization) with an ionization energy of 70 eV. The samples were prepared 0.01% in methanol for analysis.

DSC analysis was performed according to ISO 11357-2 using a Perkin-Elmer DSC with a control and evaluation software Universal Analysis 2000 QSeries. Measurements were performed in a nitrogen atmosphere at a heating rate of 20°C min⁻¹ with a temperature range of 25–400°C. The sample weight ranged from 1 to 5 mg.

TGA was performed on the device consisting of the computer, oven and Sartorius balance BP210E S. It was measured in a quartz ampoule in the temperature range of 25–950°C at a heating rate of 5°C min⁻¹ under air.

DMA was performed according to DIN EN ISO 6721-7, in the temperature range of 23–250°C, heating rate of 5°C min⁻¹, a frequency of 1 Hz. ARES device for measuring geometries was chosen for torsional terminals. Measurements were conducted in an air atmosphere and the obtained data were processed in Rheometric Scientific program.

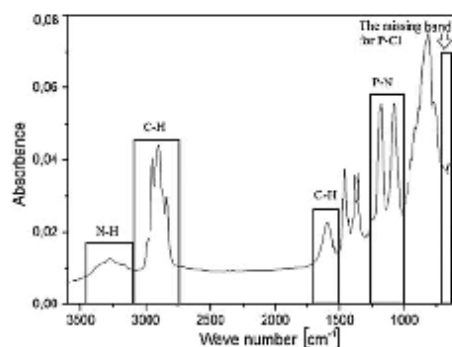


Figure 3. FT-IR spectrum of the product HICTP.

Brinell Hardness Test Method

Test specimens were prepared with a thickness of 4 mm. Measurement was carried out according to standard EN ISO 6506-1. Value was determined for hardness HB/15.6/10 and HB/15.6/60 using instrument HP 250 VEB Leipzig, Germany.

Testing of materials (7 × 7 × 5 cm) against burning was carried out in the dual cone calorimeter that was a product of Fire Testing Technology, England. The sample was placed into the adopted sample holder suitable for testing of thermally thin materials. The centre of the samples was situated 6 cm from the

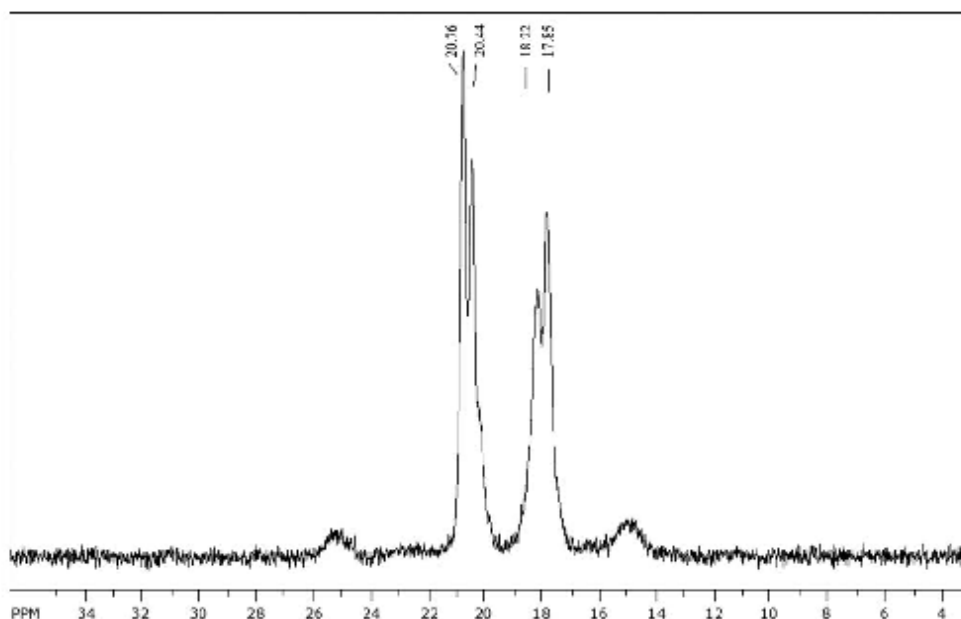


Figure 2. ³¹P NMR spectrum of the prepared product HICTP.

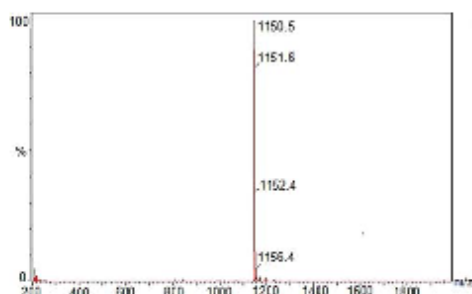


Figure 4. MS spectrum of the product HICTP. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

lowest part of the cone heater. The heat release rate was calibrated by burning methane. The cone radiancy 25 kWm^{-2} used corresponds to a cone temperature 680°C . It was set from the calibration diagram for a distance of the sample from the cone edge 6 cm.

Synthesis of HICTP

The synthesis reaction of phosphazene derivative is shown in Figure 1. All syntheses were performed under anhydrous conditions in an inert argon atmosphere using Schlenk containers. A Schlenk flask was filled in with 0.753 mol of isophorone diamine and 50 mL of THF under an inert atmosphere. 0.037 mol of hexachloro-cyclo-triphosphazene dissolved in tetrahydrofuran was slowly added dropwise into the stirred reaction mixture at boiling point of tetrahydrofuran. The reaction was terminated after 24 h followed by filtration resulting salts, three times washing with THF was followed by vacuum distillation to remove THF from the product. The preparation was monitored during synthesis by means of thin layer chromatography and the identity of the prepared derivative was confirmed also by measuring refractive index value. The final product HICTP was characterized by ^{31}P NMR, elemental analysis, mass spectroscopy, and FT-IR spectroscopy.

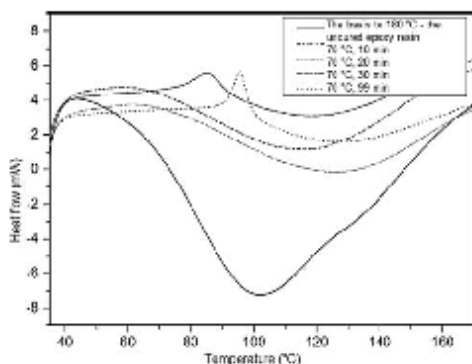


Figure 5. DSC, the record of kinetics of curing CHS-EPOXY E520 epoxy resin.

Table II. Value of Enthalpy in Monitoring the Curing Kinetics for Epoxy Resin CHS-EPOXY E520

Temperature program	Enthalpy evolution at 70°C (J g^{-1})	Conversion of curing epoxy resin (%)
The basis to 180°C —the uncured epoxy resin	-288	0
70°C , 10 min	-102	64.58
70°C , 20 min	-89,9	68.78
70°C , 30 min	-26,5	90.70
70°C , 99 min	-19,1	93.96

Curing of Epoxy Resin

The prepared product HICTP was mixed with the commercially available CHS-EPOXY E520 epoxy resin (epoxy equivalent $\text{EE kg}^{-1} = 5.266$ and the average molecular weight below 700 g mol^{-1}). It is a low molecular weight liquid epoxy resin based on bisphenol A designated mainly for embedding electronic and electrical components and also in construction.²⁷

Curing of epoxy resin was conducted as follows. The product HICTP having the value of hydrogen equivalent $H_{\text{ekv}} = 64.1 \text{ g mol}^{-1}$ and the epoxy resin were mixed with 1% excess of HICTP relative to the epoxy equivalent (1.1 in the formula). The amount of curing agent was calculated according to the formula (1):

$$\frac{\text{g of the curing agent}}{\text{kg of the epoxy resin}} = \frac{\text{EE}}{\text{kg}} \cdot H_{\text{ekv}} \cdot 1.1 \quad (1)$$

The mixture was after 3 min stirring centrifuged in order to remove air bubbles from the sample. First, the mixture was cured at room temperature for 4 h followed by curing at 110°C for additional 4 h. The cured epoxy resin was further characterized by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA), and dynamic mechanical analysis (DMA), Brinell hardness test method, and the flame resistance was tested. The number of reacted epoxy groups in the cured epoxy resin was determined by titration. The epoxy groups determination were performed as follows: an 0.5 g sample of the cured epoxy resin in the form of sawdust was put into the

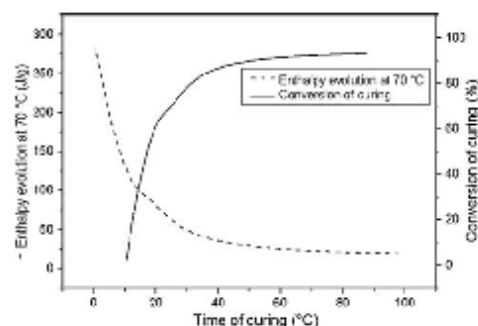


Figure 6. Graphic illustration of the conversion of curing and enthalpy evolution at 70°C with time.

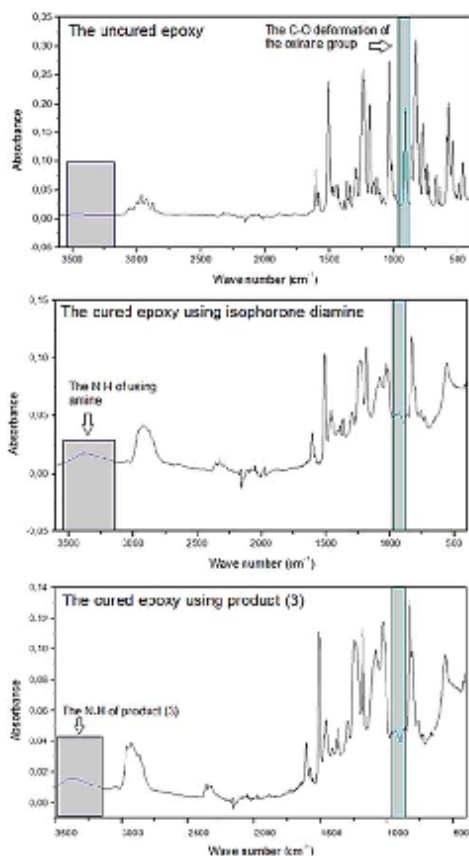


Figure 7. FT-IR spectra of the cured CHS-EPOXY 520 epoxy resin. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

Erlenmeyer flask and then 50 mL of chloroform was added. The resulting mixture was placed in a shaker for 20 min. The epoxy groups present in the extracted material was determined by titration with HClO_4 according to Jay.²³ The epoxy groups of the epoxy resin was calculated using the formula (2):

$$\frac{EE}{kg} = \frac{(A-B) \cdot f \cdot 0,1}{n} \quad (2)$$

Table III. Results of DMA for the Cured Epoxy Resin

Sample	DMA		DSC Tg (°C)	Brinell hardness test	
	G (23°C) (MPa)	Tg (tanδ) (°C)		HB/1.5.6/10	HB/1.5.6/60
Epoxy resin curing using HICTP	1206	135	134.1	305.47	271.65
Epoxy resin curing using IPDA	1070	147	143.6	291.83	268.10

where: A consumption 0.1M HClO_4 of sample (mL), B consumption of 0.1M HClO_4 of blank test (mL), f factor of 0.1M HClO_4 , n sample weight (g).

Reacted epoxy groups was calculated using the formula (3):

$$\text{Reacted epoxy groups (\%)} = \frac{EE/kg1}{EE/kg2} \cdot 100 \quad (3)$$

where $EE \text{ kg}^{-1}$, epoxy equivalent of the cured epoxy resin; $EE \text{ kg}^{-1}$, epoxy equivalent of uncured epoxy resin.

The reaction kinetics of curing of a low molecular epoxy resin with HICTP as a hardener was investigated by DSC. The procedure was as follows: the samples of epoxy resin with hardener were heated to 70°C for different hold periods 10, 20, 30, and 99 min, then cooled to the room temperature. Immediately after that a DSC measurement was carried out in the range 35–180°C. During the measurement the partially cured sample was heated up to 180°C and the rest of curing reaction proceeded.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterisation of Synthesized Phosphazene Derivative

The prepared hexaisophorone diamino-cyclo-triphosphazene was characterized by elemental analysis, the elements C, H, N, P present in the compound were determined using elemental analyzer. The determination of chlorine was made by burning in an oxygen atmosphere to verify the full substitution. Obtained data are listed in Table I. The results of elemental analysis did confirm the theoretical structure of the prepared derivative. Theoretical results for contents of individual elements C, H, N, P, Cl in the product HICTP are consistent with the obtained experimental results as it is obvious from Table I.

Isophorone diamine exists in two different conformations, namely *cis* and *trans*. *Trans* isomerism is thermodynamically preferable and more stable. Thus, the prepared derivative HICTP also exhibits two conformations (*cis* and *trans*), which correspond to the ^{31}P NMR spectrum with two singlets at a chemical shift δ (S) = 20.76 and 20.44 ppm and 18.22 and 17.85 ppm, respectively, as is shown in Figure 2. Isophorone diamine contains amino group on the aliphatic chain and the amino group on the cycloaliphatic ring, the amino groups on the aliphatic chain are more reactive.²⁸ Based on the theoretical assumptions singlet with chemical shift δ (S) = 20.76 and 20.44 ppm can be assigned to a *trans* isomer of IPDA substituent while the singlet with chemical shift δ (S) = 18.22 and 17.85 ppm to a *cis* isomer of IPDA substituent in HICTP.

The synthesized HICTP was also characterized by FT-IR spectroscopy. FT-IR spectrum is shown in the Figure 3. The P–N cycle vibration is located at 1213 and 1190 cm^{-1} , the vibration for the N–H bond correspond to 3273 and 1607 cm^{-1} . Valence

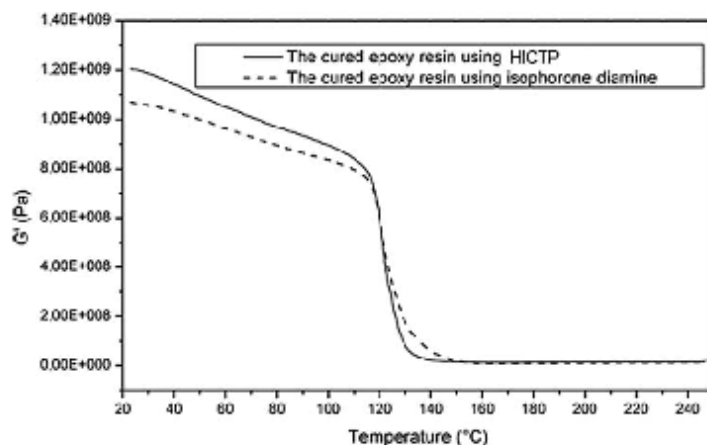


Figure 8. Dependence of the elastic modulus (G) on a temperature of the cured epoxy resins.

vibrations (ν_{as} and ν_s) of C—H_x groups ($x=1-3$) were found between 2849 and 2932 cm^{-1} . Bands of deformation vibrations δ_{as} of C—H_x groups ($x=1-3$) occurred in region 1508 to 1553 cm^{-1} . Vibrations (ν_{as}) at 551 cm^{-1} correspond to P—Cl groups. This band in the spectrum is missing, which confirms the full nucleophilic substitution of HCCIP as it obvious from Figure 3.

The theoretical molecular mass of HICTP is 1150.66 g mol^{-1} . Practically identical value was found using mass spectrometry analysis, as it is demonstrated in Figure 4. Results of mass spectrometry 1150.5 g mol^{-1} correspond to fully substituted derivative and confirm the successfulness of the synthesis.

Characterization of Epoxy Resin Curing with HICTP

The reaction kinetics of curing of a low molecular epoxy resin with HICTP as a hardener was investigated. The record of kinetics of CHS-EPOXY E520 curing is shown in Figure 5.

Results of enthalpy measurements indicated that with the increasing curing time at 70°C, the values of enthalpy decreased, accordingly with the extent of epoxy resin curing reaction. Calculated conversions were summarized in Table II and Figure 6. After a period of 4 h at 70°C the crosslinking reaction was completed.

Characterization of Epoxy Resin Cured with HICTP and Epoxy Resin Cured with IPDA

The portion of reacted epoxy groups in the epoxy resin cured with HICTP was 93.7%. In comparison to this experiment, the same reaction was carried out with IPDA, a commonly used amine hardener. In this case, 95.1% of epoxy groups reacted with IPDA.

The epoxy resin cured with HICTP and the epoxy resin cured with IPDA were characterized using ATR-FT-IR spectroscopy with a diamond crystal. For assessing the reaction between epoxy groups and active hydrogens of the hardener, the changes in vibration at 910 cm^{-1} corresponding to epoxy groups were

used.²⁹ The disappearing of bands at 910 cm^{-1} after curing can be observed in Figure 7. This confirmed practically total consumption of epoxy groups during curing with both hardeners.

Some properties of the epoxy resin cured with HICTP and IPDA hardeners were compared. Dynamic mechanical analysis was performed according to DIN EN ISO 6721-7. The elastic modulus of the epoxy resin was $G = 1207$ MPa if cured with HICTP and the resin cured with isophorone diamine exhibited the elastic modulus value of $G = 1070$ MPa. These values were measured at 23°C and they are together with glass transition temperatures of cured resins shown in Table III. The dependence of elastic modulus of the cured epoxy resins on temperature is shown in Figure 8. The higher value of G for the epoxy resin cured with HICTP indicates that the use of the product HICTP as a curing agent should increase the hardness of the material in comparison with IPDA cured one. This was confirmed by measuring of Brinell hardness of cured samples. Brinell hardness test of the epoxy resin cured with HICTP showed higher values of hardness (HB/15.6/10 = 305.47 and HB/15.6/60 = 271.65) than the epoxy resin cured with IPDA (HB/15.6/10 = 291.83 and HB/15.6/60 = 268.1) as it is shown in Table III.

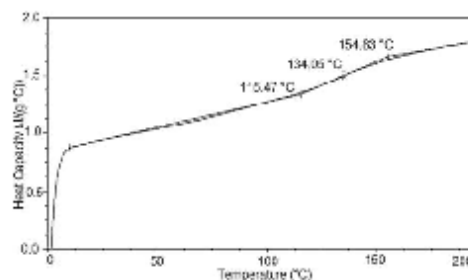


Figure 9. DSC of CHS-EPOXY E520 epoxy resin cured with HICTP.

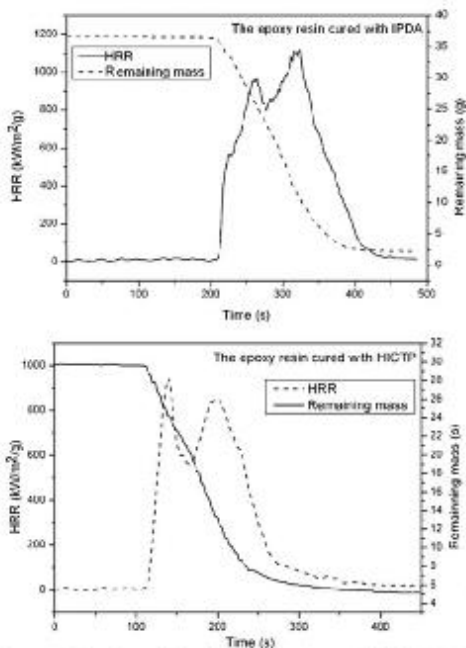


Figure 10. Comparison of the burning of epoxy cured with IPDA and epoxy resin cured with HICTP in dual cone calorimeter—HRR and remaining mass with time.

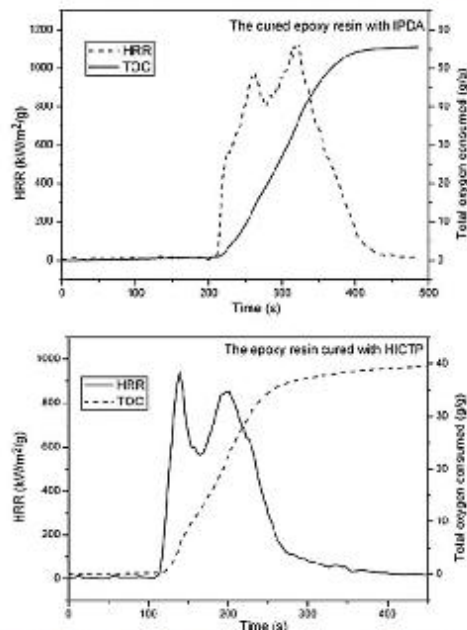


Figure 11. Comparison of the burning of epoxy cured with IPDA and epoxy resin cured with HICTP in dual cone calorimeter—HRR and total oxygen consumed with time.

F9

The glass transition temperatures were also determined by differential scanning calorimetry. It can be observed from Figure 9 that the glass transition temperature of the epoxy resin cured with HICTP was 134.1°C, while the glass transition temperature of the epoxy resin cured with IPDA was 143.6°C. The lower T_g value of the epoxy resin cured with HICTP in comparison with IPDA cured one is probably associated with the structure of HICTP as a result of steric shielding during the curing process. Secondary amine groups of HICTP in comparison with primary amine groups were screened by phosphazene cycles, thus, during curing of the epoxy resin reacted slower and possibly not completely, causing a lower network density. The both found values were about 15°C higher than values commonly obtained with aliphatic amines as dipropylenetriamine, ethylenediamine or triethylenetetramine having T_g in the range of 110–120°C.²⁰

The DSC results of T_g values were comparable with those obtained from DMA (using DMA for the epoxy resin cured

with HICTP T_g —135 vs. 134.1°C using DSC; using DMA for the epoxy resin cured with IPDA T_g —147 vs. 143.6°C using DSC) as it is summarized in Table III.

The thermogravimetric analysis was used to characterize a thermal stability of cured samples. It is shown in Figure 10 that the material cured with HICTP began to decompose at about 320°C while at 480°C the decomposition reached 70.3%. Measurements of the epoxy resin cured with IPDA were performed at the same conditions. The material began to decompose at about 359°C while at 480°C the decomposition reached 75.3%. It is obvious from Table IV that, despite of initial decomposition at lower temperature, HICTP increases the thermal resistance at higher temperatures. That means, that the material cured with HICTP produced a lower amount of gaseous flammable products of degradation.

The cured epoxy resins were tested on burning using a dual cone calorimeter. The results in Figures 11 and 12 and in

F10

T4

F11

Table IV. The Results of TG Analysis

Sample	Tonset (°C)	T_{max} (°C)	Decomposition of material at 480°C (%)
Epoxy resin curing using HICTP	324.6	351.2	70.3%
Epoxy resin curing using IPDA	359.6	386.1	75.3%



Table V. Results for Testing the Cured Epoxy Resins against Burning

Evaluated parameters	Epoxy resin cured with HICTP	Epoxy resin cured with IPDA
Initial mass (g)	29.4 g	36.6 g
Mean HRR ($\text{kW m}^{-2} \text{g}^{-1}$)	9.7	13.3
Mean EHC (MJ kg^{-1})	25.9	25.8
Total heat release ($\text{MJ m}^{-2} \text{g}^{-1}$)	3.4	3.8
Total oxygen consumed (g g^{-1})	0.63	0.74
Total smoke release ($\text{m}^{-2} \text{m}^{-2} \text{g}^{-1}$)	98.6	116.1
Carbon residue at flame extinction (%)	17.0	6.2
MARHE	348	344

where HRR, heat release rate, EHC, effective heat of combustion, MARHE, maximum rate of average heat emission.

Table V indicate that epoxide cured with HICTP ignites easier than that cured with IPDA. This may be connected with the shift of nonisothermal thermogravimetric run to lower temperature. On the other hand epoxy resin cured with the prepared derivative HICTP exhibits lower values of total heat release, amount of smoke released and oxygen consumed, which may cause a slower flame spread. Lower total smoke released during burning of sample cured with HICTP may be due to more efficient oxidation of carbon particles in the flame in the presence of the phosphorous compound present regardless that the amount of carbon residue is significantly higher in the case of the epoxy resin cured with HICTP. It is assumed that the phosphorus atom reacted in the gas phase, where the main role was played by PO radical. This effect was confirmed by decreased heat release due to a reduced heat release rate (HRR)/mass loss rate value during burning.³¹ The other parameter obtained from dual cone calorimeter measurements was the flammability expressed by MARHE (Maximum Rate of Average Heat Emission). The obtained values of MARHE parameters of samples cured by HICTP as well as by IPDA were similar.

CONCLUSIONS

The derivative of hexachloro-cydo-triphosphazene was prepared by nucleophilic substitution with isophorone diamine using the one-step synthesis. HICTP synthesis was carried out repeatedly with reproducibility better than 98%. The structure of HICTP was verified using elemental analysis, ³¹P NMR, mass spectrometry, and FT-IR spectroscopy. The prepared derivative was effective as a hardener for the commercially available epoxy resin CHS-EPOXY E520. The glass transition temperature of the epoxy resin cured with HICTP was 134.1°C. The results of G' for the cured epoxy resin has shown that the use of HICTP as a curing agent should increase the hardness of the material in comparison with IPDA cured one. This was confirmed by measuring of Brinell hardness of cured samples. The cured epoxy resins were tested during burning. The results have proved that the

epoxy resin cured with phosphorus containing HICTP exhibits lower total heat release, lower total smoke release as well as lower total smoke production compared to the epoxy resin cured with IPDA. The results of testing during burning of the epoxy resin cured with HICTP proved that the fire should spread more slowly and a lesser production of smoke should be advantageous to the environment pollution.

REFERENCES

- Gerhardt, C. *Ann. Chim. Phys.* **1846**, *18*, 188.
- Gerhardt, C. *C. R. Acad. Sci.* **1846**, *22*, 858.
- Laurent, A. *C. R. Acad. Sci.* **1850**, *32*, 356.
- Kilić, A. *J. Qafqaz Univ.* **2000**, *3*, 133.
- Allcock, H. R. *Chemistry and Applications of Polyphosphazenes*; Wiley-Interscience: Hoboken, **2003**, p 725.
- Gladstone, J. H.; Holmes, J. D. *J. Chem. Soc.* **1864**, *17*, 225.
- Gladstone, J. H.; Holmes, J. D. *Ann. Chim. Phys.* **1864**, *3*, 465.
- Gladstone, J. H.; Holmes, J. D. *Bull. Soc. Chim. France* **1865**, *3*, 113.
- Krishnamurthy, S. S.; Sau, A. C.; Woods, M. In: *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*; Academic Press: New York, **1978**, p 41.
- Allen, C. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 119.
- Levchik, G. F.; Grigoriev, Y. V.; Balabanovich, A. I.; Levchik, S. V. *Polym. Int.* **2000**, *49*, 1095.
- Gu, J. W.; Zhang, G. C.; Dong, S. L.; Zhang, Q. Y.; Kong, J. *Surf. Coat. Technol.* **2007**, *201*, 7835.
- May, C. *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*; Vol. 2, CRC Press, Boca Raton, **1987**, p 1288.
- Gu, X.; Wei, H.; Huang, X.; Tang, X. *J. Macromol. Sci. A: Pure Appl. Chem.* **2010**, *47*, 828.
- Yamamoto, T.; Takahashi, K.; Kon, Y.; Harakawa, K. *Kobunshi Ronbunshu* **1988**, *45*, 851.
- Sun, J.; Wang, X.; Wu, D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 4047.
- You, G.; Cheng, Z.; Hao, P.; He, H. *Chin. J. Appl. Chem.* **2014**, *31*, 993.
- He, Y.; Su, S. *PCT Int. Appl.* **2014**, WO 2014089934 A1 20140619.
- He, Y.; Su, S. Flame retardant resin composition without halogen and its application, Faming Zhuanli Shenqing, **2013**, CN 103013046 A 20130403. AQ1
- Ru, J.; Liu, S.; Wu, H. Flame retardant adhesive with low halogen content, and flexible copper clad laminate therewith, Faming Zhuanli Shenqing, **2010**, CN 101892027 A 20101124. AQ1
- Lee, C. Y.; Chiu, Y. S. Process for preparing a mixture of amino-containing phosphazenes from chlorophosphazenes, n-propanol and ammonia by a water-free process, **2001**, US 6265599 B1 20010724. AQ1
- Yoon, H. *J. Korean Fiber Soc.* **1999**, *36*, 752.
- Yoon, H. S.; Choi, K. S.; Takahashi, K. *Han'guk Somyu Korghakhoechi* **1996**, *33*, 610.



24. Gouri, M.; El, B.; El, A.; Hegazi, S. E.; Ziraqui, R.; Rafik, M.; Harfi, A. *El J. Mater. Environ. Sci.* **2011**, *2*, 319.
25. Jay, R. R. *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 667.
26. Francis, H. J., Jr.; Liteanu, C.; Růžicka, J. *Talanta* **1971**, *18*, i (doi:10.1016/0039-9140(71)80164-9)
27. Datasheets from suppliers, downloaded on March 21, 2015 from <http://www.spolchemie.cz>
28. Dodiuk, H.; Goodman, S. H. *Handbook of Thermoset Plastics*; William Andrew, **2013**, p 800.
29. González, M. G.; Baselga, J.; Cabanelas, J. C. *INTECH Open Access Publisher* **2012**.
30. Nikolic, G.; Zlatkovic, S.; Cakic, M.; Cacic, S. *Sensors* **2010**, *10*, 684.
31. Schartel, S. *Materials* **2010**, *3*, 4710.
- AQ2
- AQ2

WILEY
Author Proof



Preparation and Characterization of Cured Epoxy Resin with Hexachloro-Cyclo-Triphosphazene

Lucie Zarybnicka^a, Radka Bacovska^b, Vladimir Spacek^c, Jozef Rychly^d, Miroslav Vecera^a, and Milan Alberti^{b*}

^aInstitute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice, Czech Republic; ^bDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Brno, Czech Republic; ^cDepartment of Synthesis and Characterization of Polymers, Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovak Republic; ^dPolymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovak Republic; ^eDepartment of Physical Electronics, Faculty of Science, Masaryk University, Brno, Czech Republic

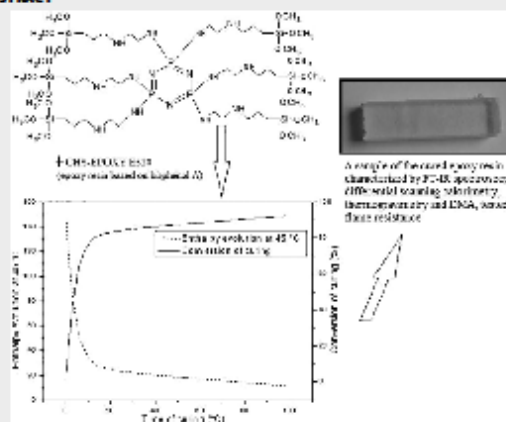
ABSTRACT

Epoxy resins can exhibit some excellent properties. The basic principle of curing epoxy resins with a curing agent containing multiple amino groups is the crosslinking reaction between active hydrogen atoms from the curing agent and the oxirane groups in the epoxy resin structure. This study deals with the synthesis of derivative of hexachloro-cyclo-triphosphazene (HCCTP) using curing of epoxy resins. The study of our interest is nucleophilic substitution of HCCTP using *N*-(3-(trimethoxysilyl)propyl)ethylenediamine. The prepared derivative offers two potential advantages over conventional curing systems, namely improving properties during burning.

KEYWORDS

Curing agent; epoxy resin; fire retardance; *N*-(3-(trimethoxysilyl)propyl)ethylenediamine; phosphazene derivative

GRAPHICAL ABSTRACT



Introduction

The most important cyclic halogenophosphazene is hexachloro-cyclo-triphosphazene (HCCTP) in Figure 1, which was first synthesized in 1834 by J. Von Liebig, who carried out the reaction between phosphorus pentachloride and ammonia. This work was followed by the Stokes and Schlenck with Romeo research in the 20th century^{1,2}. The most important reaction of HCCTP includes nucleophilic substitution by

various amines, alcohols, thiols, and alcoholates³. Both primary amines (ammonia⁴, *n*-propylamine, *n*-butylamine, *n*-pentylamine, *n*-hexylamine⁵) as well as the secondary amines (dimethylamine^{5–7}) were used for the nucleophilic substitution.

Hexachloro-cyclo-triphosphazene finds application in medicine, agriculture or used as an additive to plastics (with the effect of flame retardant). The derivatives of cyclic halogenofosphazene containing free active hydrogen atoms can be used, e.g., for curing

CONTACT Lucie Zarybnicka lzarybnicka@email.cz Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, Pardubice 532 10, Czech Republic.
© 2017 Taylor & Francis

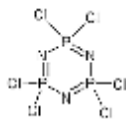


Figure 1. Structure of hexachloro-cyclo-triphosphazene.

epoxy resins. The cured epoxy resins containing PN groups exhibit lower initial decomposition temperature of the epoxy resins in a comparison with epoxy resin without the content of PN groups^[8,9].

Hexakis(4-hydroxyphenoxy)-cyclo-triphosphazene was prepared by nucleophilic substitution, later it was cured using 4,4'-diaminodiphenylmethane (DDM), dicyandiamide (DICY), novolac, and pyromellitic dianhydride (PMDA). The cured systems showed good results during burning (V-1 rating)^[10], because of this good results, the application of phosphazene into epoxy resins starts to be actual topic in the plastic industry^[11–13].

This theory follows also the aim of this work, which is the preparation of HCCTP derivative with the subsequent use as a curing agent for epoxy resins. The prepared derivative contains Si atoms and PN, which counteract burning. This system should have better thermal properties and behavior during combustion. Testing of the cured epoxy resin during burning was performed using dual cone calorimeter, which enables more extensive monitoring of parameters in comparison with testing using oxygen index that has been used in many publications.

Experimental part

Materials

All syntheses were performed under anhydrous conditions in an inert argon atmosphere using Schlenk flasks. Triethylamine (TEA) (Penta Chemicals, Czech Republic), acetonitrile (ACN) (Penta Chemicals, Czech Republic), N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine (Sigma-Aldrich), HCCTP (Sigma-Aldrich) were used for the nucleophilic substitution. Chemicals (triethylamine, acetonitrile, N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine) were kept in an anhydrous atmosphere with activated molecular sieves. Epoxy resin labeled CHS-EPOXY 520 (EE/kg = 5.266) was supplied by Spolchemie, Ústí, nad Labem, Czech Republic.

Used analytical techniques

The product of synthesis was analyzed by elemental analysis, ³¹P NMR, FTIR spectroscopy, and thermogravimetry. The cured epoxy resin was characterized by

FTIR spectroscopy, determination of reacted epoxide groups, by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry.

The elemental analysis was performed on a FLASH organic 2000 elemental analyzer (ThermoFisher Scientific), which can detect carbon, hydrogen, nitrogen, and sulfur. Determination of chlorine was performed by burning in oxygen atmosphere, followed by the titration with sulfuric acid to Tashiro (mixed indicator: methyl red + methylene blue) hydroxy mercuric cyanide. The method was first tested using standard (*o*-chlorobenzoic acid containing chlorine 21.915%).

³¹P NMR spectra (δ , ppm; J, Hz) were recorded using a BRUKE AVANCE DRX 300 instrument at the frequency of ³¹P: 202.46 MHz and 85% H₃PO₄ (as the external standard). The spectra were measured in the coaxial NMR cuvette system. The samples were sealed in Simax tubes (diameter 4 mm), inserted in NMR cuvettes (diameter 5 mm), filled with D₂O (external lock).

The FTIR spectroscopy was performed using Nicolet IS50. The FTIR spectrometer with integrated diamond ATR FT Raman module. ATR fully reflective optics has a broadband DLATGS detector to measure in the area 5,000–100 cm⁻¹. The spectral resolution of the device is 0.09 cm⁻¹.

Differential scanning calorimetry analysis was performed according to ISO 11357-2 using a Perkin-Elmer DSC with Universal Analysis 2000 QSeries control and evaluation software. Measurements were performed in nitrogen atmosphere at a heating rate of 20°C/min. The sample weight ranged from 1 to 5 mg.

Thermogravimetry was performed using Sartorius balance BP210E S. It was measured in a quartz ampoule in the temperature range of 25°–950°C at a heating rate of 5°C/min.

Burning tests of samples in the dimensions 7 × 7 × 5 cm were performed using dual cone calorimeter that was designed on the basis of calorimeter in Fire Testing Technology Ltd., England. The sample was placed into the sample holder suitable for testing of thermally thin materials. The center of the samples was situated 6 cm from the lowest part of the cone heater. The heat release rate (HRR) was calibrated by burning methane. The cone radiant 25 kWm⁻² corresponds to a cone temperature 680°C. It was set on the bases on the calibration diagram for a distance between the sample and cone edge about 6 cm.

Synthesis of phosphazene derivative

The derivative of HCCTP was prepared by the following reaction, Figure 2. HCCTP in the amount about 1.705 g and 40 mL of acetonitrile were filed into the Schlenk

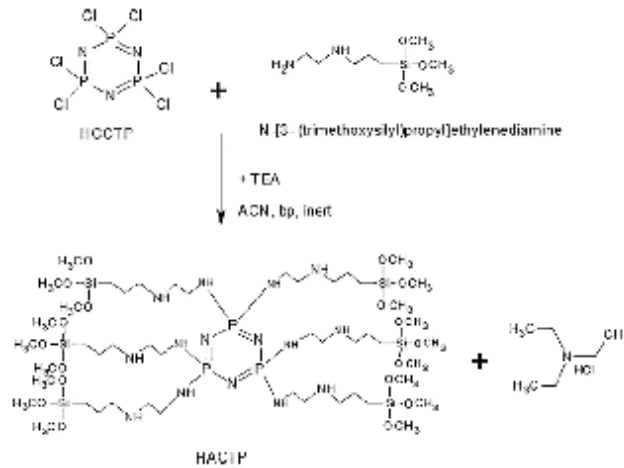


Figure 2. Scheme for the synthesis derivative HACTP.

flask under inert atmosphere. Acetonitrile was used as suitable solvent for the reaction. Triethylamine (2.977 mL) and *N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine (6.45 g) dissolved in ACN were slowly added drop wise into the stirring reaction mixture of HCCTP in ACN. The reaction was performed at the room temperature and it was terminated after 2 days. The salt, the resulting byproduct, was removed from the reaction mixture by filtration, and the solid product was washed thrice by acetonitrile. The product was isolated by subsequent vacuum distillation. The suitable reaction time was determined on the base of results from the thin-layer chromatography, where the signal of HACTP, as the product, was observed. The final product HACTP was characterized by ^{31}P NMR, elemental analysis, thermogravimetric analysis, FTIR spectroscopy, and refractive index.

Curing of epoxy resin

Using the prepared derivative HACTP for curing of commercially available epoxy resin, CHS-EPOXY E520 with an epoxy equivalent of $EE/kg = 5.266$ and an average molecular weight below 700 g/mol was used. CHS-EPOXY E520 is a liquid epoxy resin with the basis of bisphenol A and relatively low molecular weight. The epoxy resin is used in potting processes and encapsulation of electronics and electrical components and e.g., in the construction^[14].

Curing of epoxy resin was conducted as follows. The prepared derivative having the value of hydrogen equivalent $Hekv = 121.92$ g/mol, and the epoxy resin was mixed with 1% excess of the prepared derivative

relative to the epoxy equivalent (1.1 in the formula). The amount of curing agent was calculated according to the formula (1):

$$\frac{(\text{g of the curing agent})}{(\text{kg of the epoxy resin})} = EE/kg.Hekv.1.1 \quad (1)$$

The mixture was stirred for 3 min, later centrifuged for 3 min to remove air bubbles from the sample. First, the mixture was cured at room temperature for 4 h followed by curing at 45°C for additional 4 h. Curing reaction of active hydrogen atoms of the prepared derivative with the epoxy groups of epoxy resin is shown in Figure 3.

The samples of the cured epoxy resin were further characterized by FTIR spectroscopy, DSC, thermogravimetry, and dynamic mechanical analysis, also the flame resistance was determined. Few of the reacted epoxy groups in the cured epoxy resin backbone was determined by titration. The determination of the epoxy groups was done as follows: 0.5 g sample of the cured epoxy resin in the form of sawdust was put into the Erlenmeyer flask and 50 mL of chloroform was added, the resulting mixture was placed in a shaker for 20 min, and the epoxy groups extracted to the solvent were determined by titration with HClO_4 , according to Jay^[15].

The reaction kinetics of curing of a low-molecular epoxy resin with derivative as a curing agent was investigated. The curing reaction at 45°C was monitored by DSC. The procedure was as follows: the samples of epoxy resin with curing agent were heated at 45°C for different periods 5, 20, 30, and 99 min and then cooled to the room temperature, immediately after that a DSC measurement was carried out in the range 35–180°C. During the

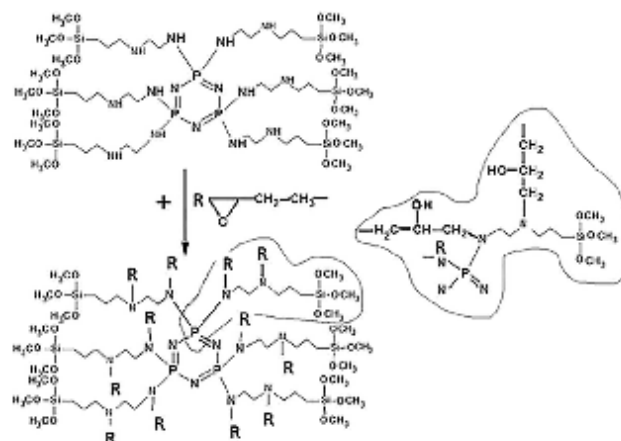


Figure 3. Scheme of curing epoxy resins using the prepared HACTP.

measurement, the partially cured sample was heated up to 180°C and the rest of curing reaction was proceeded.

Result and discussion

Characterization of the prepared derivative HACTP

The prepared derivative HACTP was characterized by elemental analysis, where the elements C, H, N, P present in the compound were confirmed. The content of oxygen and silicon was calculated. The determination of the presence of no chlorine atoms was performed by burning in an oxygen atmosphere to verify the full substitution. Obtained data are listed in Table 1. The results of elemental analysis confirmed the theoretical structure of the prepared derivative. Theoretical results for contents of each individual elements C, H, N, P, Cl presented in the product are consistent with the obtained experimental results as it is obvious from Table 1.

The synthesized product HACTP was also characterized by FTIR spectroscopy. FTIR spectrum is shown in the Figure 4. The P-N cycle vibration is located at 1213 and 1190 cm^{-1} , the vibration for the N-H bond corresponds to 3273 and 1607 cm^{-1} . Valence vibrations

Table 1. The results of elemental analysis.

Element	Experiment (%)	Theory (%)
C	39.11 ± 0.01	39.41
H	8.45 ± 0.01	8.68
N	14.13 ± 0.01	14.36
O	19.58 ± 0.01	19.68
P	6.31 ± 0.01	6.35
Si	11.21 ± 0.02	11.52
Cl	0	0

(ν_{as} and ν_{s}) of C-H_x groups (x=1-3) were found between 2849 and 2932 cm^{-1} . Bands of deformation vibrations δ_{as} of C-H_x groups (x=1-3) occurred in region from 1508 to 1553 cm^{-1} . Vibration (ν_{as}) at 551 cm^{-1} corresponds to P-Cl groups. This band is missing in the spectrum, which confirms the full nucleophilic substitution of derivative.

The structure of product HACTP was confirmed by ^{31}P NMR spectra (Figure 5). HCCTP was characterized by singlet with the chemical shift $\delta(\text{S}) = 20.410$ ppm. HACTP was characterized by singlet with the chemical shift $\delta(\text{S}) = 30.48$ ppm in the ^{31}P NMR. The singlet peak corresponds to the full substitution of phosphazene.

Thermal stability of the prepared derivative was characterized by thermogravimetric analysis. It is seen from Figure 6 that the prepared derivative is very thermally stable. The first weight loss can be observed

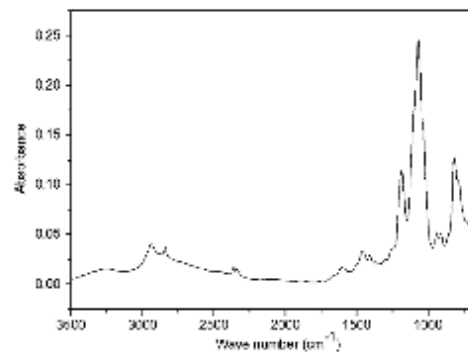


Figure 4. FTIR spectrum of derivative HACTP.

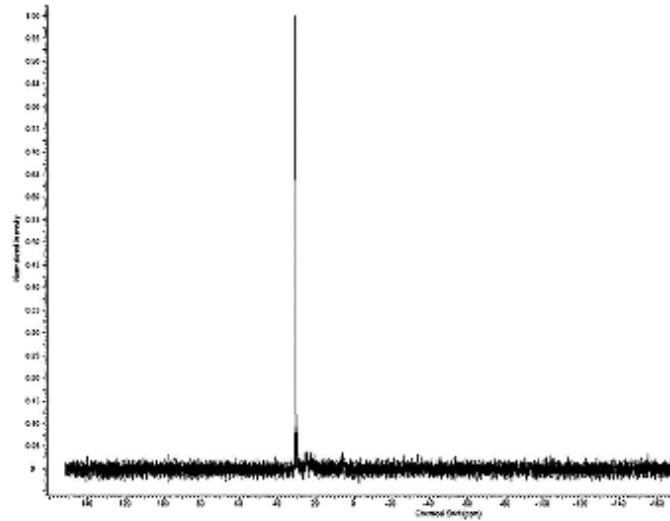


Figure 5. ^{31}P NMR of derivative HACTP.

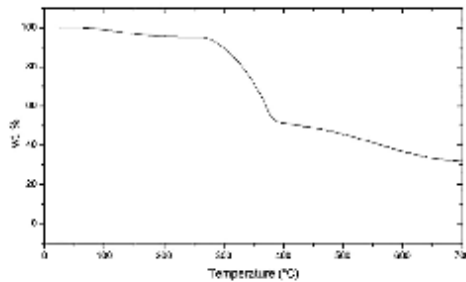


Figure 6. TGA of the prepared derivative HACTP.

up to 300°C. 51% degradation of the prepared derivative can be seen in about 400°C. Due to the thermal stability, the prepared derivative can be successfully used as a curing agent of epoxy resins.

The characterization of epoxy resin curing with derivative

The reaction kinetics of curing of a low-molecular epoxy resin with derivative as a curing agent was investigated. The curing reaction at 45°C was monitored by DSC. During the measurement, the partially cured sample was heated up to 180°C and the rest of curing reaction proceeded. This was followed by the amount of released enthalpy as it is shown in Figure 7 and Table 2.

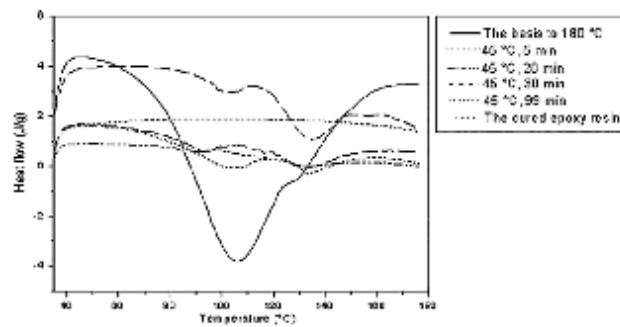
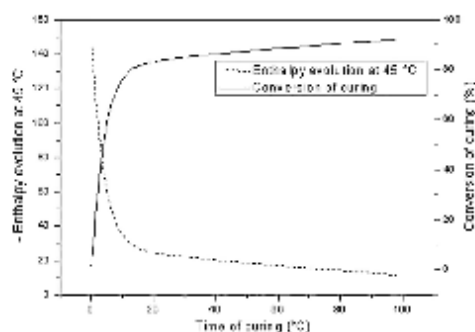


Figure 7. Differential scanning calorimetry—the record of kinetics of curing QHS-EPOXY E520 epoxy resin.

Table 2. The value of enthalpy in monitoring the curing kinetics for epoxy resin CHS-EPOXY E520.

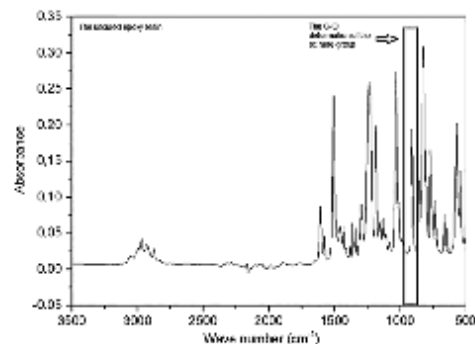
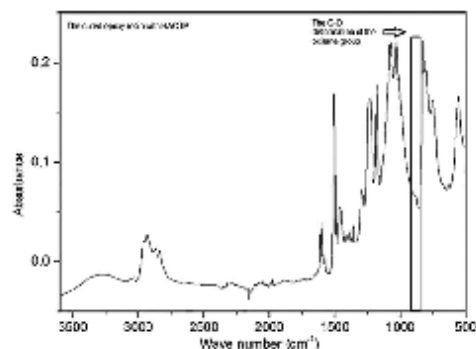
Temperature program	Enthalpy evolution at 45°C (J/g)	Conversion of curing (%)
The basis to 180°C—the uncured epoxy resin	-147.0	0
45°C, 5 min	-30.6	79.18
45°C, 20 min	-24.5	83.33
45°C, 30 min	-21.5	85.44
45°C, 99 min	-11.2	92.38

**Figure 8.** Graphic illustration of the conversion of curing and enthalpy evolution at 45°C with time.

Results of enthalpy measurements indicated that with the increasing curing time at 45°C, the values of enthalpy decreased, accordingly with the extent of epoxy resin curing reaction. Calculated conversions are summarized in Table 2 and Figures 7, 8. The crosslinking reaction was completed after a period of 4 h at 45°C.

The characterization of epoxy resin cured with derivative HACTP

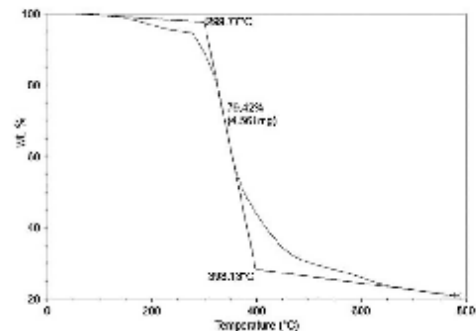
In the cured epoxy resin, the number of reacted epoxy groups has been determined as 93.75%.

**Figure 9.** FTIR spectrum for the uncured epoxy resin.**Figure 10.** FTIR spectrum for the cured epoxy resin with HACTP.

The epoxy resin cured with derivative HACTP was characterized using ATR-FTIR spectroscopy. For assessing the reaction between epoxy groups and active hydrogens from the curing agent, the presence of vibration at 910 cm^{-1} in ATR-FTIR spectra was used^[36]. The uncured CHS-EPOXY 520 epoxy resin was also tested using ATR-FTIR analysis, where no vibration at the aforementioned bands was observed. The disappearing of peaks for the epoxy groups at wave lengths of 910 cm^{-1} can be observed in Figure 9 and 10.

To determine the thermal behavior of the cured epoxy resin, sample was performed thermogravimetric analysis. From Figure 11, it can be determined the beginning of decomposition of the material of about 300°C. The results of 80% degradation were observed by 800°C.

The sample of cured epoxy resin with HACTP was characterized by DSC, where the glass transition temperature was determined. Figure 12 shows that the cured epoxy had a glass transition temperature of

**Figure 11.** TG analysis for the cured CHS-EPOXY E520 with product HACTP.

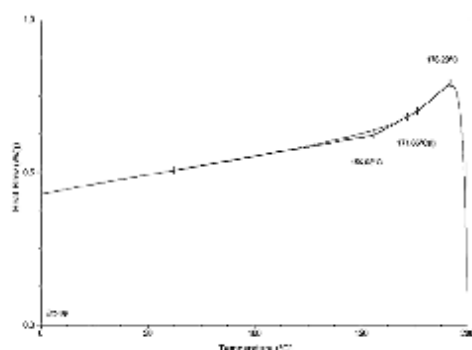


Figure 12. Differential scanning calorimetry of the cured epoxy resin with HACTP.

Table 3. Results for testing the cured epoxy resin with HACTP against burning.

Evaluated parameters	The cured epoxy resin with HACTP
Mean HRR (kW/m^2)	366.0
Total heat release (MJ/m^2)	112.7
Total oxygen consumed (g)	45.0
Total smoke release (m^3/m^2)	3,154.4
Total smoke production (m^3)	20.2
MARHE (kW/m^2)	482.6

Note: HRR, heat release rate; MARHE, maximum rate of average heat emission.

162.7°C. Secondary amine groups containing in HACTP in comparison with primary amine groups were screened by aliphatic cycles, thus, during curing of the epoxy resin reacted slower and possibly not completely, causing a lower network density. The both found values were about 45°C higher than values commonly obtained with aliphatic amines as dipropylentriamine, ethylenediamine, or triethylenetetramine having Tg in the range of 110°–120°C^[17].

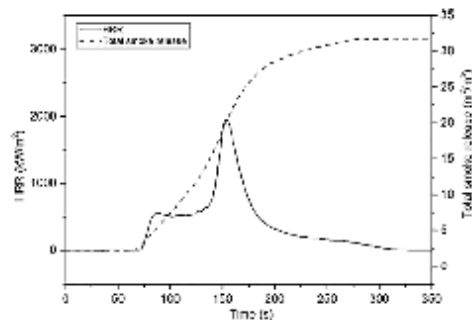


Figure 13. Comparison of the burning of epoxy cured with HACTP in cone calorimeter—HRR and remaining total smoke release with time.

The value of HRR, total heat release, total consumed oxygen, total smoke release, smoke production, and total maximum average rate of heat emission were determined for cured epoxy resin using a conical calorimeter. The value of HRR was determined as 366.0 kW/m^2 , total heat release value was 112.7 MJ/m^2 , total smoke release value was 3154.4 m^3/m^2 . The results are in Table 3. Figure 13 monitored the dependence of HRR and dependence of total smoke release on time.

Conclusion

Using the one-step synthesis, the derivative of HCCTP with N-[3-(trimethoxysilyl)propyl] ethylenediamine were prepared. The prepared derivative was tested as a curing agent for the commercially available epoxy resin CHS-EPOXY E520. The cured epoxy resin was characterized by FTIR spectroscopy, by determining of the reacted epoxy groups, by thermogravimetry and by DSC, which was used for determination of the glass transition temperature ($T_g = 162.7^\circ\text{C}$). The cured epoxy resin was tested during burning. The results of burning tests of epoxy resin cured with HACTP proved that fire spreads more slowly, that there was a lower production of smoke, which should be advantageous for the environment.

References

- [1] Kiliç, A. The reactions of hexachlorocyclotriphosphazatriene. *J. Qafqaz Univ.* **2000**, *3*, 133–139.
- [2] Alcock, H. *Chemistry and Applications of Polyphosphazenes*, Wiley-Interscience: Hoboken, 2003.
- [3] Gleria, M.; Jaeger, R.D. *Phosphazenes: A Worldwide Insight*, Nova Publishers, 2004; p. 1047.
- [4] de Ficquelmont, A.M. *Ann. Chim. (Paris)* **1939**, *12*, 169.
- [5] Ray, S.K.; Shaw, R.A. *J. Chem. Soc. London* **1961**, 872.
- [6] Moeller, T.; Lanoux, S. Some mono-n-alkyl-amino derivatives of Hexachlorotriphosphonitrile. *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1061.
- [7] Desai, V.B.; Shaw, R.A.; Smith, B.C. Phosphorus-nitrogen compounds. Part XXXI. Reactions of hexachlorocyclotriphosphazatriene with aniline. *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2023.
- [8] Wu, C.S.; Liu, Y.L.; Chiu, Y.C.; Chiu, Y.S. Thermal stability of epoxy resins containing flame retardant components: an evaluation with thermogravimetric analysis. *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, *78*, 41.
- [9] Gao, F.; Tong, L.F.; Fang, Z.P. Effect of a novel phosphorus-nitrogen containing intumescent flame retardant on the fire retardancy and the thermal behaviour of poly(butylene terephthalate). *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91*, 1295–1299.
- [10] Liu, R.; Wang, X. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel

- nonflammable phosphazene-based epoxy resin. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94*, 617–624.
- [11] Chen-Yang, Y.W.; Lee, H.F.; Yuan, C.Y. A flame-retardant phosphate and cyclotriphosphazene-containing epoxy resin: synthesis and properties. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2000**, *38*, 972–981.
- [12] Kumar, D.; Folhen, G.M.; Parker, J.A. The curing of Epoxy resins with Aminophenoxycyclotriphosphazenes. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1986**, *24*, 2415.
- [13] He, Y.; Su, S. Flame retardant resin composition without halogen and its application. *PCT Int. Appl.* **2014**, WO 2014089934 A1 20140619.
- [14] Datasheets from suppliers, downloaded on March 21, 2015 from www.spolchemie.cz
- [15] Jay, R.R. Direct titration of epoxy compounds and aziridines. *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 667–668.
- [16] González, M.G.; Baselga, J.; Cabanelas, J.C. Applications of FTIR on Epoxy Resins-Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake, INTECH Open Access Publisher, 2012.
- [17] Nikolic, G.; Zlatkovic, S.; Calic, M.; Calic, S. Fast fourier transform IR characterization of epoxy GY systems crosslinked with aliphatic and cycloaliphatic EH polyamine adducts. *Sensors* **2010**, *10*, 684–696.



Self-crosslinking acrylic latexes with copolymerized flame retardant based on halogenophosphazene derivative



Jana Machotova^{a,*}, Lucie Zarybnicka^a, Radka Bacovska^b, Josef Vrstil^c,
Martina Hudakova^d, Jaromir Snuparek^a

^a Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic

^b Department of Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Kamenice 5, 625 00 Brno, Czech Republic

^c SINPO, Ltd., S. K. Neumannova 1316, 532 07 Pardubice, Czech Republic

^d Fire Research Institute, Ministry of Interior of the Slovak Republic, Ražbovácká 11, 83104 Bratislava, Slovakia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 March 2016

Received in revised form 6 June 2016

Accepted 5 September 2016

Available online 13 September 2016

Keywords:

Emulsion polymerisation

Core-shell latex

Diacetone acrylamide

Flame retardant

Phosphazene

Cone calorimeter

ABSTRACT

In this study the synthesis of a novel flame retardant based on halogenophosphazene derivative and its application in waterborne coatings based on self-crosslinking latexes was investigated. Hexaallylamino-cyclo-triphosphazene was synthesized by nucleophilic substitution of hexachloro-cyclo-triphosphazene with allyl amine. Latexes of functionalized core-shell particles bearing in the structure hexaallylamino-cyclo-triphosphazene molecules were prepared by the semi-continuous non-seeded emulsion polymerization of methyl methacrylate, butyl acrylate and methacrylic acid as main monomers. For interfacial crosslinking, diacetone acrylamide was copolymerized into the shell layer of latex particles to provide sites for subsequent reaction with adipic acid dihydrazide. The incorporation hexaallylamino-cyclo-triphosphazene did not affect transparency, flexibility, toughness and adhesive properties of resulting coatings. Moreover, the presence of the novel flame retardant decreased water sensitivity and increased the flame stability of coatings in terms of reduced total heat release, decreased amount of released smoke and drop in maximum average rate of heat emission which indicates a slower flame spread during the material combustion.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Nowadays, the paint and varnish industries as well as consumers appreciate the technologies which reduce or eliminate the application of organic solvents in coating materials. Waterborne acrylic coating compositions belong to the most commonly used pro-ecological paints and varnishes. Latex and water reducible coatings are the two major types in the waterborne acrylic coating approaches, while latex coatings are the dominant type of waterborne technology. The film formation of the conventional latex coating is primarily based on coalescence of thermoplastic polymeric particles to provide mechanical properties and chemical resistance. Coalescence is a result of physical inter-diffusion and entanglement of polymeric molecules, and consequently it is not an adequate substitute for the chemical crosslinking. To improve the performance, crosslinking technology has been incorporated into

latex coatings [1–3]. In addition, one component systems are preferred. This means that the crosslinking reaction must be blocked in the liquid phase [4,5].

Recently, crosslinking via the reaction between carbonyl groups in diacetone acrylamide (DAAM) repeat units and hydrazide groups from adipic acid dihydrazide (ADH) has attracted a tremendous amount of research activity and has been shown to be particularly effective [6–11]. This reaction is favored by the loss of water and the simultaneous decrease in pH arising from the evaporation of ammonia or amines during the film forming process. Since ADH is water soluble and added to the latex after its preparation, the crosslinking reaction occurs predominantly near the particle surfaces, giving rise to interfacial crosslinking between particles during film formation. As the ambient self-crosslinking latexes can get crosslinked rapidly at room temperature and do not need additional crosslinker to be added before use, this kind of latex can be used in a wide range of applications, starting from paints for the building industry [12], through wood paints and varnishes to paints for metal protection and decorative systems [13,14].

* Corresponding author.

E-mail address: jana.machotova@upce.cz (J. Machotova).

For special applications, increased flame stability of utilized coating materials may be appreciated. This requirement can be solved easily by using convenient inorganic pigments and additives in the case of paint formulations, whereas a serious problem may occur in the case of transparent varnishes and top coats. The incorporation of organic phosphorus for clear-coating applications has been referred in the literature [15]. Generally, there are two methods to bring organic phosphorus into polymeric materials: chemical reaction [16–21] and physical blending [22], being limited by the blending compatibility. Huang et al. utilized an aziridine and phosphorus-containing compound to serve both as a curing agent and as a flame retardant [23] for aqueous-based polyurethane resin. The resultant materials exhibited higher thermal stability and better flame-retardation properties than those of the plain polyurethane resin because of the phosphorus-containing crosslinkages formation among polyurethane backbones. Several authors investigated derivatives of halogeno-cyclo-phosphazenes linked into the structure of the film-forming polymers. Hexahalogeno-cyclo-triphosphazenes contain alternating phosphorus and nitrogen atoms in the cycle with two substituents attached to the phosphorus atoms. These compounds exhibit unusual thermal properties, such as flame retarding and self-extinguish ability [24,25]. During the endothermic thermal decomposition of phosphazene-based polymers, phosphate, metaphosphate and polyphosphate compounds are generated and a nonvolatile protective barrier layer on the polymer surface is formed, cutting off the supply of oxygen [26,27].

The most significant halogeno-cyclo-phosphazenes include hexachloro-cyclo-triphosphazene (HCCTP) which was first synthesized by J. von Liebig in 1834. The typical reaction of HCCTP is a nucleophilic substitution. The nucleophile, being able to pass its free electron towards the attacking electrophilic phosphorus atom, belongs usually to the group of amines, alcoholates, alcohols, or thiols. Several derivatives of HCCTP have already been synthesized and used as flame retardants and antioxidants in polymers [28–33]. Nevertheless, the covalent bonding of HCCP derivatives into emulsion polymers and their utilization as flame retardants has not been reported so far to the best of our knowledge.

In the present work, we focused on the synthesis of a novel flame retardant based on HCCTP derivative and its incorporation into self-crosslinking latexes based on DAAM and ADH crosslinking system. The flame retardant was synthesized using nucleophilic substitution of HCCTP with allylamine resulting in hexaallylamino-cyclo-triphosphazene (HACTP). The latexes bearing in the polymeric structure covalently linked molecules of HACTP were further investigated with respect to their potential application as transparent binders with improved flame stability.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Allyl amine and hexachloro-cyclo-triphosphazene (HCCTP) were purchased from Sigma-Aldrich, Czech Republic and were used for the synthesis of the hexaallylamino-cyclo-triphosphazene (HACTP) flame retardant. Self-crosslinking latexes investigated in this research work were synthesized of methyl methacrylate (MMA), butyl acrylate (BA), methacrylic acid (MAA), and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA). All the monomers were purchased from Roehm (Germany). Disponil FES 993 IS (BASF, Czech Republic) was used as a surfactant and ammonium persulfate (Lach-Ner Company, Czech Republic) was utilized as an initiator of the polymerization reaction. Adipic acid dihydrazide (ADH) was utilized as the crosslinker and was purchased from

Sigma-Aldrich, Czech Republic. Tetrahydrofuran (THF, Penta, Czech Republic) was stored under anhydrous conditions using activated molecular sieves. All the chemicals were utilized as received without any further purification.

2.2. Synthesis and characterization of HACTP

The synthesis of HACTP was performed under anhydrous conditions in an inert argon atmosphere using Schlenk containers. The synthesis reaction of the phosphazene derivative is shown in Fig. 1. A Schlenk flask was filled in with 0.0014 mol of HCCTP and 20 mL of THF under an inert atmosphere. 0.0073 mol of allylamine was slowly added dropwise into the stirred reaction mixture at the boiling point of THF. The reaction was terminated after 72 h followed by filtration of resulting salts. Three times washing with THF was followed by vacuum distillation to remove THF from the product. The preparation of HACTP was monitored during the synthesis by means of thin layer chromatography and the identity of the prepared derivative was confirmed also by measuring the melting point. The final product was characterized by ^{31}P (H) NMR, elemental analysis, mass spectrometry (MS) and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy.

^{31}P (H) NMR spectra (δ , ppm; J, Hz) were recorded using a Bruker Advance DRX 300 instrument (Bruker Corp., Germany) at the frequency of ^{31}P : 202.46 MHz and 85% H_3PO_4 (as the external standard). The samples were sealed in Simax tubes (diameter 4 mm), inserted in NMR cuvettes (diameter 5 mm) filled with D_2O (external lock). The spectra were measured in the coaxial NMR cuvette system. The elemental analysis was performed on a FLASH Organic 2000 Elemental Analyzer (Thermo Scientific, USA), which can detect carbon, hydrogen, nitrogen and sulphur. Determination of chlorine was carried out by combustion in oxygen atmosphere followed by titration with sulphuric acid according to Schöniger [34]. The method was tested on *o*-chlorobenzoic acid standard containing chlorine at the concentration 21.915%. FT-IR spectroscopy of the samples was performed on a Nicolet iS50 (Thermo Scientific, USA) with integrated diamond ATR FT-Raman module. The FT-IR spectrometer with an integrated module and ATR fully reflective optics has a broadband DLATGS detector to make measurements in the area 5000–100 cm^{-1} . The spectral resolution of the device is 0.09 cm^{-1} . MS was performed on the instrument MSD Model 5975B (Agilent Technologies, USA) with a probe for direct entry. Mass selective detector operated in electron impact ionization mode with the ionization energy of 70 eV. The samples for the MS analysis were prepared as methanol solution in the concentration of 0.01 wt%.

2.3. Preparation and characterization of self-crosslinking latexes with copolymerized HACTP

Self-crosslinking latexes of core-shell particles containing various levels of HACTP were synthesized by the semi-continuous non-seeded emulsion polymerization comprising a variable content of acrylic monomers (see Table 1). The prepared HACTP was shown to be readily soluble in the utilized acrylic monomers and was incorporated into core, shell and core-shell structure of latex particles, respectively. The core/shell weight ratio of latex particles was 1/1, which means a shell thickness about 10% of the particle diameter. The nature of acrylic monomers forming core and shell phases was chosen to achieve a calculated T_g (using the Fox equation [35]) of approximately 7 °C and 3 °C, respectively. The shell layer included a constant amount of DAAM repeat units to provide ketone carbonyl functionalities for interfacial crosslinking by reaction with ADH added during latex formulation. To improve the colloidal stability of latexes and to ensure the acid catalysis of keto-hydrazide crosslinking reaction, carboxyl functionalities were

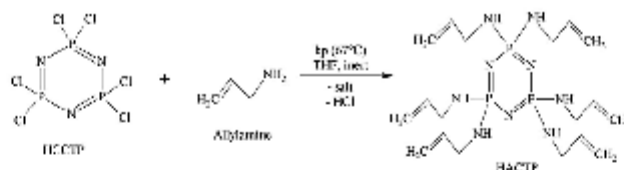


Fig. 1. Schematic representation of the synthesis reaction of hexaallylamino-cyclo-triphosphazene (HACTP).

Table 1

Composition and characteristics of self-crosslinking latexes based on core-shell particles containing HACTP.

Sample	Composition of monomer feeds (wt.%)		Particle size in the water phase (nm)		Viscosity (mPas) ^a	MFFT (°C)
	MMA/BA/MAA/DAAM/HACTP		Core	Core-shell		
C ₀ S ₀	49/49/2/0/0	42/51/2/5/0	126	156	9.2	5.1
C _{0.1} S ₀	48.95/48.95/2/0/0.1	42/51/2/5/0	136	172	8.3	5.6
C _{0.2} S ₀	48.9/48.9/2/0/0.2	42/51/2/5/0	137	165	8.7	5.6
C _{0.4} S ₀	48.8/48.8/2/0/0.4	42/51/2/5/0	140	170	9.0	5.8
C ₀ S _{0.1}	49/49/2/0/0	41.95/50.95/2/5/0.1	128	165	8.8	5.5
C ₀ S _{0.2}	49/49/2/0/0	41.9/50.9/2/5/0.2	136	169	9.1	5.6
C ₀ S _{0.4}	49/49/2/0/0	41.8/50.8/2/5/0.4	123	158	9.3	5.8

^a Value obtained after 6-months storage at room temperature (23 ± 2°).

Table 2

Recipe of emulsion polymerisation.

Reactor charge	
Water (g)	80
Disponil FES 993 IS (g)	0.5
Ammonium persulfate (g)	0.4
Monomer emulsion (core):	
Water	75
Disponil FES 993 IS (g)	7.3
Ammonium persulfate (g)	0.4
Monomers (g)	100
Monomer emulsion (shell):	
Water (g)	75
Disponil FES 993 IS (g)	7.3
Ammonium persulfate (g)	0.4
Monomers (g)	100

introduced into the structure of core and shell layers by copolymerization with a constant amount of MAA into all the prepared copolymers.

The latexes were produced in a 700 mL glass reactor under nitrogen atmosphere at 85 °C. The reactor charge was put into the reactor and heated to the polymerization temperature. Then the monomer emulsion was fed into the stirred reactor at the feeding rate about 2 mL/min in two steps (1. core preparation, 2. shell preparation). After that, during 2 h of hold period the polymerization was completed. The recipe of emulsion polymerization is shown in Table 2. The pH was adjusted to 8.5 with ammonia solution. To produce the self-crosslinking latexes, a 10 wt.% aqueous solution of ADH, in the amount corresponding to the molar ratio ADH:DAAM = 1:2, was added to the latex under agitation. The solids content of final latexes was about 40 wt.%.

The apparent viscosity of final latexes was measured according to CSN ISO 2555 using a Brookfield viscometer, Model DV-1 at 100 rpm at 23 °C. The average particle sizes of structured microgels in the water phase were obtained from dynamic light scattering (DLS) experiments performed using a Coulter N4 Plus instrument (Coulter, Corp., UK). The DLS measurements were conducted at 25 °C. The concentration of the measured polymer dispersion was approximately 0.05 wt.% of solids. The minimum film-forming temperature (MFFT) was measured using the MFFT-60 instrument (Rhpoint Instruments, UK) according to ISO 2115. The MFFT is

defined as the minimum temperature at which a film cast from the polymer dispersion becomes continuous and clear.

For the glass transition temperature (T_g) and gel content measurements, specimen were prepared by pouring the self-crosslinking latexes into a silicone mould. Films were formed by water evaporation at room temperature for a month. T_g values were determined by means of differential scanning calorimetry using a Pyris 1 DSC instrument (Perkin-Elmer, USA). The measurements were carried out at the heating rate of 10 °C min⁻¹ with N₂ atmosphere. The testing temperature range was -80 to 120 °C. The gel content was determined according to CSN EN ISO 6427 using a 24-h extraction with THF in a Soxhlet extractor. Around 1 g of the dried latex sample was put into the thimble. After the extraction, the thimble was dried in an oven at 75 °C for 6 h, cooled in a desiccator overnight, and the gel content was calculated from the initial and final weights, assuming that the gelled material remained in the thimble.

2.4. Characterization of emulsion copolymers from the point of view of HACTP incorporation

Glass transition temperature (T_g) and gel content values of the synthesized emulsion copolymers without ADH addition were determined in the same manner as described above. The presence of the copolymerized HACTP in the emulsion copolymers was investigated using two methods, namely the inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and ³¹P(H) NMR. Before ICP-OES and NMR testing, 24-h THF extraction of dried copolymer samples without ADH addition was performed. Both the high-molar mass polymer material (gel fraction) and the low-molar mass soluble material (sol fraction) were analysed by means of ³¹P(H) NMR, whereas in the case of ICP-OES analysis the copolymer samples without performing THF extraction and their corresponding gel fraction (after THF extraction) were measured and compared. The elemental analysis of phosphorus was carried out with the sequential, radially viewed ICP (Inductively Coupled Plasma) atomic emission spectrometer INTEGRA XL 2 (GBC, Dandenong Australia), equipped with the concentric nebulizer and the glass cyclonic spray chamber (both Glass Expansion, Australia). The analytical line used was 213,618 nm. The operation conditions of the ICP-OES analysis were: the sample flow rate 1.5 mL min⁻¹,

plasma power 1000 W, plasma, auxiliary and nebulizer gas flow rate were 10, 0.6 and 0.65 L min⁻¹, respectively, photomultiplier voltage 600 V, view height 6.5 mm, three replicated reading on-peak 1s, fixed point background correction. For an instrumental calibration, calibration standards containing 10 – 5 – 1 – 0.5–0.1 mg dm⁻³ of P was used. The calibration standards were prepared using a commercially available stock standard solution of P, both containing 1 g dm⁻³ (SCP, Baie D'Urfé, Canada). The limit of detection (the concentration equal to three times standard deviation in the place of background correction) was 50 µg dm⁻³.

In the case of ³¹P(H) NMR, only two representative copolymers, namely C_{0.4}S₀ (containing theoretically 0.4 wt.% of phosphazene derivative in the core structure of latex particles) and C₀S_{0.4} (bearing theoretically 0.4 wt.% of HACTP in the shell structure of latex particles) were investigated. The presence of HACTP in sol fraction was determined using a Bruker Advance DRX 300 instrument (Bruker Corp., Germany) at the frequency of ³¹P: 202.46 MHz and 85% H₃PO₄ (as the external standard), whereas the incorporation of HACTP in the gel fraction was studied by means of ³¹P(H) NMR using a Bruker Advance III(1m) spectrometer (Bruker Corp., Germany) at the frequency of ³¹P: 500 MHz equipped with MAS VTN 500SB BL4 N-P/F-H probe. The samples were filled into 4 mm ZrO₂ rotor with the rotation speed 10 kHz. The hydrogen atoms splitting were not observed because of using zgpg – inverse-gated decoupling program.

2.5. Coating preparation and evaluation

The non-pigmented coating films with a wet thickness of 120 µm were cast on glass and metallic panels by drawing the self-crosslinking latexes using a blade applicator. No coalescing solvents were used. The resulting coating films based on latex particles containing variable amount of HACTP in their core and shell structures, respectively, were evaluated for their gloss, hardness, adhesion, impact resistance, water sensitivity and flame stability. The dry film thickness was determined using a three-point instrument (BYK-Gardner, Germany) in the case of films prepared on glass panel, thickness of specimen on metallic panels was measured by the Sauter TE 1250-0.1 F Digital Coating Gauge (Sauter, Germany). The gloss of coatings was measured by a micro TRI-gloss µ instrument (BYK-Gardner, Germany) using a gloss-measuring geometry 60°. The hardness of test films was measured by the pendulum hardness tester "Perzos" pendulum (BYK-Gardner, Germany) following the CSN EN ISO 1522. The adhesion was determined using the cross-cut tester (Elcometer Instruments, UK) following the CSN ISO 2409 and the impact resistance was evaluated according to CSN EN ISO 6272 using the Elcometer 1615 Variable Impact Tester (Elcometer Instruments, UK). All experiments were carried out at room temperature (23 ± 1 °C).

For evaluating the water sensitivity, specimens were prepared by pouring the self-crosslinking latexes into a silicone mould. Films were air-dried at room temperature (23 °C) for a month. The water sensitivity expressed in terms of water absorption by latex films was measured by immersing samples in distilled water at 23 °C. The water absorption, *A* is given by $A = 100(w_t - w_0)/w_0$, where *w*₀ is the sample weight before immersion and *w*_{*t*} is the sample weight after immersion in water during given time. The swollen films were carefully removed from water, and water from the film surface was removed by touching the polymer with a filter paper. For each sample, three specimens of the approximate dimensions 20 × 20 × 0.75 mm³ were tested and averaged values of the results were collected as a function of time.

For testing the flame stability using the dual cone calorimeter (Fire Testing Technology, UK), specimens of the approximate dimensions 80 × 50 × 4 mm³ were prepared by pouring the self-crosslinking latexes into a silicone mould. Films were air-dried at

Table 3
Results of elemental analysis of HACTP.

Element	Theory (%)	Experiment (%)
C	45.86	45.18 ± 0.03
H	7.70	7.67 ± 0.02
N	26.74	25.15 ± 0.03
P	19.71	19.82 ± 0.02
Cl	–	–

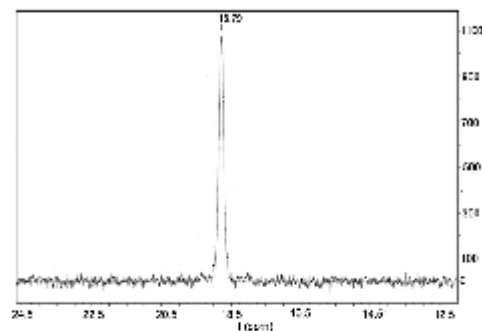


Fig. 2. ³¹P(H) NMR spectrum for the synthesized HACTP.

room temperature (23 °C) for 30 days. The measurements were performed in a sample holder suitable for testing of thermally thin materials. The centre of a measured sample was situated 6 cm from the lowest part of the cone heater. The heat release rate was calibrated by burning methane. The cone radiancy 25 kW m⁻² corresponds to a cone temperature 680 °C. It was set from the calibration diagram for a distance of the sample from the cone edge 6 cm [36]. For each sample, three specimens were tested and averaged values of the results were collected.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of synthesized HACTP

The prepared hexaallylamino-cyclo-triphosphazene was characterized by means of elemental analysis; the elements C, H, N present in the compound were determined. The determination of chlorine was made by combustion in an oxygen atmosphere to verify the full substitution of Cl atoms. The amount of phosphorus elements was calculated additionally. The obtained data are listed in Table 3. It is evident that the theoretical contents of individual elements C, H, N, P, Cl in the synthesized HACTP molecule are consistent with the experimental results, which confirms the theoretical structure of the prepared derivative. Further, the synthesized derivative was characterized by means of ³¹P(H) NMR analysis. The full substitution of HCCTP was demonstrated by a singlet in the ³¹P(H) NMR spectrum at a chemical shift δ (S) = 18.79 ppm, as shown in Fig. 2.

The synthesized HACTP was also characterized by FT-IR spectroscopy. FT-IR spectrum is shown in Fig. 3. The P–N cycle vibration is located at 1213 and 1190 cm⁻¹, the vibration for the N–H bond correspond to 3273 and 1607 cm⁻¹. Valence vibrations (ν_{2s} and ν_s) of C–H_x groups (x = 1–3) were found between 2849 and 2932 cm⁻¹. Bands of deformation vibrations δ_{2s} of C–H_x groups (x = 1–3) occurred in the region between 1508 to 1553 cm⁻¹. Vibrations (ν_{2s}) at 551 cm⁻¹ corresponding to P–Cl groups are missing, which confirms the full nucleophilic substitution of HCCTP. The successfulness of the synthesis of HACTP was monitored by

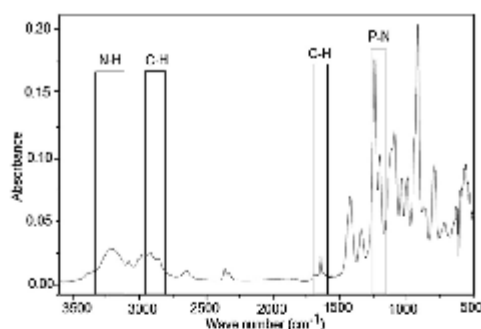


Fig. 3. FT-IR spectrum for the synthesized HACTP.

mass spectrometry as well. The MS spectrum is presented in Fig. 4. The theoretical molar mass of HACTP is 471.45 g/mol. MS results revealed that almost the identical value of 471.9 g/mol was obtained, which correspond to a fully substituted derivative.

3.2. Characterization of latex copolymers

Latexes with negligible amount of coagulum (0.1–0.5%) were synthesized by the semi-continuous non-seeded emulsion polymerization process with varying amount and location of HACTP molecules in core-shell compositions. The prepared latex copolymers were studied from the point of view of glass transition temperature and gel content with respect to HACTP concentration and location inside the latex particles. These characteristic properties are listed in Table 4. T_g and gel content values were shown to be influenced markedly by the content of HACTP in latex particles. Although the pendant allyl double bonds of HACTP were supposed to remain partly unreacted (because of steric hindrance effects and lower reactivity in comparison to vinyl groups of acrylic monomers) and therefore the crosslinking ability of the phosphazene derivative was believed to be suppressed, the glass transition temperature and gel content of emulsion copolymers were found to be increased with the growing content of HACTP. This phenomenon clearly reveals the formation of crosslinks and leads us to suppose that in the process of emulsion polymeriza-

tion of common acrylic monomers, HACTP may act as an efficient crosslinker leading to the formation of latex particles of microgel structure. It was found further that the crosslinking ability of HACTP was supported in the case of HACTP incorporation into monomer feeds forming core structures. This effect may be related to swelling of the HACTP-crosslinked core by monomers fed in the shell stage of emulsion polymerization and polymerization of these monomers inside the polymer network of the pre-formed core structure, since unreacted allyl double bonds of HACTP are present. When comparing the results of the gel content for the emulsion copolymers before and after post-crosslinking using ADH, the ADH-crosslinked copolymers exhibited increased T_g and gel content values as a result of increasing the network density owing to keto-hydrazide crosslinking.

It should be noted that due to the low reactivity of allyl double bonds present in HACTP molecules, some unreacted allyl groups are probably left in the emulsion copolymers at the end of the polymerization and may react during the storage with the radicals generated from the unreacted persulfate initiator, thus modifying the film-forming properties of emulsion polymers. Nevertheless, the results of T_g and gel content measurements proved that no significant changes in the structure of latex copolymers occurred after the testing period of 12 months, which was manifested by negligible differences between T_g and gel content values of samples tested after 1 and 12 months-long storage of latexes. Hence, it can be assumed that the final properties of the studied copolymers will not be changed markedly even after a long-term storage. This fact may be attributed to decrease of mobility and steric hindrance effects caused by the HACTP-crosslinked structure of emulsion copolymers, which hinders proceeding of the above-mentioned reaction inside latex particles in large scale.

The presence of the copolymerized HACTP in the synthesized emulsion copolymers was tested using ICP-OES and ^{31}P (H) NMR. The results of the elemental analysis of phosphorus using ICP-OES are summarized in Table 5. It is evident that phosphorus concentration in the tested samples correlates well with the amount of HACTP applied during the synthesis of emulsion copolymers. The copolymer samples which were not subjected to THF extraction exhibited higher phosphorus concentration in comparison with the corresponding copolymers that were analysed after the extraction. Nevertheless, the calculated values of phosphorus remaining in gel fraction clearly reveal that the major part (80% and more) of HACTP was present in ultra-high-molar mass insoluble copolymer structures.

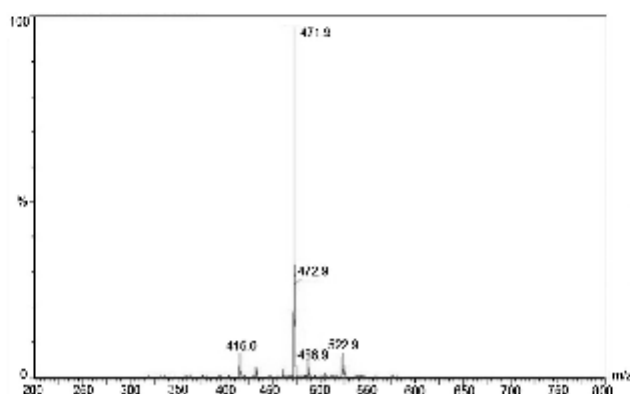


Fig. 4. MS spectrum for the synthesized HACTP.

Table 4
Effect of HACTP and post-crosslinking using ADH on T_g and gel content values of emulsion copolymers.

Sample	HACTP content (wt.%)		Copolymers without ADH		Copolymers after crosslinking with ADH	
	Core	Shell	T_g (°C)	Gel content (%)	T_g (°C)	Gel content (%)
C ₀ S ₀	0	0	12.2	8.3	18.9	75.1
C _{0.1} S ₀	0.1	0	14.5	32.9	18.9	84.3
C _{0.2} S ₀	0.2	0	15.6	70.0	19.3	89.2
C _{0.4} S ₀	0.4	0	18.1	83.9	20.9	97.0
C ₀ S _{0.1}	0	0.1	12.8	22.5	16.1	80.9
C ₀ S _{0.2}	0	0.2	14.2	36.7	20.5	83.7
C ₀ S _{0.4}	0	0.4	16.0	72.0	19.1	87.4

Table 5
ICP-OES results of phosphorus analysis for emulsion copolymers, differing in the amount and location of HACTP, and the calculated amount of phosphorus remaining in gel fraction of copolymers. Data for copolymers without extraction (comprising ultra-high-molar mass gelled material as well as soluble low-molar mass fractions) are compared with data for copolymers after THF extraction (comprising only insoluble crosslinked macromolecules).

Sample	Theoretical content of HACTP in copolymer (wt.%)		P concentration (mg/l)		P remaining in gel (%)
	Core	Shell	Without extraction	After extraction	
C ₀ S ₀	0	0	0	0	–
C _{0.1} S ₀	0.1	0	108	87	80.5
C _{0.2} S ₀	0.2	0	181	149	82.3
C _{0.4} S ₀	0.4	0	339	315	92.9
C ₀ S _{0.1}	0	0.1	108	95	88.0
C ₀ S _{0.2}	0	0.2	170	136	80.0
C ₀ S _{0.4}	0	0.4	352	341	96.8

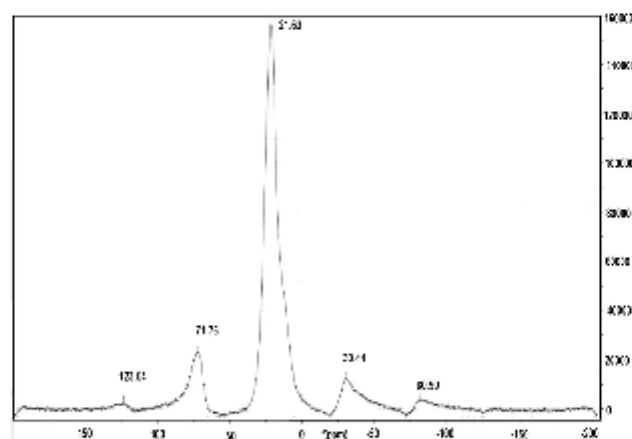


Fig. 5. $^{31}\text{P}(\text{H})$ NMR spectrum for the gel fraction of the C_{0.4}S₀ copolymer containing theoretically 0.4 wt.% of HACTP in the core structure of latex particles.

In the case of $^{31}\text{P}(\text{H})$ NMR analysis it was found that the spectra of C₀S_{0.4} and C_{0.4}S₀ samples for the extracted low-molar mass molecules showed the absence of phosphazene derivative, whereas almost the identical ^{31}P NMR spectra were obtained in the case of gel fractions of both investigated emulsion copolymers; the representative spectrum of the C_{0.4}S₀ crosslinked copolymer is shown in Fig. 5. It can be seen that a singlet at a chemical shift δ (s) = 19.89 ppm occurred in the spectrum of the high-molar mass polymer fraction, which indicates the presence of HACTP molecules. Hence, it can be stated that HACTP was successfully incorporated into the macromolecular structure of acrylic polymers

via the emulsion polymerization technique proceeding at standard conditions.

3.3. Characterization of self-crosslinking latexes

All the prepared self-crosslinking latexes (after ADH addition) were stable for over 12 months. They were evaluated from the point of view of particle size in the water phase, minimum film-forming temperature and viscosity with respect to HACTP concentration and location inside the latex particles. These characteristic properties are listed in Table 1. For proving the core-shell morphology of latex particles, the diameters of core particles (samples taken

Table 6
Comparison of final properties of coating films based on self-crosslinking latexes differing in the amount and location of HACTP in emulsion particles.

Sample	Gloss 60° (°)	Hardness (K)	Adhesion ^a (degree of flaking)	Impact resistance ^b (cm)	Water absorption ^c (K)
C ₀ S ₀	84.7 ± 2.7	22.0 ± 0.7	1	95	53.4 ± 2.1
C _{0.1} S ₀	82.7 ± 0.3	23.7 ± 0.5	1	above 100	43.3 ± 1.7
C _{0.2} S ₀	58.4 ± 0.4	26.4 ± 0.3	0	above 100	40.7 ± 0.9
C _{0.4} S ₀	69.0 ± 1.8	34.3 ± 1.1	0	above 100	35.9 ± 1.1
C ₀ S _{0.1}	58.5 ± 3.6	19.9 ± 0.8	1	above 100	52.7 ± 1.6
C ₀ S _{0.2}	87.2 ± 0.5	24.3 ± 1.3	0	above 100	50.2 ± 1.8
C ₀ S _{0.4}	59.2 ± 1.3	27.0 ± 1.6	1	99	49.3 ± 0.7

^a Adhesion scale: 0–4, where 0 corresponds to the best property.

^b Maximum evaluative value (representing the best property) is 100 cm.

^c Value determined after 30-days-long immersion in distilled water.

after finishing the core polymerization step) and resulting core-shell particles were determined. Diameters of core particles varied from 123 to 140 nm, whereas particle sizes of core-shell particles were between 156 and 172 nm, which is in a good accordance with the calculated dimension of shell thickness about 10% of the particle diameter. The DLS results indicated further that the latex particle size was not affected significantly by both the amount and the location of HACTP in emulsion copolymers. Similarly, MFFT and viscosity values were shown not to be influenced by presence of HACTP in latex particles. All the synthesized self-crosslinking latexes exhibited low viscosities and values of MFFT suggesting good application and film-forming properties.

3.4. Evaluation of latex coatings

Non-pigmented coating films cast from thermosetting one-package latexes based on the HACTP-modified emulsion microgels were prepared and their properties were tested. All the coating systems were able to form transparent films. Dry film thickness of the coatings was approximately 60 μm. The effect of HACTP on final coating properties is presented in Table 6. It was shown that the tested coating films can be characterized by high gloss (gloss value at 60° geometry above 70%) or semi-gloss (below 70%). A decrease in gloss appeared especially with higher amounts (0.2 and 0.4 wt.%) of HACTP being copolymerized in the core structure of latex particles, whereas in the case of coatings based on latex particles with HACTP copolymerized in the shell structure, the deterioration of gloss was observed for all samples with the exception of coatings made of C₀S_{0.2} (comprising 0.2 wt.% of HACTP in monomer feeds forming shell layer). These coatings exhibited even higher gloss than the HACTP-free coatings. The gloss deterioration might be related to coalescence worsening due to increased network density and polarity changes of latex particles caused by presence of HACTP molecules. Nevertheless, the HACTP influence on surface character of coating films is still the subject of additional studies.

It was observed further that hardness of coating films was enhanced with the increasing content of HACTP in microgel particles, which was more pronounced in the case of latex particles with HACTP copolymerized in the core structure. This fact can be attributed to increased network density of resulting polymer mate-

rials, which is consistent with T_g elevation of the corresponding emulsion copolymers (see Table 4). It was shown as well that all the tested coatings containing copolymerized HACTP exhibited superior impact resistance and high adhesion suggesting the formation of crosslinked and elastic polymer materials in which sufficient coalescence of latex particles had been achieved before the ADH-crosslinking took place. In spite of the fact that the conventional cross-cut test does not enable to distinguish small differences in adhesion, it was observed that the coatings based on copolymers containing HACTP exhibited slightly higher adhesion in comparison with HACTP-free coatings. The reason of this phenomenon may be associated with polarity changes of emulsion copolymers due to the presence of phosphazene derivative containing polar amino groups and nitrogen-phosphorus cycles. The enhancement of coating adhesion was shown to be more pronounced at higher amounts of HACTP being copolymerized in the core of latex particles in contrast to HACTP being located in the shell of emulsion particles. This effect can be associated with higher conversion of allyl double bonds of HACTP copolymerized in core of latex particles due to longer polymerization time. This was confirmed by the elevation of T_g and gel content in the case of emulsion copolymers based on core-located HACTP microgels. Converting of allyl functionalities into saturated hydrocarbons attached to acrylic polymeric chains might lead to the increase in polarity effects of HACTP-integrated amino groups. Nevertheless, the above mentioned statements are based mainly on speculations and the mechanism of HACTP effect on coating adhesion still needs further investigation.

The coating films were tested from the point of view of water sensitivity. In comparison with the HACTP-free coatings, water sensitivity of the coating films comprising the novel phosphazene derivative (expressed in terms of water absorption) was decreased with the growing concentration of HACTP, being more pronounced in the case of copolymerizing HACTP in the core of emulsion particles. This fact suggests inferior coalescence of latex particles comprising HACTP. The open film structure facilitates the extraction of emulsifier and other water soluble components by water, which results in a lower water uptake due to decreased osmotic pressure [37].

As our system of interest was focused primarily on the evaluation of flame retardancy of the prepared phosphazene derivative

Table 7
Results of combustion in a cone calorimeter for coatings based on self-crosslinking latexes containing structured particles differing in the amount and location of HACTP molecules.

Evaluated parameter ^a	C ₀ S ₀	C _{0.1} S ₀	C _{0.2} S ₀	C _{0.4} S ₀	C ₀ S _{0.1}	C ₀ S _{0.2}	C ₀ S _{0.4}
Mean heat release rate (kW/m ² g)	52.8	46.2	34.1	29.3	32.8	32.4	25.4
Mean effective heat of combustion (MJ/kg g)	2.48	2.16	2.74	2.63	2.62	3.11	2.68
Total heat release (MJ/m ² g)	15.01	7.52	7.38	6.90	7.29	8.11	7.19
Total oxygen consumed (g/g)	1.44	1.62	1.61	1.55	1.57	1.63	1.49
Total smoke release (m ³ /m ² g)	141.1	78.6	64.5	58.5	75.0	71.8	68.8
Maximum average rate of heat emission (kW/m ² g)	45.9	33.6	32.2	31.9	37.7	33.8	31.4

^a All evaluated parameters are related to the initial mass of a tested sample.

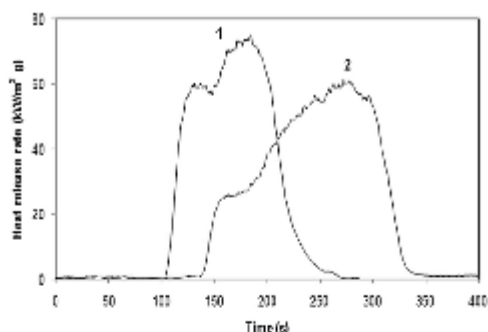


Fig. 6. Comparison of combustion of (1) the coating formed by the HACTP-free latex particles C_0S_0 with (2) the coating based on the $C_0S_{0.4}$ latex particles comprising 0.4 wt.% of HACTP in monomer feeds forming the shell layer.

in the resulting coatings, the effect of HACTP amount and location inside latex particles on combustion of coating films was studied in particular. The results obtained from measurements using dual cone calorimeter are presented in Table 7 and Fig. 6. Fig. 6 indicates that the coating material containing HACTP ($C_0S_{0.4}$) ignited later than the coating based on microgels without phosphazene derivative (C_0S_0). The other coatings containing the phosphazene derivative exhibited a similar behavior. Table 7 reveals that the coatings comprising HACTP exhibited lower values of mean heat release rate, mean effective heat of combustion and total heat release. This phenomenon is more pronounced with increasing HACTP content, which indicates a slower flame spread due to incorporated HACTP. Decreased values of total smoke release during combustion of samples containing HACTP may reflect a more efficient oxidation of hydrocarbon chains in the presence of the phosphorus compound. It is assumed that the phosphorus atom reacts in the gas phase where the PO^* radical is playing the main role [38]. In the case of values of total oxygen consumed, no significant effect of HACTP presence was proved. Nevertheless, one of the most important criterions of the flammability evaluation is the maximum average rate of heat emission (MARHE) that decreased markedly by the growing content of HACTP in the tested coating materials. These results lead us to conclude that HACTP did act as a flame retardant in the investigated coating materials. The flame stability was influenced mainly by the HACTP content while the HACTP location inside emulsion microgels was not proved to be of great importance.

4. Conclusions

HACTP was successfully prepared by nucleophilic substitution of HCCTP with allyl amine using the one-step synthesis. The structure of HACTP was verified using $^{31}P(H)$ NMR, elemental analysis, mass spectrometry and FT-IR spectroscopy. The prepared phosphazene derivative was incorporated into the macromolecular structure of acrylic polymers via the emulsion polymerization technique proceeding at standard conditions, which was evidenced by $^{31}P(H)$ NMR and ICP-OES. During the emulsion polymerization of acrylic comonomers, HACTP performed the function of an efficient crosslinker leading to the formation of latex particles of microgel structure. In addition to that, the basic objective of this work was to evaluate the flame retardancy of the prepared phosphazene derivative in the keto-hydrazide self-crosslinking aqueous coatings based on the HACTP-modified emulsion microgels. The presence of HACTP was found to cause decreased amount of produced smoke

and a slower flame spread during the material combustion without affecting transparency, flexibility and adhesive properties of resulting coatings. Moreover, water sensitivity of the coating films comprising the novel phosphazene derivative was decreased. Thus, it can be concluded that HACTP acted as a flame retardant and one-package thermosetting transparent coating systems with increased flame stability and enhanced water resistance were developed, having a potential application as primer as well as topcoats.

Acknowledgement

The Technological Agency of the Czech Republic (TA02000011) is gratefully acknowledged for supporting this work.

References

- [1] A.C. Hellgren, M. Wallin, P.K. Weissenborn, P.J. McDonald, P.M. Glover, J.L. Keddie, New techniques for the determining the extent of crosslinking in coatings, *Prog. Org. Coat.* 43 (2001) 85–98.
- [2] P. Pineng, M.A. Winnik, Polymer diffusion and mechanical properties of films prepared from crosslinked latex particles, *J. Coat. Technol.* 72 (2000) 45–61.
- [3] M.A. Winnik, Interdiffusion and crosslinking in thermoset latex films, *J. Coat. Technol.* 74 (2002) 49–63.
- [4] N. Kessel, D.R. Illsley, J.L. Keddie, The diacetone acrylamide crosslinking reaction and its influence on the film formation of an acrylic latex, *J. Coat. Technol. Res.* 5 (2008) 285–297.
- [5] Y. Nakayama, Development of novel aqueous coatings which meet the requirements of ecology-conscious society: novel cross-linking system based on the carbonyl-hydrazide reaction and its applications, *Prog. Org. Coat.* 51 (2004) 280–299.
- [6] J.D. Zhang, M.J. Yang, Y.R. Zhu, H. Yang, Synthesis and characterization of crosslinkable latex with interpenetrating network structure based on polystyrene and polyacrylate, *Polym. Int.* 55 (2006) 951–960.
- [7] T.Y. Gao, J. Ch. Liu, M.D. Song, B.H. Zhang, Effects of carboxyl group on the ambient self-crosslinkable polyacrylate latices, *J. Appl. Polym. Sci.* 104 (2007) 3948–3953.
- [8] C. Ch. Koukiotis, I.D. Sideridou, Mechanical properties of films of latexes based on copolymers BA/MMA/DAAM and BA/MMA/VEDVA-10/DAAM and the corresponding 1 K crosslinkable binder using the adipic acid dihydrazide as crosslinking agent, *Prog. Org. Coat.* 69 (2010) 504–509.
- [9] C. Ch. Koukiotis, M.M. Karabela, I.D. Sideridou, Mechanical properties of films of latexes based on copolymers BA/MMA/DAAM and BA/MMA/VEDVA-10/DAAM and the corresponding self-crosslinked copolymers using the adipic acid dihydrazide as crosslinking agent, *Prog. Org. Coat.* 75 (2012) 106–115.
- [10] M. Li, X. Lin, X. Li, H. Wang, Preparation and property study of core-shell ambient-temperature crosslinkable polyacrylate binder, *Appl. Mech. Mat.* 469 (2014) 3–6.
- [11] Y. X. Zhang, H. Liu, Y. Huang, H. Li Chen, The diacetone acrylamide crosslinking reaction and its control of core-shell polyacrylate latices at ambient temperature, *J. Appl. Polym. Sci.* 123 (2012) 1822–1832.
- [12] R.M. Wang, J.F. Wang, X.W. Wang, Y.F. He, Y.F. Zhu, M.L. Jiang, Preparation of acrylate-based copolymer emulsion and its humidity controlling mechanism in interior wall coatings, *Prog. Org. Coat.* 71 (2011) 369–375.
- [13] S.F. Zhang, Y.F. He, R.M. Wang, Z.M. Wu, P.F. Song, Preparation of emulsifier-free acrylate cross-linkable copolymer emulsion and application in coatings for controlling indoor, *Iran Polym. J.* 22 (2013) 447–456.
- [14] S.F. Zhang, F.R. Liu, Y.F. He, R.M. Wang, P.F. Song, Waterborne polyurethane-polyacrylate ester hybrid emulsion for humidity-controlling coatings, *Arab. J. Sci. Eng.* 39 (2014) 23–30.
- [15] W.-K. Huang, K.-J. Chen, J.-T. Yeh, K.-N. Chen, Curing and combustion properties of a PU-coating system with UV-reactive phosphazene, *J. Appl. Polym. Sci.* 85 (2002) 1980–1991.
- [16] C.-H. Shao, T.-Z. Wang, G.-N. Chen, K.-J. Chen, J.-T. Yeh, K.-N. Chen, Aqueous-based polyurethane with dual-functional curing agent, *J. Polym. Res.* 7 (2000) 41–49.
- [17] Z. T. Wang, K.-N. Chen, Introduction of covalently bonded phosphorus into aqueous-based polyurethane system via postcuring reaction, *J. Appl. Polym. Sci.* 74 (1999) 2499–2509.
- [18] M. Banks, J.R. Ebdon, M. Johnson, The flame retardant effect of diethylvinyl phosphonate in copolymers with styrene, methyl methacrylate, acrylonitrile and acrylamide, *Polymer* 35 (1994) 3470–3473.
- [19] Y.-L. Liu, G.-H. Hsiao, R.-H. Lee, Y.-S. Chiu, Phosphorus-containing epoxy for flame retardant. III: using phosphorylated diamines as curing agents, *J. Appl. Polym. Sci.* 63 (1997) 895–901.
- [20] R. Ratz, E. Köber, C. Grundmann, G. Ottmann, Syntheses and reactions of 2,2,4,4,6,6-hexakis(1-aziridinyl)cyclotriphosphaza-1,3,5-triene and related compounds, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 757–761.
- [21] K. Troev, A. Kisiova, G. Gruzeva, Phosphorus- borisov and metal-containing poly(ethylene terephthalate)-2 phosphorus-, calcium- and chlorine-containing polymer, *Eur. Polym. J.* 29 (1993) 1211–1215.

- [22] C.J. Hilsado, *Flammability Handbook for Plastics*, 4th ed., Technomic Publishing Co, Lancaster, PA, 1990, pp. 167, Chapter 5.
- [23] W.-K. Huang, K.-J. Chen, J.-T. Yeh, K.-N. Chen, Flame retardation improvement of aqueous-based polyurethane with aziridinyl phosphazene curing system, *J. Appl. Polym. Sci.* 79 (2001) 662–673.
- [24] L. Zarybnicka, R. Bacovska, M. Vecera, J. Šmupárek, M. Alberti, J. Rychlý, P. Kalenda, Synthesis of curing agent for epoxy resin based on halogenophosphazene, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016) 42917–42926.
- [25] C.W. Allen, Regio- and stereochemical control in substitution reactions of cyclophosphazenes, *Chem. Rev.* 91 (1991) 119–135.
- [26] G.F. Levchik, Y.V. Grigoriev, A.I. Balabanovich, S.V. Levchik, M. Klatt, Phosphorus-nitrogen containing fire retardants for poly(butylene terephthalate), *Polym. Int.* 49 (2000) 1095–1100.
- [27] J.W. Gu, G. Ch. Zhang, S.L. Dong, Q.Y. Zhang, J. Kong, Study on preparation and fire-retardant mechanism analysis of intumescent flame-retardant coatings, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 7835–7841.
- [28] X.J. Gu, H. Wei, X.B. Huang, X.Z. Tang, Synthesis and characterization of a novel curing agent for epoxy resin based on phosphazene derivatives, *J. Macromol. Sci. A Pure Appl. Chem.* 47 (2010) 828–832.
- [29] J. Sun, X.D. Wang, D.Z. Wu, Novel spirocyclic phosphazene-based epoxy resin for halogen-free fire resistance: synthesis, curing behaviors, and flammability characteristics, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 4047–4061.
- [30] G. You, Z. Cheng, P. Hao, H. He, Research progress on synthesis and application of cyclotriphosphazene-based flame retardants, *Chin. J. Appl. Chem.* 31 (2014) 993–1009.
- [31] H.S. Yoon, Curing of an DGEBA by diaminoetrachlorocyclotriphosphazene and its thermal properties, *J. Korean Fiber Soc.* 36 (1999) 572–579.
- [32] H.S. Yoon, K.S. Choi, K. Takahashi, Curing of an epoxy resin by diaminoetrabromophenoxy cyclotriphosphazene and its thermal properties, *Han'guk Somyu Konghakhoechi* 33 (1996) 610–617.
- [33] M. El Gouri, A. El Bachiri, S.E. Hegazi, R. Ziraoui, M. Raffik, A. El Harfi, A phosphazene compound multipurpose application-composite material precursor and reactive flame retardant for epoxy resin materials, *J. Mater. Environ. Sci.* 2 (2011) 319–334.
- [34] H.J. Francis, Dr. Wolfgang Schöniger, Ph.D. 4 August 1920–24 February (1971), *Talanta* 18, 1, Doi: 10.1016/0039-9140(71)80164-9.
- [35] T.G. Fox, P.J. Flory, 2nd-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight, *J. Appl. Phys.* 21 (1950) 581–591.
- [36] J. Rychlý, M. Huďáková, R. Rychtá, Burning of thermally thin polyethylene mixtures, *J. Therm. Anal. Calorim.* 115 (2014) 527–535.
- [37] J. Šmupárek, A. Bidman, J. Hanuš, B. Hájková, Water absorption in acrylic latex films, *J. Appl. Polym. Sci.* 28 (1983) 1421–1428.
- [38] S. Scharfel, Phosphorus-based flame retardancy mechanisms—old hat or a starting point for future development? *Materials* 3 (2010) 4710–4745.



Phenyl-methyl phosphazene derivatives for preparation and modification of hydrophobic properties of polymeric nonwoven textiles



Radka Bačovská^{a,*}, Patty Wissian-Neilson^b, Milan Alberti^c, Jiří Přihoda^a, Lucie Zárybnická^d, Zbyněk Voráč^c

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Kotlářská 267/2, 611 37, Brno, Czech Republic

^b Department of Chemistry, Southern Methodist University, Dallas, 75275-031, TX, US

^c Department of Physical Electronics, Faculty of Science, Masaryk University, Kotlářská 267/2, 611 37, Brno, Czech Republic

^d Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, 532 10, Pardubice, Czech Republic

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 May 2015

Received in revised form 17 December 2015

Accepted 29 December 2015

Available online 31 December 2015

Keywords:

Polymeric nanofibers

Electrospinning technology

Hydrophobicity

Ph-Me(t) additive

Ph-Me(p) polyphosphazene

ABSTRACT

This paper focuses on the preparation of two types of hydrophobic nanolayers using electrospinning technology. The first synthetic approach consists in direct fiberizing of polymeric phenyl-methyl-polyphosphazene Ph-Me(p) with the aim of preparing nanolayers that have significant hydrophobicity and thermal stability. The preparation of Ph-Me(p) is a multi-step reaction which produces a relatively low amount of the product. The second area of our interest was the creation of nanofibers formed from a mixture of some commercially available organic polymers and a cyclo-phosphazene derivative. In this case, tri(phenyl)-trimethyl-cyclo-triphosphazene, Ph-Me(t), whose synthesis is less complicated than its polymeric form, was used as an additive. The influence of the Ph-Me(t) additive in the nanofibers on the affinity to water was compared with the affinity of nanolayers made from a pure commercial polymer, i.e. without any phosphazene additive. It was also shown that the hydrophobic properties of fibers formed from Ph-Me(p) dissolved especially in THF are better than those of the nanofibers composed of a commercial polymer with the addition of Ph-Me(t).

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

There are many researchers who concentrate on the functionalization of nanofiber layers. However, this modifying process, influenced by the structure of the respective polymer, leads to newly created bonds that could modify significantly the properties of the final product [1]. It is usually expected that any additive to a polymer can preserve the polymer's original chemical structure wherein certain physical properties (such as hydrophobicity) of the modified polymer can be changed. [2].

It can be also expected that the original properties of a polymer and those of the additive merge into more suitable properties of the resulting material. A common cyclo-phosphazene derivative, containing non-polar organic side groups, could significantly increase the hydrophobic character of the whole cyclo-phosphazene molecule [10] as

well as the hydrophobic character of the whole modified polymer. The mixture, containing a polymer and an additive, can be further shaped by various processing techniques, e.g. electrospinning, which is widely used for producing polymer nanofibers.

The following phosphazene compounds – trimeric tri(phenyl)-trimethyl-cyclo-triphosphazene, Ph-Me(t) (used as an additive), and polymeric phenyl-methyl-polyphosphazene, Ph-Me(p) – were synthesized according to the methods proposed by Patty Wissian-Neilson [3,4] (Schemes 1 and 2).

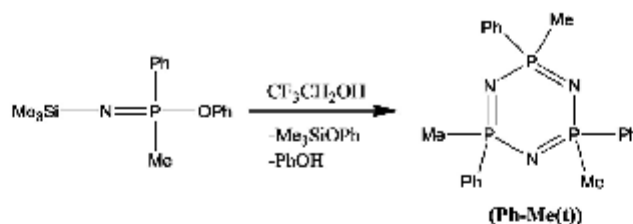
The electrospinning technology, which was used in the fiberizing process, is based on the creation of fibers in a high electrostatic field. The nanofibers are created from the surface of a polymer solution (or from its melt) placed on the top of the static powered rod. When the electrical field reaches its critical value, nanofibers are ejected from the positively-charged rod electrode towards the grounded negative electrode, called the collector. The solvent evaporates during this process and nanofibers are deposited on the supporting textile material, e.g. polypropylene foil (PP band), that the collector is covered with. [5–9] Fig. 1 shows the scheme of the electrospinning device.

Nanotextiles, made commonly by electrospinning from commercial polymers, can be modified either by addition of the simple phosphazene Ph-Me(t), or they can be made directly from its polymeric form, i.e. Ph-Me(p). The polymeric nanolayers should exhibit, due to a higher number of organic –CH₂–, –CF₂ groups and thin fibers, a relatively high hydrophobicity.

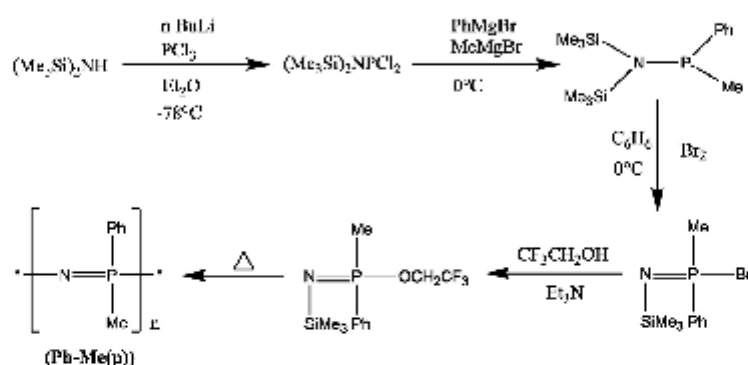
Abbreviations: Ph-Me(t), tri(phenyl)-trimethyl-cyclo-triphosphazene; Ph-Me(p), phenyl-methyl-polyphosphazene; PA6, polyamide 6; PS, polystyrene; ASA, acrylonitrile-styrene-acrylate; SAN, styrene-acrylonitrile; PESU, polyethersulphone; PP, polypropylene; THF, tetrahydrofuran; TFA, trifluoroacetic acid; DMS, dimethyl sulfoxide; AFA, mixture of acetic and formic acids; T_d, minimum thermal decomposition temperature; TGA, thermogravimetric analysis; SEE-system, Surface Energy Evaluation system analysis; SEM, scanning electron microscope; EDX, X-ray photo-electron spectroscopy; ATR-FTIR, attenuated total reflectance Fourier transform infrared; NMR, nuclear magnetic resonance.

* Corresponding author.

E-mail address: radkabaovska@ce.chem.muni.cz (R. Bačovská).



Scheme 1. Synthesis of Ph-Me(t).



Scheme 2. Synthesis of Ph-Me(p).

The resulting nanolayers can be manually removed from the supporting textile and used, e.g. as a protective material.

2. Experimental

2.1. The preparation of solution for electrospinning

Nanofibers were made from two different solutions, which differ in their composition.

- The commercial polymers – Polystyrene (PS), Polyamide 6 (PA6) or Polyethersulphone (PESU) – or copolymers – acrylonitrile-styrene-acrylate (ASA) or styrene-acrylonitrile (SAN) – were fiberized on their own (Fibers 1) and with Ph-Me(t) as an additive (Fibers 2).
- Ph-Me(p) was fiberized on its own (Fibers 3).

The properties of all the resulting types of nanofibers were compared with each other.

2.1.1. Solutions of commercial organic polymers with and without Ph-Me(t) as additive (Fibers 1, 2) and creation nanofibers from these solutions

The commercial polymers (PA6, PS, ASA, SAN, PESU) were produced by BASF, the solvents were delivered by Sigma Aldrich.

The above mentioned polymers were first dissolved in one of the following diluents – trifluoroacetic acid (TFA), a mixture of acetic and formic acids (AFA) or dimethylformamide (DMF). The prepared solutions of polymers were, for the following experiments, divided into two parts. The first part of the samples was fiberized on its own, i.e.

nanofibers were created only from a single polymer or copolymer (Fibers 1). The second part of the samples was mixed with Ph-Me(t) (as an additive) (see Table 1). The content of Ph-Me(t) was either one or ten weight per cent related to the whole commercial polymer contained in the fiberized mixture. It follows from preliminary experiments that a 10 wt.% concentration of Ph-Me(t) is optimal for sufficient modification of fibers (Table 1). Therefore, more space in this article is devoted to fibers containing ten weight per cent of the Ph-Me(t) additive in the fiberized mixture.

The solutions were manually homogenized for 1 h using an electromagnetic stirrer before electrospinning.

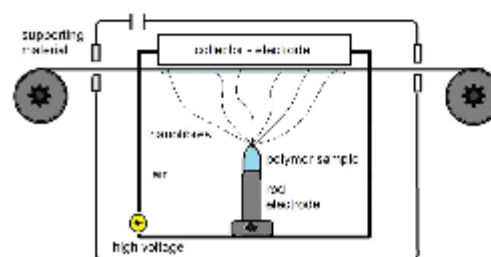


Fig. 1. Scheme of the electrospinning apparatus.

Table 1
The composition of fiberizing solution and electrospinning characteristic.

Polymer	Solvent	Concentration ratios (wt.%)		
		Pb-Me(t)	Organic polymer	Solvent
PAG	TFA, AFA	1.19	11.86	86.96
PS	DMF	2.44	24.39	73.17
ASA	DMF	2.44	24.39	73.17
SAN	DMF	2.44	24.39	73.17
PESU	DMF	1.96	19.61	78.43
Pb-Me(p)	THF, TFA	without	25.0	75.0

Nanofibers were formed from the powered rod electrode (see Fig. 1) using the Elmarco Nanospider™ NSLAB 500 pilot plant unit. Polypropylene foil (PP foil) was used as the supporting material covering the grounded electrode. In the electrospinning process, drops of the polymer solutions were placed on the top of the electrode rod, while all the drops were approximately the same size. Each drop was later fiberized for at least 5 min. To create an approximately 50- μm -thick nanolayer, the deposition process had to be repeated five times. Then, nanofibers were removed from Nanospider together with the supporting PP foil and were allowed to dry at 25 °C for 1 h in order for the rest of the solvent to evaporate. Then the samples were placed in plastic bags for further analysis.

The composition of the polymer solutions used is shown in Table 1. The parameters, such as electrode distance, voltage and current, were kept at approximately the same level for all samples. The distance between electrodes was 170 mm, the voltage was 40 kV and the current was around 0.003 mA.

2.1.2. Solution of Pb-Me(p) (Fibers 3)

The solution of Pb-Me(p) in a 25 wt.% concentration was prepared in THF or TFA (see Table 1). This solution served as a source for creating nanofibers.

2.2. Nanolayer analysis

The chemical composition of nanofibers was determined by physicochemical methods. The presence of the phosphazene additive, Pb-Me(t), in the fiber layers was confirmed by the ATR-FTIR and ^{31}P NMR spectroscopies. The elemental composition of fibers, made from Pb-Me(p), was confirmed by the EDX, ATR-FTIR analyses and also by ^{31}P NMR spectroscopy. The macroscopic structure of the fibers was investigated using the SEM technology and their hydrophobicity was determined using the SEE system analysis. The thermal stability of nanofibers was investigated by TGA analysis.

2.2.1. ATR-FTIR analysis

Attenuated total reflectance Fourier transform infra-red spectra (ATR-FTIR) were measured by the Bruker Vertex 80 V spectrometer. The solid samples were measured in attenuation total reflection mode using a diamond crystal. The sample compartment was evacuated to 2.51 hPa. The spectral range was calibrated from 4000 to 600 cm^{-1} . Each spectrum was scanned a hundred times. Bruker OPUS software was used for spectra evaluation and the baseline correction was done by "rubber-band".

The characteristic vibration of the phosphazene cycles was observed about at 1210 cm^{-1} [10].

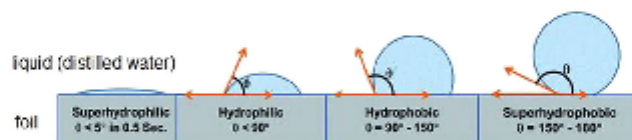


Fig. 2. The contact angle for hydrophilic and hydrophobic materials.

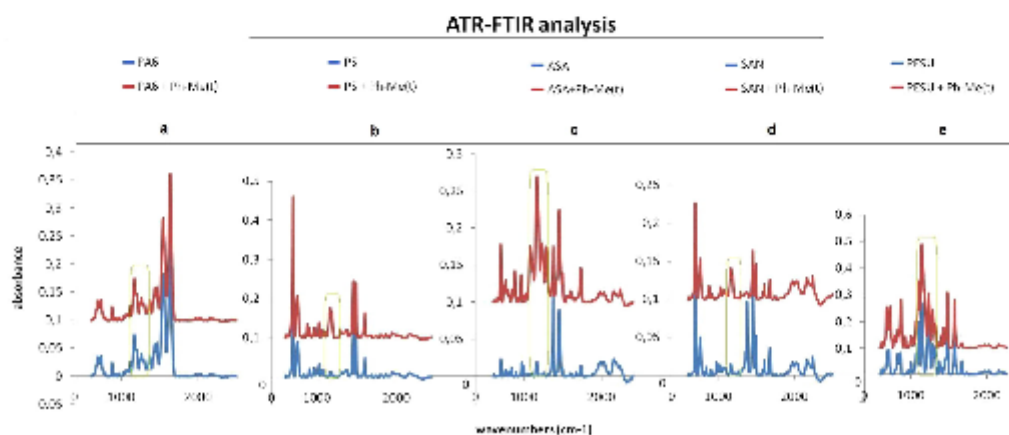


Fig. 3. a-e: ATR-FTIR spectra of fibers made from commercial polymers and those made from commercial polymers with Pb-Me(t) as an additive.

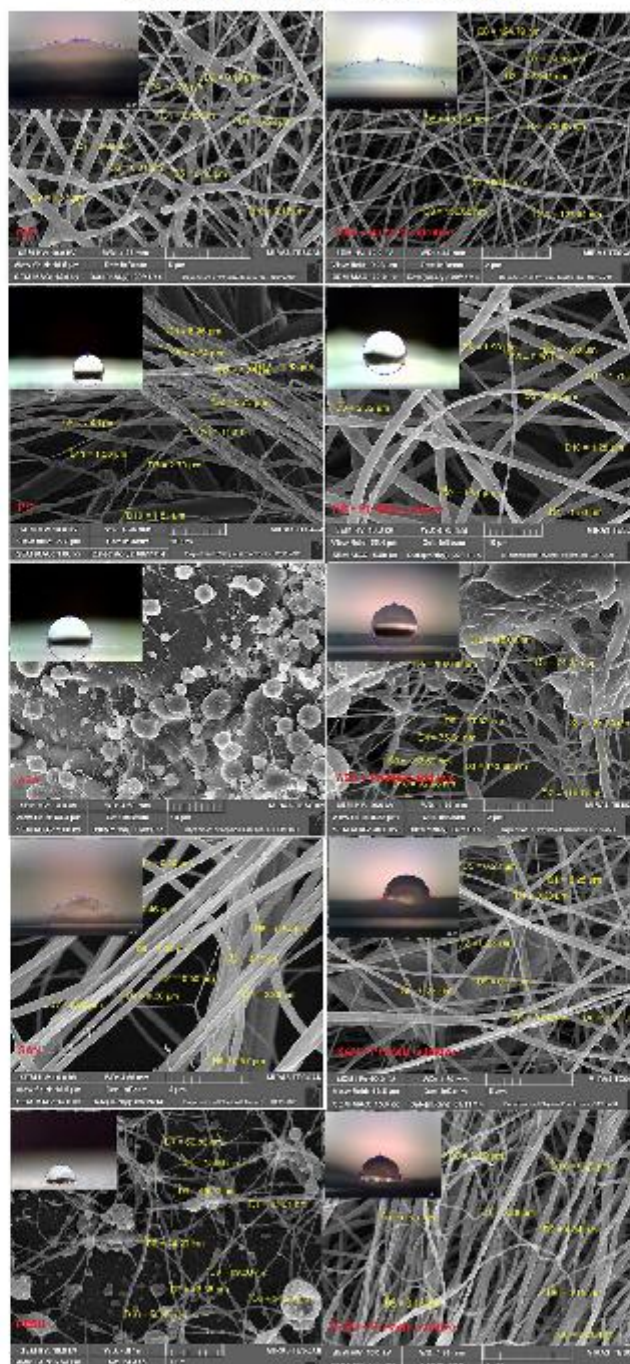


Fig. 4. The SEM nanofibers structures and water drops on the nanofibers.

2.2.2. ^{31}P NMR spectroscopy

^{31}P NMR spectra were measured in solutions of dissolved nanotextile. The spectra were recorded using a BRUKER AVANCE DRX 300 instrument at the frequency of 202.46 MHz, 85% solution of H_3PO_4 was used as the external standard. The samples were sealed in Simax tubes (4 mm in diameter), inserted in NMR cuvettes (5 mm in diameter) filled with D_2O (external lock). The spectra were measured in the coaxial NMR cuvette system.

2.2.3. SEM analysis with EDX detector

The images of the nanofibers were made using the Tescan MIRA3 scanning electron microscope (SEM) equipped with energy X-ray dispersive (EDX) analyzer. The nanolayer was fitted onto the pad using a sticky tape and its surface was covered by a 30 nm gold layer. The samples were measured using the secondary emission mode, the depth regime of 15 kV, the working distance (WD) of 10 mm and 20,000 \times magnification. Contrast-enhancing coloring was used for contrast visualization. The fiber size was determined using ImageJ software with manually located fiber borders. [11] The surface elemental analysis was determined by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) (Oxford Instruments) and evaluated by Aztec 2.1a software.

2.2.4. Surface energy evaluation system analysis (SEE system analysis)

The contact angle between the free surface of nanolayers and the water drop characterizes the extent of hydrophobicity. [12] Constant volumes of distilled water were dropped on the nanolayer surface lying on the microscope pad. Photos of water drops were made, the contact places between the drop and the supporting textile were manually marked and the contact angle was determined (Fig. 2).

The SEE system results were evaluated using Software 7.0.

2.2.5. Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out using a TA Instruments TGA Q500. The samples of nanofibers, about 1.350 mg, were investigated at heating rate 10.0 $^\circ\text{C}/\text{min}$, in the temperature range 20–1000.0 $^\circ\text{C}$. The air was used as a purge gas at the flow rate of 60.0 ml/min. The minimum thermal decomposition temperature (T_d) was determined.

3. Results and discussion

Three types of nanofibers were prepared:

- Fibers made from additiveless polymer/copolymer (Fibers 1) and fibers made from polymer/copolymer with Ph-Me(t) as additive (Fibers 2) (see Chapter 3.1.).
- Fibers made from Ph-Me(p) (Fibers 3) (see Chapter 3.2).

3.1. Fibers made from organic polymer/copolymer with and without Ph-Me(t) as an additive (Fibers 1, 2)

ATR-FTIR analysis was performed for both types of nanofibers (Fig. 3).

Table 2
The contact angle value depending on the amount of additive Ph-Me(t).

wt% of Ph-Me(t) in fibers	0	1	10
Polymer/copolymer	Contact angle ($^\circ$)		
PA6	22.7	23.5	31.3
PS	119.9	120.1	122.9
ASA	110.3	111.2	112.7
SAN	68.3	70.4	89.7
PESU	93.0	89.8	97.1

In the spectra of fibers containing Ph-Me(t) and PS, ASA and SAN (Fig. 3b, c, d), vibrations at around 1200 cm^{-1} , belonging to the phosphazene cycle, were observed while no vibrations at about the same wavenumber were found in the pure polymer spectra. In the case of PA6 and PESU, it was difficult to determine Ph-Me(t) vibrations (Fig. 3a, e), because the vibrations at around 1200 cm^{-1} belonging to Ph-Me(t), overlapped with those of the pure polymers.

To avoid these problems with the identification of bands, the presence of Ph-Me(t) in the nanofibers had to be confirmed by another method, e.g. ^{31}P NMR analysis. The nanolayer, prepared from Ph-Me(t) and a commercial polymer/copolymer, was peeled from the PP supporting foil, dissolved in THF or TFA and measured. The ^{31}P chemical shift of the Ph-Me(t) extracted from the nanolayer was observed as a singlet at around 18.8 ppm in the spectra. This is in agreement with the value of chemical shift for Ph-Me(t) ($\delta = 19.0$ ppm) synthesized by standard methods [13]. A small split in the signal can be ascribed to the influence of hydrogen atoms from the Ph and Me groups.

The microscopic structure of the nanofiber layers was studied using the SEM technique (Fig. 4).

It follows from the SEM snaps that fibers formed from the PA6, PS and SAN matrix materials are spread relatively homogeneously, with just a few irregularities. No fiber orientation is observed there. The fibers made from ASA and PESU do not create homogenous layers. It follows from Fig. 4 that the ASA and PESU samples show the possibility of combination of electrospinning and electrospraying (i.e. the creation of drops instead of fibers). In this case, these drops create centers for further formation of shorter daughter-fibers. These daughter-fibers are relatively thin and inhomogeneous.

The behavior of water drops, being in contact with a nanolayer surface, was tested using the SEE system analysis (the water drops on the nanolayer surface are depicted as small pictures in the corners of Fig. 4 for each sample separately).

Table 2 lists the values of the contact angles for fibers containing only polymers/copolymers (i.e. 0 wt% of the Ph-Me(t) additive) and polymers/copolymers with the Ph-Me(t) additive (1 wt% and 10 wt%).

The influence of the presence of Ph-Me(t) on the average fiber width was also investigated. The individual values of fiber width and the values of contact angles are shown in Table 2.

The increase (+)/decrease (–) of the fiber width (mentioned as how many times bigger/smaller the fiber width is) comparing the fibers containing only commercial polymer (Fibers 1) with fibers containing polymer and 10 wt% of Ph-Me(t) (Fibers 2) is listed in Table 3.

Table 3
The comparison of the value of contact angle and fiber width for 10 wt% concentration of Ph-Me(t).

Fiber composition and characteristics		
Fiber composition	Mean fiber width value	Average contact angle
PA6	0.25 μm	22.7 $^\circ$
PA6 + Ph-Me(t)	0.11 μm	31.3 $^\circ$
*	↓440 \times	37.88%
PS	4.19 μm	119.9 $^\circ$
PS + Ph-Me(t)	1.44 μm	122.9 $^\circ$
*	↓2.91 \times	2.50%
ASA	0.61 μm	110.3 $^\circ$
ASA + Ph-Me(t)	118.55 μm	112.7 $^\circ$
*	↑5.16 \times	2.18%
SAN	0.45 μm	68.3 $^\circ$
SAN + Ph-Me(t)	0.06 μm	89.7 $^\circ$
*	↓7.50 \times	31.33%
PESU	60.25 μm	93.0 $^\circ$
PESU + Ph-Me(t)	0.22 μm	97.1 $^\circ$
*	↑3.65 \times	4.41%

* The increase (+)/decrease (–) of the fiber width/the percentage increase of the contact angle values.

It follows from Table 3 that the values of contact angles for nanolayers made from PA6 (22.7°) and PA6 with Ph-Me(t) (31.3°), SAN (68.3°) and SAN with Ph-Me(t) (89.7°) show slightly hydrophilic properties, while the contact angles for nanolayers made from PS (119.9°) and PS with Ph-Me(t) (122.9°), PESU (93.0°) and PESU with Ph-Me(t) (97.1°), ASA (110.3°) and ASA with Ph-Me(t) (112.7°) show slightly hydrophobic character.

3.2. Fibers made from Ph-Me(p) (Fiber 3)

A similar electrospinning experiment was also carried out with pure Ph-Me(p). The elemental composition of the resulting polyphosphazene nanofiber layer was also determined by EDX analysis (Figs. 5, 6A, B). The ATR-FTIR spectroscopy (Fig. 7) was used for determination Ph-Me(p) in the nanolayer.

Fig. 5 shows that the distribution of elements contained in Ph-Me(p) follows the structure of the nanofiber layer. The elemental composition of fibers is distinguished in the figure by different colors of elements.

The presence of these elements was also confirmed by the EDX analysis (Fig. 6A, B). The presence of fluorine and oxygen (Fig. 6B) can be explained by using fluorinated solvents (TFA) in the course of fiberizing.

It can be easily concluded from above mentioned results that the fibers are composed only from Ph-Me(p) with residues of solvent.

ATR-FTIR spectra of nanofibers formed from Ph-Me(p) were compared with non-fiberized Ph-Me(p) (Fig. 7). It follows from this figure that the ATR-FTIR spectra of both compared samples are identical. Therefore, it can be concluded that this nanolayer is made only from

Ph-Me(p) (with traces of the solvent, which were not evaporated completely, respectively).

The presence of phosphorus in Ph-Me(p) nanolayers was also confirmed using ^{31}P NMR analysis – for polymeric structures typically a broad signal around the base line with a chemical shift of 1.1 ppm (Fig. 8) [13].

The appearance of nanofibers is shown by SEM spectroscopy (Fig. 9). The fiber structure of nanolayers, prepared from THF, is homogenous, while fibers spun from TFA look a little etched (see the red circles in Fig. 9). Individual fibers are not distinguishable there.

The interaction between the nanolayer and water drops was also studied. Both nanolayers (formed from different solvents) have hydrophobic properties as follows from the contact angle values (Fig. 10). Fibers created from THF are a little bit more hydrophobic (124.1°) than fibers spun from TFA (114.2°). The width of Ph-Me(p) fibers created from THF is 1.38 μm and the width of fibers created from TFA is 0.94 μm .

3.3. Discussion of hydrophobicity

It follows from the above mentioned results that the formation of nanofibers from different commercial polymers (PA6, PS, ASA, SAN, PESU) modified by Ph-Me(t) is possible. The same conclusion can be claimed also for nanofibers made from polymeric Ph-Me(p) itself.

Fibrous materials themselves exhibit low wettability in comparison with the same property of a smooth surface of compact pure polymer matrix. It was found that the increased content of Ph-Me(t) in the commercial polymeric fibers (10%) leads to higher hydrophobicity of nanolayers. Generally, the presence of Ph-Me(t) improves unambiguously the final

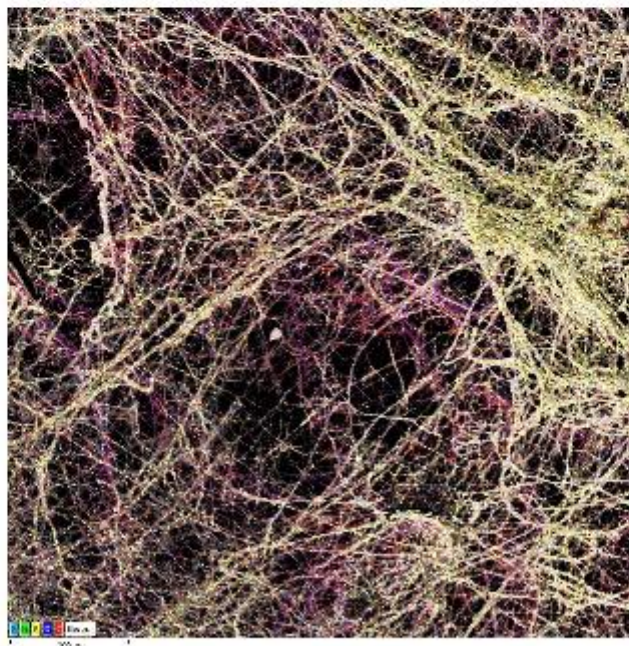


Fig. 5. EDX analysis, (nitrogen – green, phosphorus – yellow, carbon – red, and fluorine – light blue). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

hydrophobic properties of the whole nonwoven material. This also corresponds to the fact that surfaces created from extremely thin fibers exhibit better hydrophobicity. The comparison of the values of contact angles for commercial polymers with and without Ph-Me(t) is shown in Fig. 11.

With respect to the values of contact angles, we can divide commercial polymers into two basic groups – hydrophilic polymers (PAG, SAN) and hydrophobic ones (PS, ASA, PESU).

Ph-Me(t), as an additive, leads to the increase of hydrophobic properties of originally hydrophilic polymers (PAG, SAN) by about thirty

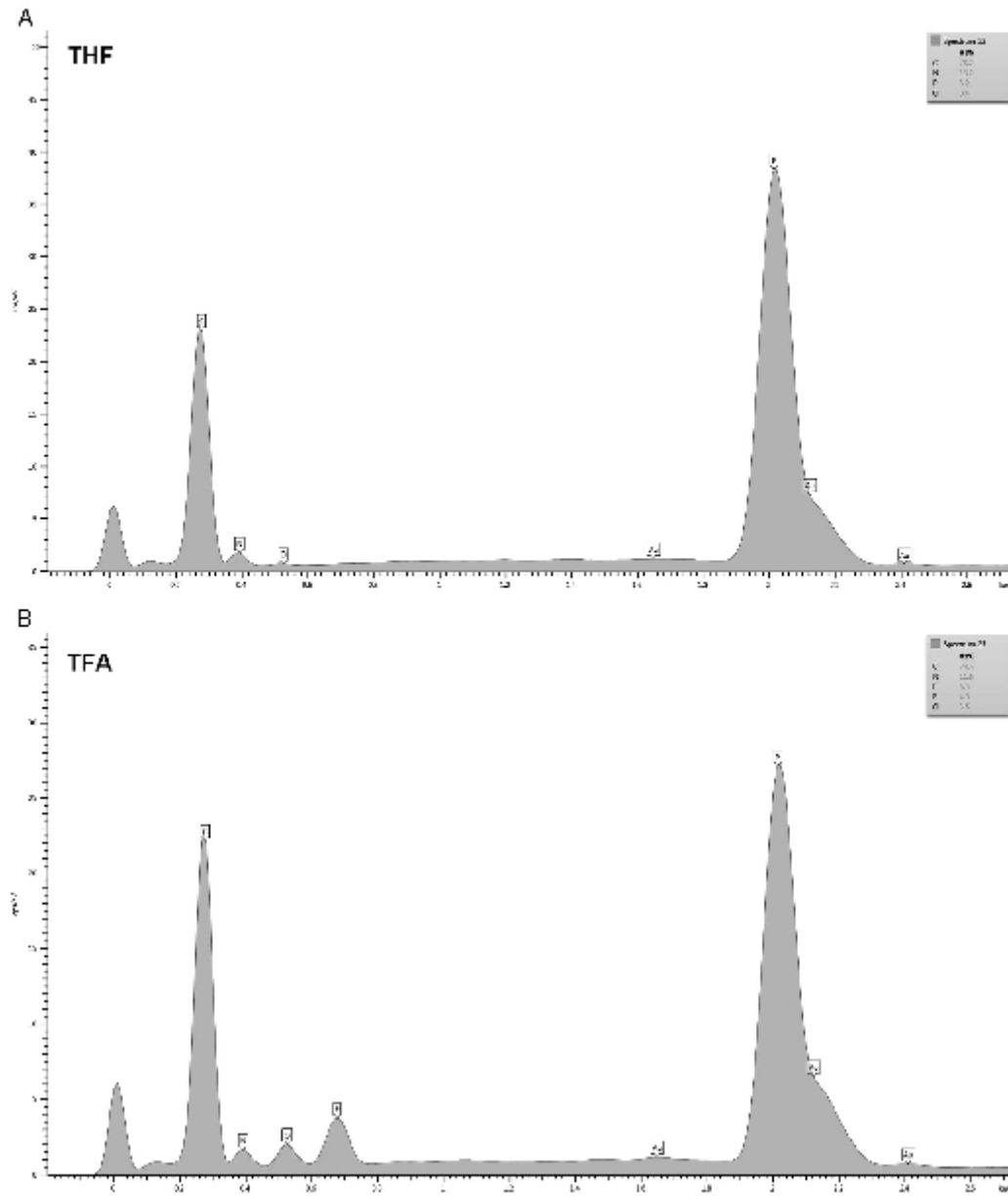


Fig. 6. A: EDX diagrams of Ph-Me(p) nanolayers created from THF B: EDX diagrams of Ph-Me(p) nanolayers created from TFA.

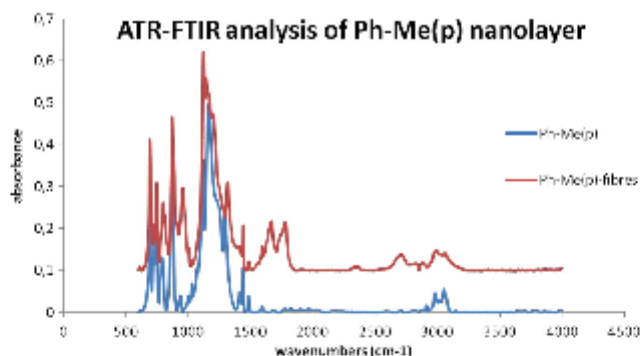


Fig. 7. ATR-FTIR analysis of Ph-Me(p) nanolayer.

percent in contrast to hydrophobic polymers (PS, ASA). Their hydrophobicity grows by only about two percent and for PESU polymer around 4%. The above mentioned results also show the significant influence of the original hydrophobicity of a commercial polymer on the final behavior of the prepared nanolayers. A change in contact angles is more significant for fibers made from more hydrophilic polymers (i.e. from PA6, SAN).

The experiments studying hydrophobicity and homogeneity were carried out using a pure Ph-Me(p) nanolayer, too. Although the size of the nanofibers created from THF is greater, they are more separated and they are spread homogeneously without any irregularities, in contrast with nanofibers created from TFA, which are thinner and not so homogeneous due to etched places. This is probably caused by a higher residual amount of TFA in these fiber areas.

The Ph-Me(p) nanolayer has higher hydrophobicity than layers created from commercial polymers with Ph-Me(t) as an additive. The wettability of nanolayer created from Ph-Me(p) dissolved in THF is worse than the wettability of layer from Ph-Me(p) and TFA.

3.4. Thermal stability of the Ph-Me(t) additive in comparison with Ph-Me(p)

It is well known that relatively high content of phosphorus and nitrogen in material leads to the increasing thermal stability [14]. Phosphazene compounds, containing PN groups in the backbone, have been studied for their thermal stability many times [14,15]. Therefore, the TGA analysis was carried out to determine the thermal properties of nanofibers.

The minimum thermal decomposition temperature (T_d^*) of polymeric Ph-Me(p) as well as trimer Ph-Me(t) was determined from TGA curves (see Figs. 12, 13).

The results of TGA analysis confirmed that polymeric Ph-Me(p) ($T_d^* = 230$ °C) decompose at higher temperature than trimer Ph-Me(t) ($T_d^* = 113,9$ °C). This result is rather surprising because the ratio of P/N in both substances is equal. That means there must be another reason for this difference. The possible explanation could be in the different structure of phosphazene backbone (cyclic trimer vs. linear polymer). It is highly probable that the thermal decomposition of Ph-Me(t), with relatively high tension of the cycle, is based on the disintegration of the cycle leading to short linear fragments with reactive centers, while almost no similar tension of linear polymeric Ph-Me(p) can be expected. Therefore the thermal decomposition of Ph-Me(p) occurs at a higher temperature as compared with Ph-Me(t).

Further experiments, in which the influence of Ph-Me(t) as the additive onto organic polymers/copolymers was studied, were carried out. T_d^* values, determined for nanofibers containing only commercial polymer/copolymer (Fibers 1) and for nanofibers with content of Ph-Me(t) (Fibers 2) are different (see Table 4).

The results in Table 4 show that T_d^* is significantly decreasing in case of PA6, ASA, PESU while in case of PS and SAN the difference is practically negligible. The explanation of this observation can be based

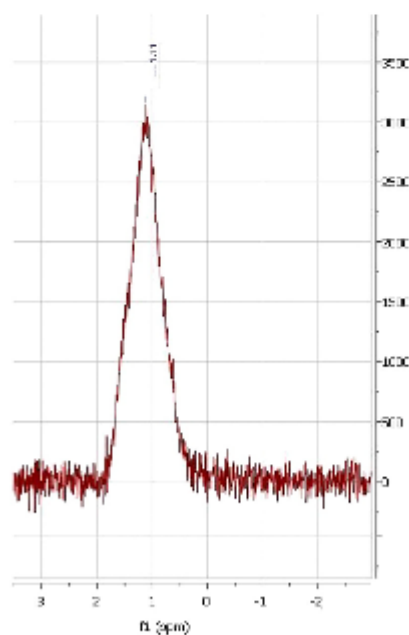


Fig. 8. ^{31}P NMR of Ph-Me(p).

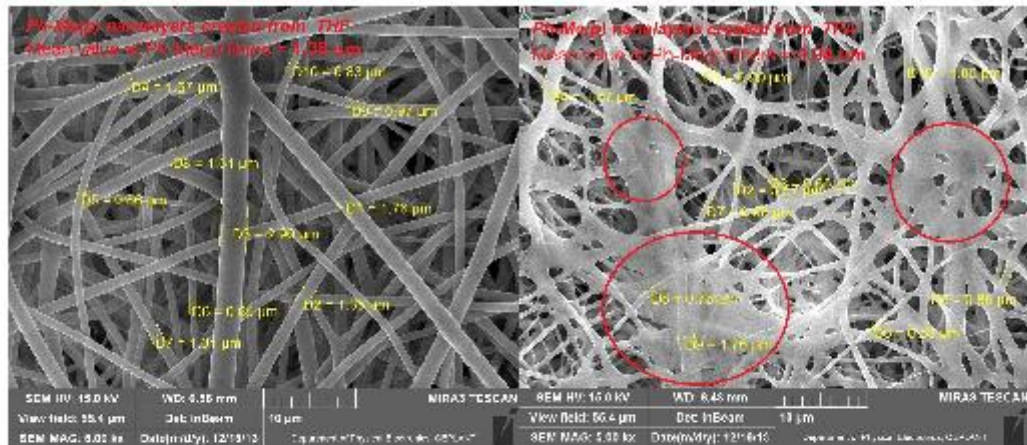


Fig. 9. SEM analysis of nanofibers from Ph-Me(p).

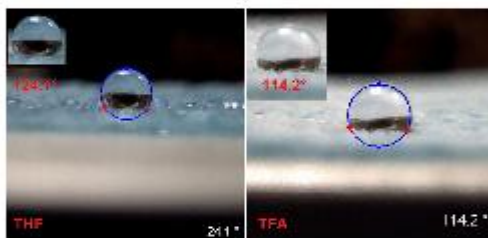


Fig. 10. SEE system analysis of Ph-Me(p) nanolayers.

on the fact that some polymers bear reactive groups or bonds (PA6–NH groups, SAN and ASA–CN groups and PESU has oxygen bridge in the backbone) while PS is relatively unreactive. It is probable that decomposed Ph-Me(t) in the form of short reactive linear chain, interacts

with reactive groups of PA6, SAN, ASA and PESU. Then, such modified polymers are predisposed to the easier decomposing of polymers/copolymers backbone which is confirmed by lower T_g . The PS backbone is relatively unreactive and so the effect of possible reaction between PS backbone and decomposed Ph-Me(t) is not observed.

4. Conclusion

The phosphazene derivative Ph-Me(t) was used as an additive in commercial polymers (PA6, PS, SAN, ASA, PESU) to form more hydrophobic nanofiber materials created by electrospinning technology. The polymeric form, Ph-Me(p) especially spun from THF, is an even more suitable variety for creating layers which are more hydrophobic and more thermal stable in a comparison with Ph-Me(t). It has been discovered that the presence of the additive Ph-Me(t) can positively increase the hydrophobicity of organic polymeric fibers, although the hydrophobic character of the commercial polymer itself has a greater impact on the resulting value of the water contact angle.

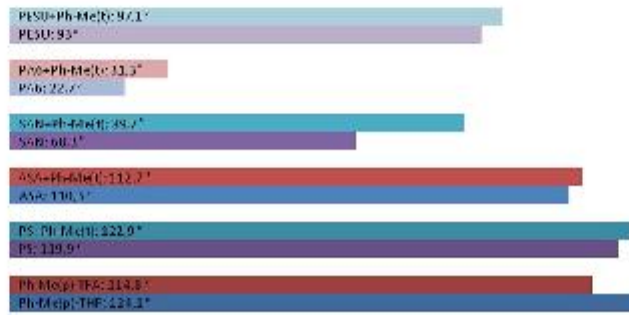


Fig. 11. The comparison of contact angles values measured on the nanolayer samples (Fibers 1, 2, 3).

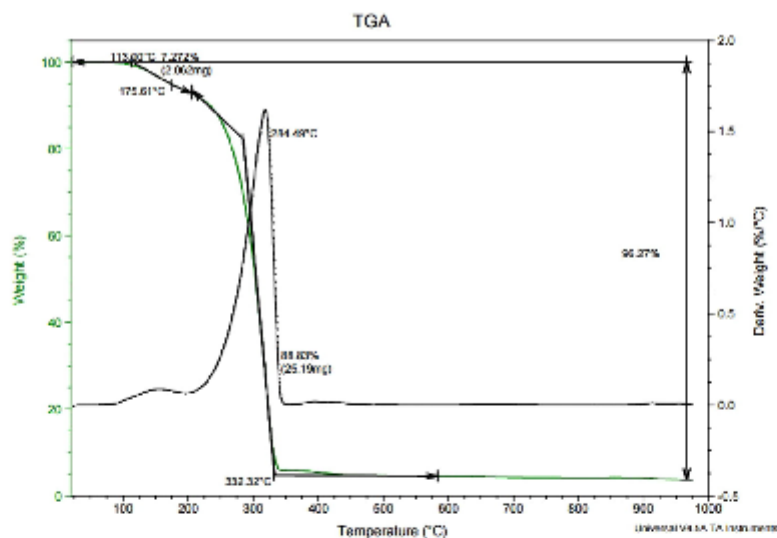


Fig. 12. TGA curves of Ph-Me(t).

Higher contact angle values were obtained for nanolayers in the presence of the Ph-Me(t) additive (in combination with all the aforementioned commercial polymers =Fibers 2) than for nanolayers made only from commercial polymers without the Ph-Me(t) additive (Fibers 1). The mere fact that nanofibers can be created from commercial polymers enriched with the Ph-Me(t) additive leads to the expansion of their application possibilities.

Although the use of Ph-Me(t) in commercial polymers improves the hydrophobic properties of nanofibers, it has been proposed to use Ph-

Me(p) itself as a material for forming nanofibers. Ph-Me(p) dissolved in THF can be electrospun into homogenic nanofibers which exhibit better hydrophobic properties and higher thermal stability than the other nanofibers described above.

It must also be mentioned that the synthesis of Ph-Me(p) is more complicated than the synthesis of Ph-Me(t) and so it must be considered, whether to use the combination of organic polymers and the Ph-Me(t) additive or whether using Ph-Me(p) itself for creating nanofibers is more suitable for practical application.

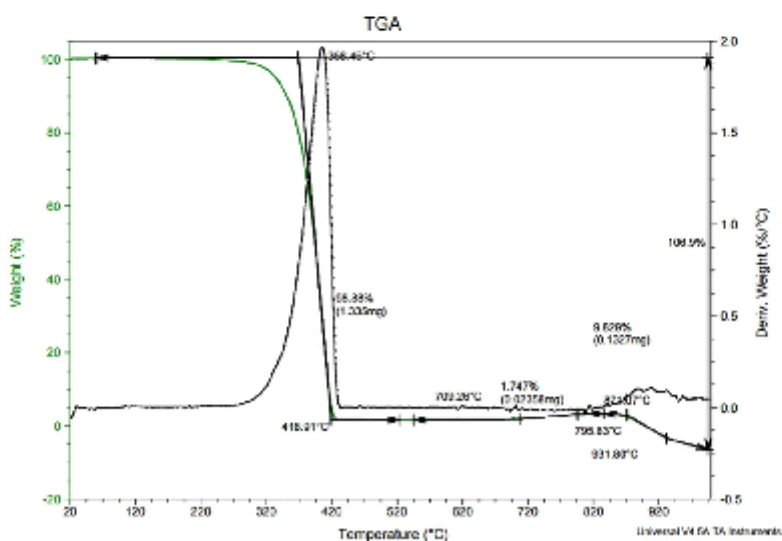


Fig. 13. TGA curves of Ph-Me(p).

Table 4
The comparison of minimum thermal decomposition temperatures from TGA for polymeric nanofibers with and without Pb-Me(t).

Fibers composition	T_{d}° (°C)	$T_{d}^{\circ}(\text{polymer}) - T_{d}^{\circ}(\text{polymer} + \text{Pb-Me}(t))$
PA6	342	-189 °C
PA6 + Pb-Me(t)	153	
PS	200	+10 °C
PS + Pb-Me(t)	210	
ASA	210	-120 °C
ASA + Pb-Me(t)	90	
SAN	230	-5 °C
SAN + Pb-Me(t)	225	
PESU	320	-210 °C
PESU + Pb-Me(t)	110	

T_{d}° = Minimum thermal decomposition temperature from TGA.

-/+ = the value of decrease/increase of T_{d}° .

Acknowledgments

FR-TII/413, Ministry of Industry & Trade, and LO1411 (CEPLANT plus), Ministry of Education, Youth and Sports of the CR/National Feasibility Program I.

This SEM analysis has been supported by the project LO1411 (NPU I) funded by Ministry of Education Youth and Sports of Czech Republic.

References

- [1] T. Kmečto, X. Wang, P. Wisian-Neilson, Surface chemical modification of poly(methylphenylphosphazene), *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 17 (2) (2007) 413–421, <http://dx.doi.org/10.1007/s10904-007-9121-8>, ISSN 1574-1443.
- [2] König, Alexander, BASF SE, Ramngeschützte thermoplastische Formmasse, <http://www.google.cz/patents/WO2012152805A1?cl=de&hl=cs>.
- [3] P. Wisian-Neilson, R.S. Johnson, H. Zhang, J.-H. Jung, R.H. Neilson, J. Ji, W.H. Watson, M. Krawiec, Reactions of N-silylphosphoranimines with alcohols: synthesis and structure of cyclic phosphazenes with nonterminal methyl and phenyl substituents, *Inorg. Chem.* 41 (18) (2002) 4775–4779, <http://dx.doi.org/10.1021/ic025760x> (ISSN 0020-1669).
- [4] H. Neilson, Robert Pamy Wisian-Neilson, Polyphosphazene compounds and method of preparation, <http://www.google.com/patents/US4523009>.
- [5] J. Doshi, D.H. Reneker, Electrospinning process and applications of electrospun fibers, *J. Electro. 35* (2–3) (1995) 151–160, [http://dx.doi.org/10.1016/0304-3886\(95\)00041-8](http://dx.doi.org/10.1016/0304-3886(95)00041-8) <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304388695000418> (ISSN 0304-3886).
- [6] A. Frenot, I.S. Chronakis, Polymernanofibers assembled by electrospinning, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 8 (1) (2003) 64–75, [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-0294\(03\)00004-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-0294(03)00004-9) <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359029403000049> (ISSN 13590294).
- [7] S. Ramakrishna, An Introduction to Electrospinning and Nanofibers, *World Scientific*, Hackensack, NJ, 2005 (382 pp, ISBN 978-0812554542).
- [8] S.-H. Tan, R. Inai, M. Kotaki, S. Ramakrishna, Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process, *Polymer* 46 (16) (2005) 6128–6134, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2005.05.058> <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386105006592> (ISSN 00323861).
- [9] N. Dault, S. De Vries, I. Sampers, B. Decoster, P. Westbroek, A. Damselin, P. De Jaes, K. De Clerck, S.W.H. Van Hulle, Potential of a functionalized nanofiber microfiltration membrane as an antibacterial water filter, *Desalination* 275 (1–3) (2011) 285–290, <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.012> <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916411002281> (ISSN 00119164).
- [10] R.K. Vucelja, J. Tarala, J. Pithoda, M. Albert, The synthesis and characterization of new aminoadamantane derivatives of hexachloro-cyclo-triphosphazene, *Polyhedron* 27 (9–10) (2008) 2077–2082, <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2008.04.001> <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277538708001757> (ISSN 02775387).
- [11] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH image to lim ag@: 25 years of image analysis, *Nat. Methods* 9 (7) (2012) 671–675, <http://dx.doi.org/10.1038/nmeth.2089> <http://www.nature.com/doi/10.1038/nmeth.2089> (ISSN 1548-7091).
- [12] ČSN EN 828, Adhesives – Wettability – Determination by Measurement of Contact Angle and Surface Free Energy of Solid Surface, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a standardizaci, Praha, 2013.
- [13] M. Cleria, R. De Jaegre, *Phosphazene: a Worldwide Insight*, xNova Science Publishers, New York, 2004 https://books.google.cz/books?id=NCP45_puCYC&pg=PR126&f=false https://books.google.cz/books?id=NCP45_puCYC&pg=PR126&f=false (1047 pp, ISBN 15-903-3423-X).
- [14] R. Liu, X. Wang, Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene-based epoxy resin, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (4) (2009) 617–624, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polydegradstab.2009.01.008> <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391009000111> [online], [cit. 2015-12-17], ISSN 01413910.
- [15] P. Wisian-Neilson, R.R. Ford, R.H. Neilson, A.K. Roy, Silylated derivatives of poly[(meth)yl(phenyl)phosphazene], *Macromolecules* 19 (7) (1986) 2089–2094, <http://dx.doi.org/10.1021/ma00161a057> <http://pubs.a.c.org/doi/abs/10.1021/ma00161a057> [online], [cit. 2015-12-17], ISSN 0024-9297.



Synthesis and Application of Hexaallylamino-cyclo-triphosphazene as Flame Retardant in Latex Coatings

Jana Machotova, Lucie Zarybnicka, Adela Ruckerova, Radka Bacovska, Jozef Rychly & Ales Imramovsky

To cite this article: Jana Machotova, Lucie Zarybnicka, Adela Ruckerova, Radka Bacovska, Jozef Rychly & Ales Imramovsky (2017) Synthesis and Application of Hexaallylamino-cyclo-triphosphazene as Flame Retardant in Latex Coatings, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 56:5, 563-571, DOI: [10.1080/03602559.2016.1233262](https://doi.org/10.1080/03602559.2016.1233262)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/03602559.2016.1233262>



Accepted author version posted online: 20 Oct 2016.
Published online: 20 Oct 2016.



Submit your article to this journal



Article views: 7



View related articles



View Crossmark data

Full Terms & Conditions of access and use can be found at
<http://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=lpte20>

Synthesis and Application of Hexaallylamino-cyclo-triphosphazene as Flame Retardant in Latex Coatings

Jana Machotová^a, Lucie Zarybnická^b, Adela Ruckerová^a, Radka Bacovská^b, Jozef Rychlý^c, and Ales Imramovský^d

^aInstitute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice, Czech Republic; ^bDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Brno, Czech Republic; ^cPolymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovak Republic; ^dInstitute of Organic Chemistry and Technology, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice, Czech Republic

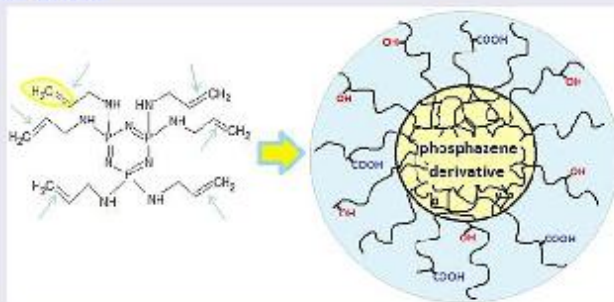
ABSTRACT

The paper deals with a novel flame retardant and its application in waterborne coatings. The flame retardant was synthesized from hexachloro-cyclo-triphosphazene by nucleophilic substitution with allylamine. Functionalized emulsion copolymers bearing in the structure hexaallylamino-cyclo-triphosphazene were prepared by the semicontinuous emulsion polymerization. The latexes were used as the main component of transparent coating systems cured by melamine formaldehyde resin. The incorporation hexaallylamino-cyclo-triphosphazene did not affect transparency, flexibility, and toughness of resulting coatings and increased their flame stability in terms of the amount of smoke release and maximum average rate of heat emission indicating a slower flame spread during the material combustion.

KEYWORDS

Cone calorimeter; core-shell latex; emulsion polymerization; flame retardant; phosphazene

GRAPHICAL ABSTRACT



Introduction

During the last decades, increasing numbers of coating suppliers are moving to waterborne technology to meet volatile organic compound (VOC) targets set by the government regulation laws. Thus, traditional solvent-based coatings are being substituted by environmentally friendly waterborne coatings offering a wide application range of products, starting from paints and plasters for the construction industry, through wood paints and varnishes to paints for metal protection and decorative system^[1,2]. However, performances such as quick

drying, adhesion strength, water resistance, and mechanical properties of the latter are generally inferior to those of the former and many attempts to improve them are being continued^[3–6].

The film formation of conventional latex coatings primarily relies on coalescence of thermoplastic polymeric particles to provide mechanical properties and chemical resistance. Coalescence is a result of physical entanglement of polymeric molecules, and consequently it is not an adequate substitute for the chemical cross-linking. Hence, the cross-linking technology has frequently been incorporated into latex coatings to

CONTACT Jana Machotová jana.machotova@upce.cz Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentska 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic.

Color versions of one or more of the figures in this article can be found online at www.tandfonline.com/lpte.

© 2017 Taylor & Francis

improve their performance^[7,8]. A widely used thermoset coating technology is based on acrylic latexes containing carboxyl and hydroxyl functional groups. These materials are commonly reacted with melamine formaldehyde (MF) cross-linkers during the curing cycle of the thermoset coating^[9–13]. The primary cross-linking reaction takes place between a preferably primary hydroxyl group on the emulsion polymer and an alkoxymethyl on the MF cross-linker. The alkyl is usually a methyl, butyl, or isobutyl group. Usually, a high baking temperature (150–200°C) is required to cross-link the baking finishes currently used in industry. These types of thermoset coatings possess many excellent performance properties including light stability and water resistance, which is important for products that will be subjected to exterior exposure.

For special applications, increased flame stability of coating materials may be appreciated. To enhance special safety properties in terms of reduced flammability, the incorporation of derivatives of halogeno-cyclo-phosphazenes into the polymer backbone may offer solutions. Hexahalogeno-cyclo-triphosphazenes contain alternating phosphorus and nitrogen atoms in the cycle with two substituents attached to the phosphorus atoms. These compounds exhibit unusual thermal properties, such as flame retardancy and self-extinguishability^[14,15]. During the endothermic thermal decomposition of phosphazene-based polymers, phosphate, metaphosphate, and polyphosphate compounds are generated and a non-volatile protective barrier layer on the polymer surface is formed, cutting off the supply of oxygen^[16,17]. The most significant halogeno-cyclo-phosphazenes include hexachloro-cyclo-triphosphazene (HCCTP) which was first synthesized by J. von Liebig in 1834. The typical reaction of HCCTP is a nucleophilic substitution. The nucleophile, being able to pass its free electron toward the attacking electrophilic phosphorus atom, belongs usually to the group of amines, alcoholates, alcohols, or thiols. Several derivatives of HCCTP have already been synthesized and used as flame retardants and antioxidants in polymers^[18–26]. Nevertheless, the covalent bonding of HCCTP derivatives into emulsion polymers and their utilization as flame retardants in latex coatings has not been reported so far to the best of our knowledge.

In the present work, we concentrated on the synthesis of a new flame retardant using nucleophilic substitution of HCCTP with allylamine. The resulting hexaallylamino-cyclo-triphosphazene (HACTP) was incorporated into acrylic polymers during the emulsion polymerization and the latexes were further used for the development of low VOC thermosetting transparent coating systems. The final coating properties were evaluated with emphasis on the flame stability determined using dual-cone calorimeter measurements.

Experimental

Materials

Allylamine and HCCTP were used for the synthesis of the HACTP flame retardant and were purchased from Sigma-Aldrich, Czech Republic. Latexes investigated in this research work were synthesized by methyl methacrylate, butyl acrylate, methacrylic acid (MAA), allyl methacrylate (AMA) and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA). All the monomers were purchased from Rohm (Germany). Disponil FES 993 IS (BASF, Czech Republic) was used as a surfactant, 4,4'-azobis(4-cyanovaleric acid) (VAZO 68, Biosynth, Switzerland) was utilized as an initiator of the polymerization reaction, and sodium hydrogen carbonate (NaHCO₃, Penta, Czech Republic) was used as a buffer. CYMEL 303 LF was utilized as the MF cross-linker and was kindly obtained from Allnex, Czech Republic. Tetrahydrofuran (THF, Penta, Czech Republic) was stored under anhydrous conditions using activated molecular sieves. All the chemicals were utilized as received without any further purification.

Synthesis and characterization of hexaallylamino-cyclo-triphosphazene

The synthesis of HACTP was performed under anhydrous conditions in an inert argon atmosphere using Schlenk containers. The synthesis reaction of the phosphazene derivative is shown in Figure 1. A Schlenk flask was filled in with 0.0014 mol of HCCTP and 20 ml

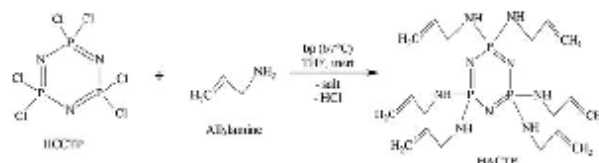


Figure 1. Schematic representation of the synthesis reaction of hexaallylamino-cyclo-triphosphazene.

of THF under an inert atmosphere. A total of 0.0073 mol of allylamine was slowly added dropwise into the stirred reaction mixture at the boiling point of THF. The reaction was terminated after 72 h followed by filtration of resulting salts. Three times washing with THF was followed by vacuum distillation to remove THF from the product. The preparation of HACTP was monitored during the synthesis by means of thin-layer chromatography and the identity of the prepared derivative was confirmed also by measuring the melting point. The final product was characterized by $^{31}\text{P}(\text{H})$ NMR, elemental analysis, mass spectrometry (MS), and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy.

$^{31}\text{P}(\text{H})$ NMR spectra (δ , ppm; J, Hz) were recorded using a Bruker Avance DRX 300 instrument (Bruker Corp., Germany) at the frequency of ^{31}P : 202.46 MHz and 85% H_3PO_4 (as the external standard). The samples were sealed in Simax tubes (diameter 4 mm), inserted in NMR cuvettes (diameter 5 mm) filled with D_2O (external lock). The spectra were measured in the coaxial NMR cuvette system. The elemental analysis was performed on a FLASH Organic 2000 Elemental Analyzer (Thermo Scientific, USA), which can detect carbon, hydrogen, nitrogen, and sulfur. Determination of chlorine was performed by combustion in oxygen atmosphere followed by titration with sulfuric acid according to Schöniger^[27]. The method was tested on *o*-chlorobenzoic acid standard containing chlorine at the concentration 21.915%.

Fourier transform infrared spectroscopy of the samples was performed on a Nicolet iS50 (Thermo Scientific, USA) with integrated diamond ATR FT-Raman module. The FTIR spectrometer with an integrated module and ATR fully reflective optics has a broadband DLATGS detector to make measurements in the area 5,000–100 cm^{-1} . The spectral resolution of the device is 0.09 cm^{-1} . MS was performed on the instrument MSD Model 5975B (Agilent Technologies, USA) with a probe for direct entry. Mass selective detector operated in electron impacts ionization mode with

the ionization energy of 70 eV. The samples for the MS analysis were prepared as methanol solution in the concentration of 0.01 wt%.

Preparation and characterization of latexes

Latexes of functionalized core-shell particles bearing in the structure a flame retardant were synthesized by the semicontinuous nonseeded emulsion polymerization comprising a variable content of acrylic monomers (Table 1). The prepared HACTP was shown to be readily soluble in the utilized acrylic monomers and was incorporated into core, shell, and core-shell structure of latex particles, respectively. The core/shell weight ratio of latex particles was 1/1, which means a shell thickness about 10% of the particle diameter. The nature of acrylic monomers forming core and shell phases was chosen to achieve a calculated T_g (using the Fox equation^[28]) of approximately 12 and 3°C, respectively. If HACTP was not applied in the monomer composition of core phase, AMA was utilized instead to achieve a slight cross-linking with the aim to maintain mechanical properties and chemical resistance of resulting polymer materials comparable with the polymers containing HACTP in the core of latex particles. The shell layer of all latex particles included a constant amount of HEMA repeat units to provide hydroxyl functionalities for interfacial cross-linking by the reaction with MF resin added during latex coating formulation. To improve the colloidal stability of latexes and to ensure the acid catalysis of the MF cross-linking reaction, carboxyl functionalities were introduced into the structure of core and shell layers by copolymerization with a constant amount of MAA into all the prepared emulsion copolymers.

The latexes were produced in a 700-ml glass reactor under nitrogen atmosphere at 85°C. The reactor charge was put into the reactor and heated to the polymerization temperature. Then the monomer emulsion was fed into the stirred reactor at feeding rate about 2 ml min^{-1} in two steps: (1) Core preparation, (2) shell preparation.

Table 1. Composition and characteristics of latexes based on core-shell particles containing hexaallylamino-cyclo-triphosphazene (HACTP).

Sample	Composition of monomer feeds (wt%) MMA/BA/MAA/AMA/HEMA/HACTP		Particle size in the water phase (nm)		T_g (°C)	Gel content (wt%)
	Core	Shell	Core	Core-shell		
L0-0	51.5/45/2/1.5/0/0	23/45/2/0/30/0	100	131	20.9	91.1
L0-P _{0.1}	51.5/45/2/1.5/0/0	22.9/45/2/0/30/0.1	112	135	22.5	93.4
L0-P _{0.2}	51.5/45/2/1.5/0/0	22.8/45/2/0/30/0.2	95	126	23.9	94.6
LP _{0.4} -0	52.6/45/2/0/0/0.4	23/45/2/0/30/0	92	120	18.4	86.2
LP _{0.4} -P _{0.1}	52.6/45/2/0/0/0.4	22.9/45/2/0/30/0.1	107	132	20.2	88.6
LP _{0.4} -P _{0.2}	52.6/45/2/0/0/0.4	22.8/45/2/0/30/0.2	111	137	21.3	90.1

MMA, methyl methacrylate; MAA, methacrylic acid; BA, butyl acrylate; AMA, allyl methacrylate; HEMA, 2-hydroxyethyl methacrylate.

Table 2. Recipe of emulsion polymerization.

Reactor charge:	
Water (g)	80
NaHCO ₃	0.22
Disponil FES 993 IS (g)	0.5
VAZO 68 (g)	0.4
Monomer emulsion (core):	
Water(g)	75
NaHCO ₃	0.22
Disponil FES 993 IS (g)	7.3
VAZO 68 (g)	0.4
Monomers (g)	100
Monomer emulsion (shell):	
Water (g)	75
NaHCO ₃	0.22
Disponil FES 993 IS (g)	7.3
VAZO 68 (g)	0.4
Monomers (g)	100

After that, during 2 h of hold period, the polymerization was completed. The recipe of emulsion polymerization is shown in Table 2. The pH was adjusted to 8.5 with 20 wt% *N,N'*-dimethylethanolamine solution. The solid content of final latexes was about 45 wt%.

The average particle sizes of latex particles in the water phase were obtained from dynamic light scattering (DLS) experiments performed using a Coulter N4 Plus instrument (Coulter Corp., UK). All the DLS measurements were conducted at 25°C. The concentration of the measured polymer dispersion was approximately 0.05 wt% of solid. For the glass transition temperature (T_g) and the gel content measurements, specimens were prepared by pouring the latexes into a silicone mold. Films were formed by water evaporation at room temperature for a month. The T_g of the dried latex copolymers was determined by means of differential scanning calorimetry (DSC) using a Pyris 1 DSC instrument (PerkinElmer, USA). The measurements were performed at the heating rate of 10°C min⁻¹ under N₂ atmosphere. The testing temperature range was -80 to 120°C. The gel content of microgel copolymers was determined according to CSN EN ISO 6427 using a 24-h extraction with THF in a Soxhlet extractor. Around 1 g of the dried latex sample was put into the thimble. After the extraction, the thimble was dried in an oven at 75°C for 6 h, cooled in a desiccator overnight, and the gel content was calculated from the initial and final weights, assuming that the gelled material remained in the thimble. The presence of bonded HACTP in latex particles was investigated by ³¹P(H) NMR by testing the gelled polymer material that remained after the 24-h extraction with THF. The microgels LP_{0.4}-0 (synthesized in the presence of 0.4 wt% of HACTP in monomer feeds forming the core of latex particles) and the microgels LO-P_{0.2} (synthesized in the presence of 0.2 wt% of HACTP in monomer feeds forming the shell structure of latex particles) were the

subject of the analysis. ³¹P(H) NMR spectra (δ , ppm; J, Hz) were recorded using a Bruker Avance III (tm) spectrometer (Bruker, Corp., Germany) at the frequency of ³¹P: 500 MHz equipped with MAS VTN 500SB BL4 N-P/F-H probe. The samples were filled into 4-mm ZrO₂ rotor with the rotation speed 10 kHz. The hydrogen atoms' splitting was not observed because of using zig—inverse-gated decoupling program.

Preparation and evaluation of latex thermosetting coatings

To produce thermosetting coating systems based on latex particles bearing a flame retardant, MF resin CYMEL 303 LF in the amount corresponding to the weight ratio of the emulsion polymer/MF cross-linker of 5/1 (based on total solids) was added to the latex with agitation. No coalescing solvents were used. The coating films with a wet thickness of 120 μ m were cast on glass and metallic panels by drawing the thermosetting coating systems using a blade applicator. The film formation process was performed first by leaving the films at room temperature (23°C) for 24 h to achieve water evaporation and sufficient coalescence of latex particles; second by curing the films at 130°C for 3 h in a hot-air oven to reach a high level of conversion of the cross-linking reaction between HEMA functional groups and MF hardener.

The resulting coating films based on latex particles containing variable amount of HACTP in their core, shell, and core-shell structure, respectively, were evaluated for their gloss, hardness, adhesion, impact resistance, chemical resistance, and flame stability. The dry film thickness was determined using a three-point instrument (BYK-Gardner, Germany); in the case of films prepared on glass panel, thickness of specimen on metallic panels was measured by the SAUTER TE 1250-0.1 F Digital Coating Gauge (SAUTER, Germany). The gloss of coatings was measured by a micro TRI-gloss μ instrument (BYK-Gardner, Germany) using a gloss-measuring geometry 60°. The hardness of test films was measured by the pendulum hardness tester "Persoz" pendulum (BYK-Gardner, Germany) following the CSN EN ISO 1522. The adhesion was determined using the crosscut tester (Elcometer Instruments, UK) following the CSN ISO 2409. The impact resistance was evaluated according to CSN EN ISO 6272 using the Elcometer 1615 Variable Impact Tester (Elcometer Instruments, UK) and the chemical resistance was determined by methyl ethyl ketone rubbing following ASTM D 4752. All experiments were performed at room temperature (23 \pm 1°C).

For evaluating the flame stability using the dual-cone calorimeter (Fire Testing Technology, UK), specimens of the approximate dimensions $80 \times 50 \times 4 \text{ mm}^3$ were prepared by pouring the thermosetting coating systems into a silicone mold. Films were air-dried at room temperature (23°C) for 5 days and then cured at 130°C for 3 h in a hot-air oven. The measurements were performed in a sample holder suitable for testing thermally thin materials. The center of a measured sample was situated at 6 cm from the lowest part of the cone heater. The heat release rate was calibrated by burning methane. The cone radiancy 25 kW m^{-2} corresponds to a cone temperature of 680°C . It was set from the calibration diagram for a distance of the sample from the cone edge of 6 cm^[29]. For each sample, three specimens were tested and averaged values of the results were collected.

Results and discussion

Characterization of synthesized phosphazene derivative

The prepared HACTP was characterized by means of elemental analysis; the elements C, H, N present in the compound were determined. The determination of chlorine was made by combustion in an oxygen atmosphere to verify the full substitution of Cl atoms. The amount of phosphorus elements was calculated additionally. The obtained data are listed in Table 3. It is evident that the theoretical contents of individual elements C, H, N, P, and Cl in the synthesized HACTP molecule are consistent with the experimental results, which confirm the theoretical structure of the prepared derivative. Further, the synthesized derivative was characterized by means of ^{31}P (H) NMR analysis. The full substitution of HCCTP was demonstrated by a singlet in the ^{31}P (H) NMR spectrum at a chemical shift δ (S) = 18.79 ppm, as shown in Figure 2.

The synthesized HACTP was also characterized by FTIR spectroscopy. FTIR spectrum is shown in Figure 3. The P-N cycle vibration is located at 1,213 and $1,190 \text{ cm}^{-1}$, the vibration for the N-H bond corresponds to $3,273$ and $1,607 \text{ cm}^{-1}$. Valence vibrations (ν_{as} and ν_{s}) of C-H_x groups ($x = 1-3$) were found between

Table 3. Results of elemental analysis of hexaallylamino-cyclo-triphosphazene.

Element	Theory (%)	Experiment (%)
C	45.86	45.18 ± 0.03
H	7.70	7.67 ± 0.02
N	26.74	25.15 ± 0.03
P	19.71	19.82 ± 0.02
Cl	—	—

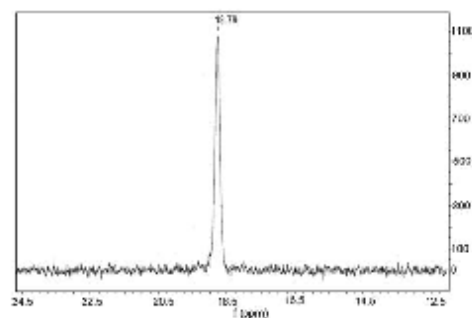


Figure 2. ^{31}P (H) NMR spectrum for the synthesized HACTP. Note: HACTP, hexaallylamino-cyclo-triphosphazene.

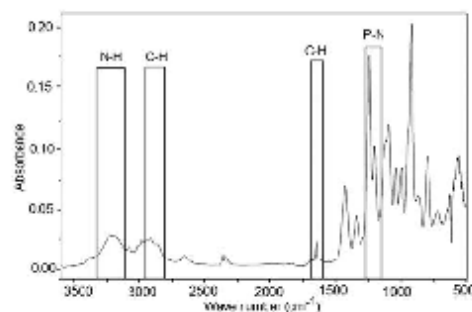


Figure 3. FTIR spectrum for the synthesized HACTP. Note: HACTP, hexaallylamino-cyclo-triphosphazene; FTIR, Fourier transform infrared.

$2,849$ and $2,932 \text{ cm}^{-1}$. Bands of deformation vibrations δ_{as} of C-H_x groups ($x = 1-3$) occurred in the region between $1,508$ and $1,553 \text{ cm}^{-1}$. Vibrations (ν_{as}) at 551 cm^{-1} corresponding to P-Cl groups are missing, which confirms the full nucleophilic substitution of HCCTP. The successfulness of the synthesis of HACTP was monitored by mass spectrometry as well. The MS spectrum is presented in Figure 4. The theoretical molar mass of HACTP is $471.45 \text{ g mol}^{-1}$. MS results revealed that almost the identical value of 471.9 g mol^{-1} was obtained, which corresponds to a fully substituted derivative.

Characterization of latex copolymers

Latexes with negligible amount of coagulum (0.2–0.7%) were synthesized by the semicontinuous nonseeded emulsion polymerization process with varying levels and location of HACTP molecules in core, shell, and core-shell compositions and were stable for over 5

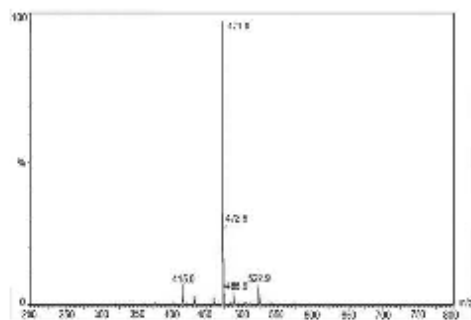


Figure 4. MS spectrum for the synthesized HACTP. Note: HACTP, hexaallymino-cyclo-triphosphazene.

months. The presence of copolymerized HACTP in the synthesized emulsion copolymers was tested using $^{31}\text{P(H)}$ NMR analysis of two representative copolymers, namely, $\text{LP}_{0.2}$ (containing theoretically 0.2 wt% of phosphazene derivative in the shell structure of latex particles) and $\text{LP}_{0.4-0}$ (bearing theoretically 0.4 wt% of HACTP in the core structure of latex particles). Before the analysis, THF extraction of the copolymer samples was performed and both the high-molar mass polymer material (gel fraction) and the low-molar mass soluble material (sol fraction) were analyzed. It was found that the spectra of both samples of the extracted low-molar mass molecules revealed the absence of phosphazene derivative. In the case of gel fractions of both investigated emulsion copolymers, almost the identical ^{31}P NMR spectra were obtained; the representative spectrum of the $\text{LP}_{0.4-0}$ gel fraction is shown in

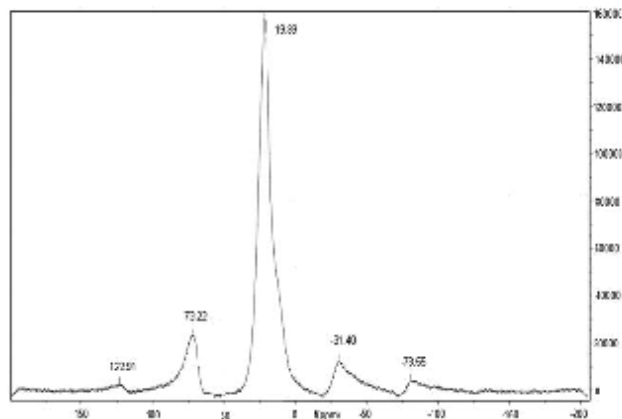


Figure 5. $^{31}\text{P(H)}$ NMR spectrum for the gel fraction of the copolymer $\text{LP}_{0.4-0}$ containing theoretically 0.4 wt% of HACTP in the core structure of latex particles. Note: HACTP, hexaallymino-cyclo-triphosphazene.

Figure 5. It can be seen clearly that a singlet at a chemical shift δ (S) = 21.63 ppm occurred in the spectrum of the high-molar mass polymer fraction, which indicates the presence of HACTP molecules. Hence, it can be stated that HACTP was incorporated into the macromolecular structure of acrylic polymers through the emulsion polymerization technique proceeding at standard conditions.

The prepared latex copolymers were studied from the point of view of particle size in water phase, glass transition temperature, and gel content with respect to HACTP concentration and location inside the latex particles. These characteristic properties are listed in Table 1. For proving the core-shell morphology of latex particles, the diameters of core particles (samples taken after finishing the core polymerization step) and the resulting core-shell particles were determined. Diameters of core particles varied from 92 to 112 nm, whereas particle sizes of core-shell particles were between 120 and 137 nm, which is in a good accordance with the calculated dimension of shell thickness about 10% of the particle diameter. The DLS results showed further that the latex particle size was not affected significantly by both the amount and location of HACTP in emulsion copolymers. Nevertheless, T_g and gel content values were shown to be influenced markedly by the content of HACTP in latex particles. Although the pendant allyl double bonds of HACTP were supposed to remain partly unreacted (because of steric hindrance effects and lower reactivity in comparison to vinyl groups of acrylic monomers) and therefore the cross-linking ability of the phosphazene derivative was believed to be suppressed, the glass transition

temperature and gel content of emulsion copolymers were found to be increased with the growing content of HACTP. In the case of emulsion copolymers containing 0.4 wt% of HACTP in the core structure, a slightly lower gel content was determined in comparison with copolymers comprising the core cross-linked using 1.5 wt% of AMA. Taking into account that AMA (bearing one more reactive vinyl double bond and one less reactive allyl double bond) was used approximately in fivefold excess related to HACTP (containing six allyl double bonds), this phenomenon is not surprising. The relatively high gel content of 86.2% determined for emulsion copolymers LP_{0.4-0} (containing HACTP-cross-linked core structure) can be explained by two ways; first, the HACTP-generated network and second, chain transfer reactions occurring at radical polymerizations of alkyl acrylates which are responsible for the formation of branched or even cross-linked macromolecules. It was found further that the gel content was increased with the growing content of HACTP in shell structures of latex particles having AMA-cross-linked and HACTP-cross-linked core. This effect clearly reveals the formation of cross-links and leads us to conclude that in the process of emulsion polymerization of common acrylic monomers, HACTP was proved to act as an efficient cross-linker leading to the formation of latex particles of microgel structure.

Evaluation of coatings

Coating films cast by thermosetting two package aqueous coating systems based on the HACTP-modified emulsion microgels and MF cross-linker were prepared and their properties were tested. All the coating systems were able to form high-quality transparent films. Dry film thickness of the coatings was approximately 60 µm. The effect of HACTP on final coating properties is presented in Table 4. A slight enhancement of hardness of coating films was observed with the increasing content of HACTP in the shell layer of microgel particles. This fact can be attributed to increased

network density of resulting polymer materials, which is consistent with T_g elevation of the corresponding emulsion copolymers (Table 4). It was shown further that all the tested coatings exhibited high gloss and superior adhesion to glass and steel substrates. Also, the impact resistance and chemical resistance of the resulting coatings were shown to reach maximum values suggesting the formation of cross-linked and elastic polymer materials in which sufficient coalescence of latex particles had been achieved before the MF cross-linking took place. It was found as well that HACTP amount or site inside latex particles did not deteriorate all the above-mentioned coating characteristics in comparison with the HACTP-free coatings.

As our system of interest was focused on the evaluation of flame retardancy of the prepared phosphazene derivative in the resulting coatings, the effect of HACTP amount and location inside latex particles on combustion of MF-cured coatings was studied as well. The results obtained from measurements using dual-cone calorimeter are presented in Table 5. It was found that the coatings comprising HACTP exhibited lower values of mean heat release rate, mean effective heat of combustion, and total heat release. This phenomenon is more pronounced with the increasing HACTP content, which indicates a slower flame spread due to incorporated HACTP. Decreased values of total smoke release during combustion of samples containing HACTP may reflect a more efficient oxidation of hydrocarbon chains in the presence of the phosphorus compound. It is assumed that the phosphorus atom reacts in the gas phase where the PO• radical is playing the main role^[30]. In the case of values of total oxygen consumed, no significant effect of HACTP presence was proved. Nevertheless, one of the most important criteria of the flammability evaluation is the maximum average rate of heat emission that decreased markedly by the growing content of HACTP in the tested coating materials. These results lead us to conclude that HACTP did act as a flame retardant in the investigated coating materials. The flame stability was influenced mainly

Table 4. Comparison of final properties of coating films based on latex particles differing in the amount and location of phosphazene derivative.

Sample	HACTP content (wt%)		Gloss 60° (%)	Hardness (%)	Adhesion (degree of flaking)		Impact resistance (cm)	MEK resistance (number of strikes)
	Core	Shell			Glass	Steel		
L0-0	0	0	86	25.9	0*	0*	above 100*	above 300*
L0-P _{0.1}	0	0.1	84	27.1				
L0-P _{0.2}	0	0.2	86	27.9				
LP _{0.4-0}	0.4	0	83	22.1				
LP _{0.4-P_{0.1}}	0.4	0.1	84	23.5				
LP _{0.4-P_{0.2}}	0.4	0.2	87	25.1				

HACTP, hexaallylamino-cyclo-triphosphazene.

*Maximum evaluative value (representing the best property).

Table 5. Results of combustion in a cone calorimeter for MF-cured coatings based on latex particles differing in the amount and location of HACTP.

Evaluated parameter ^a	L0-0	L0-P _{0,1}	L0-P _{0,2}	LP _{0,1} -0	LP _{0,1} -P _{0,1}	LP _{0,1} -P _{0,2}
Mean heat release rate (kW m ⁻² g)	32.7	29.4	28.9	25.1	24.0	20.9
Mean effective heat of combustion (MJ kg ⁻¹ g)	3.04	2.58	2.51	2.19	2.22	1.88
Total heat release (MJ m ⁻² g)	8.15	7.90	7.82	7.56	7.53	6.87
Total oxygen consumed (g g ⁻¹)	1.42	1.49	1.48	1.52	1.49	1.45
Total smoke release (m ³ m ⁻² g)	80.0	75.8	69.1	59.7	59.1	52.4
Maximum average rate of heat emission (kW m ⁻² g)	37.2	34.3	32.2	31.8	28.9	27.0

HACTP, hexaallylamino-cyclo-triphosphazene.

^aAll evaluated parameters are related to the initial mass of a tested sample.

by the HACTP content, while the HACTP location inside emulsion microgels was not proved to be of great importance.

Conclusion

Hexaallylamino-cyclo-triphosphazene was successfully prepared by nucleophilic substitution of HCCTP with allyl amine using the one-step synthesis. The structure of HACTP was verified using ³¹P(H) NMR, elemental analysis, mass spectrometry, and FTIR spectroscopy. The prepared phosphazene derivative was incorporated into the macromolecular structure of acrylic polymers through the emulsion polymerization technique proceeding at standard conditions, which was evidenced by ³¹P(H) NMR. During the emulsion polymerization of acrylic comonomers, HACTP performed the function of an efficient cross-linker leading to the formation of latex particles of microgel structure. In addition to that, the basic objective of this work was to evaluate the flame retardancy of the prepared phosphazene derivative in the thermosetting aqueous coatings based on the HACTP-modified emulsion microgels and MF cross-linker. The presence of HACTP was found to cause decreased amount of produced smoke and a slower flame spread during the material combustion without affecting transparency, flexibility, toughness, and adhesive properties of resulting coatings. Thus, it can be concluded that HACTP acted as a flame retardant and low VOC thermosetting transparent coating systems with increased flame stability were developed, having a potential application as primer as well as topcoats.

Acknowledgment

The Technological Agency of the Czech Republic (TE02000011) is gratefully acknowledged for supporting this work.

References

- [1] Itoh, Y.; Akasaka, R. Hydrolysable emulsifier-containing poly(meth)acrylate lattices for paper coating. *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* **2014**, *63*, 137–142.

- [2] Peruzzo, P.J.; Anbinder, P.S.; Pardini, O.R.; Vega, J.; Costa, C.A.; Galembeck, F.; Amalvy, J.I. Waterborne polyurethane/acrylate: Comparison of hybrid and blend systems. *Progr. Org. Coat.* **2011**, *72*, 429–437.
- [3] Steward, P.A.; Hearn, J.; Wilkinson, M.C. An overview of polymer latex film formation and properties. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2000**, *86*, 195–267.
- [4] Bal, A.; Güçlü, G.; İytem, T.B.; Özgümtüş, S. Effects of nanoparticles on film properties of waterborne acrylic emulsions. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **2011**, *50*, 990–995.
- [5] Xu, H.; Yang, D.; Guo, Q.; Wang, Y.; Wu, W.; Qiu, F. Waterborne polyurethane-acrylate containing different polyether polyols: Preparation and properties. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **2012**, *51*, 50–57.
- [6] Liu, J.; Ma, J.; Bao, Y.; Zhu, Z. Synthesis and application of polyacrylate/nano-SiO₂ composite leather finishing agent with polymerizable surfactant. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **2012**, *51*, 1460–1467.
- [7] Zhang, J.D.; Yang, M.J.; Zhu, Y.R.; Yang, H. Synthesis and characterization of crosslinkable latex with interpenetrating network structure based on polystyrene and polyacrylate. *Polym. Int.* **2006**, *55*, 951–960.
- [8] Holub, P. One-component systems yield good properties. *Eur. Coat. J.* **2004**, *10*, 21–28.
- [9] Ferrell, P.E.; Gummeson, J.J.; Hill, L.W.; Truesdell-Snyder, L.J. The reactions of amines with melamine formaldehyde crosslinkers in thermoset coatings. *J. Coat. Technol.* **1995**, *67*, 63–69.
- [10] Harakawa, H.; Kasari, A.; Tomnaga, A.; Yabuta, M. The rheological properties of an aqueous acrylic dispersion suitable for automotive waterborne basecoats. *Progr. Org. Coat.* **1998**, *34*, 84–90.
- [11] Huang, Y.; Jones, F.N. Synthesis of crosslinkable acrylic latexes by emulsion polymerization in the presence of etherified melamine-formaldehyde (MF) resins. *Progr. Org. Coat.* **1996**, *28*, 133–141.
- [12] Richter, G.; Doessel, K.F.; Dutt, W. Process for the production of a dark-color multi-layer coating. *PCT Int. Appl.* **2010** (WO 2010030970 A2 20100318).
- [13] Dutt, W.; King, J.G. Method of producing a polished metal effect finish on a vehicle. *US Pat Appl Publ US 20100272986 A1 20101028*, 2010.
- [14] Zarybnicka, L.; Bacovska, R.; Vecera, M.; Snuparek, J.; Alberti, M.; Rychly, J.; Kalenda, P. Synthesis of curing agent for epoxy resin based on halogenophosphazene. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 42917–42926.
- [15] Allen, C.W. Regio- and stereochemical control in substitution reactions of cyclophosphazenes. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 119–135.

- [16] Levchik, G.F.; Grigor'ev, Y.V.; Balabanovich, A.I.; Levchik, S.V.; Klatt, M. Phosphorus-nitrogen containing fire retardants for poly(butylene terephthalate). *Polym. Int.* **2000**, *49*, 1095-1100.
- [17] Gu, J.W.; Zhang, G.Ch.; Dong, S.L.; Zhang, Q.Y.; Kong, J. Study on preparation and fire-retardant mechanism analysis of intumescent flame-retardant coatings. *Surf. Coat. Technol.* **2007**, *201*, 7835-7841.
- [18] Gu, X.J.; Wei, H.; Huang, X.B.; Tang, X.Z. Synthesis and characterization of a novel curing agent for epoxy resin based on phosphazene derivatives. *J. Macromol. Sci. A.* **2010**, *47*, 828-832.
- [19] Sun, J.; Wang, X.D.; Wu, D.Z. Novel spirocyclic phosphazene-based epoxy resin for halogen-free fire resistance: Synthesis, curing behaviors, and flammability characteristics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 4047-4061.
- [20] You, G.; Cheng, Z.; Hao, P.; He, H. Research progress on synthesis and application of cyclotriphosphazene-based flame retardants. *Chin. J. Appl. Chem.* **2014**, *31*, 993-1009.
- [21] He, Y.; Su, S. Flame retardant resin composition without halogen and its application. *PCT Int. Appl.* **2014** (WO 2014089934 A1 20140619).
- [22] Ru, J.; Liu, S.; Wu, H. Flame retardant adhesive with low halogen content, and flexible copper clad laminate therewith. *Faming Zhuanli Shenqing* 2010 (CN 101892027 A 20101124).
- [23] Lee, C.Y.; Chiu, Y.S. Process for preparing a mixture of amino-containing phosphazenes from chlorophosphazenes, *n*-propanol and ammonia by a water-free process. *US Pat Appl Publ US 6265599 B1 20010724*, 2001.
- [24] Yoon, H.S. Curing of an DGEBA by diaminetetrachlorocyclotriphosphazene and its thermal properties. *J. Korean Fiber. Soc.* **1999**, *36*, 572-579.
- [25] Yoon, H.S.; Choi, K.S.; Takahashi, K. Curing of an epoxy resin by diaminetetrabromophenoxycyclotriphosphazene and its thermal properties. *Han'gukSomyuKonghakhoechi* **1996**, *33*, 610-617.
- [26] El Gouri, M.; El Bachiri, A.; Hegazi, S.E.; Ziraout, R.; Rafik, M.; El Harfi, A. A phosphazene compound multi-purpose application—Composite material precursor and reactive flame retardant for epoxy resin materials. *J. Mater. Environ. Sci.* **2011**, *2*, 319-334.
- [27] Francis, H.J. Dr. Wolfgang Schöniger, Ph.D. *Talanta* **18**: 4, 1971. doi:10.1016/0039-9140(71)80164-9
- [28] Fox, T.G.; Flory, P.J. 2nd-Order transition temperatures and related properties of polystyrene. 1. Influence of molecular weight. *J. Appl. Phys.* **1950**, *21*, 581-591.
- [29] Rychlý, J.; Hudáková, M.; Rychlá, R. Burning of thermally thin polyethylene mixtures. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, *115*, 527-535.
- [30] Schartel, S. Phosphorus-based flame retardancy mechanisms—Old hat or a starting point for future development? *Materials* **2010**, *3*, 4710-4745.



Synthesis and application of hexaallylamino-cyclo-triphosphazene as flame retardant in latex coatings

Journal:	<i>Polymer-Plastics Technology and Engineering</i>
Manuscript ID	Draft
Manuscript Type:	Full Research Paper
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	Machotová, Jana; University of Pardubice, Zarybnicka, Lucie; University of Pardubice, Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials Růckerová, Adéla ; Univerzita Pardubice, Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials Bačovská, Radka; Masaryk University, Department of Chemistry Rychlý, Jozef; Polymer Institute, Imramovský, Aleš; Univerzita Pardubice, Institute of Organic Chemistry and Technology
Keywords:	emulsion polymerization, core-shell latex, flame retardant, phosphazene, cone calorimeter

SCHOLARONE™
Manuscripts

1
2
3 **Synthesis and application of hexaallylamino-cyclo-triphosphazene as flame**
4 **retardant in latex coatings**
5
6
7

8 **Jana Machotova**¹, **Lucie Zarybnicka**¹, **Adela Ruckerova**¹, **Radka Bacovska**², **Jozef**
9 **Rychly**³, **Ales Imramovsky**⁴
10
11

12
13 ¹*Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials, Faculty of Chemical*
14 *Technology, University of Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic*

15
16 ²*Department of Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Kamenice 5, 625 00*
17 *Brno, Czech Republic*

18
19 ³*Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Dubravska Cesta 9, 845 41 Bratislava 45,*
20 *Slovak Republic*

21
22 ⁴*Institute of Organic Chemistry and Technology, Faculty of Chemical Technology, University*
23 *of Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic*
24
25

26
27
28 *Correspondence to:* Jana Machotová; e-mail address: jana.machotova@upce.cz.
29
30 tel.: +420 46 603 7194, fax: +420 46 603 7068.
31
32

33
34 **Abstract** The paper deals with a novel flame retardant and its application in waterborne
35 coatings. The flame retardant was synthesized from hexachloro-cyclo-triphosphazene by
36 nucleophilic substitution with allyl amine. Functionalized emulsion copolymers bearing in the
37 structure hexaallylamino-cyclo-triphosphazene were prepared by the semi-continuous
38 emulsion polymerization. The latexes were used as the main component of transparent coating
39 systems cured by melamine-formaldehyde resin. The incorporation hexaallylamino-cyclo-
40 triphosphazene did not affect transparency, flexibility and toughness of resulting coatings and
41 increased their flame stability in terms of the amount of smoke release and maximum average
42 rate of heat emission indicating a slower flame spread during the material combustion.
43
44
45
46
47
48
49
50

51 **Keywords:** emulsion polymerization, core-shell latex; flame retardant, phosphazene, cone
52 calorimeter
53
54
55

56 **Introduction**
57
58
59
60

URL: <http://mc.manuscriptcentral.com/lpte> E-mail: munmaya@gmail.com

1
2
3 During the last decades, increasing numbers of coating suppliers are moving to waterborne
4 technology in order to meet volatile organic compounds (VOC) targets set by the government
5 regulation laws. Thus, traditional solvent-based coatings are being substituted by
6 environmentally friendly waterborne coatings offering a wide application range of products,
7 starting from paints and plasters for the construction industry, through wood paints and
8 varnishes to paints for metal protection and decorative systems [1,2]. However, performances
9 such as quick drying, adhesion strength, water resistance, and mechanical properties of the
10 latter are generally inferior to those of the former and many attempts to improve them are
11 being continued [3,4,5,6].

12
13 The film formation of conventional latex coatings primarily relies on coalescence of
14 thermoplastic polymeric particles to provide mechanical properties and chemical resistance.
15 Coalescence is a result of physical entanglement of polymeric molecules, and consequently it
16 is not an adequate substitute for the chemical crosslinking. Hence, the crosslinking technology
17 has frequently been incorporated into latex coatings to improve their performance [7,8]. A
18 widely used thermoset coating technology is based on acrylic latexes containing carboxyl and
19 hydroxyl functional groups. These materials are commonly reacted with melamine
20 formaldehyde (MF) crosslinkers during the curing cycle of the thermoset coating
21 [9,10,11,12,13]. The primary crosslinking reaction takes place between a preferably primary
22 hydroxyl group on the emulsion polymer and an alkoxymethyl on the MF crosslinker. The
23 alkyl is usually a methyl, butyl or isobutyl group. Usually, a high baking temperature (150-
24 200 °C) is required to crosslink the baking finishes currently used in industry. These types of
25 thermoset coatings possess many excellent performance properties including light stability
26 and water resistance, which is important for products that will be subjected to exterior
27 exposure.

28
29 For special applications, increased flame stability of coating materials may be
30 appreciated. To enhance special safety properties in terms of reduced flammability, the
31 incorporation of derivatives of halogeno-*cyclo*-phosphazenes into the polymer backbone may
32 offer solutions. Hexahalogeno-*cyclo*-triphosphazenes contain alternating phosphorus and
33 nitrogen atoms in the cycle with two substituents attached to the phosphorus atoms. These
34 compounds exhibit unusual thermal properties, such as flame retardancy and self-extinguish
35 ability [14,15]. During the endothermic thermal decomposition of phosphazene-based
36 polymers, phosphate, metaphosphate and polyphosphate compounds are generated and a
37 nonvolatile protective barrier layer on the polymer surface is formed, cutting off the supply of
38

1
2
3 shown in Figure 1. A Schlenk flask was filled in with 0.0014 mol of HCCTP and 20 mL of
4 THF under an inert atmosphere. 0.0073 mol of allylamine was slowly added dropwise into the
5 stirred reaction mixture at the boiling point of THF. The reaction was terminated after 72 h
6 followed by filtration of resulting salts. Three times washing with THF was followed by
7 vacuum distillation to remove THF from the product. The preparation of HACTP was
8 monitored during the synthesis by means of thin layer chromatography and the identity of the
9 prepared derivative was confirmed also by measuring the melting point. The final product was
10 characterized by $^{31}\text{P}(\text{H})$ NMR, elemental analysis, mass spectrometry (MS) and Fourier
11 transform infrared (FT-IR) spectroscopy.

12
13
14
15
16
17
18 $^{31}\text{P}(\text{H})$ NMR spectra (δ , ppm; J, Hz) were recorded using a Bruker Advance DRX 300
19 instrument (Bruker Corp., Germany) at the frequency of ^{31}P : 202.46 MHz and 85 % H_3PO_4 (as
20 the external standard). The samples were sealed in Simax tubes (diameter 4 mm), inserted in
21 NMR cuvettes (diameter 5 mm) filled with D_2O (external lock). The spectra were measured in
22 the coaxial NMR cuvette system. The elemental analysis was performed on a FLASH Organic
23 2000 Elemental Analyzer (Thermo Scientific, USA), which can detect carbon, hydrogen,
24 nitrogen and sulphur. Determination of chlorine was carried out by combustion in oxygen
25 atmosphere followed by titration with sulphuric acid according to Schöniger [27]. The method
26 was tested on *o*-chlorobenzoic acid standard containing chlorine at the concentration 21.915
27 %.

28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
FT-IR spectroscopy of the samples was performed on a Nicolet iS50 (Thermo Scientific, USA) with integrated diamond ATR FT-Raman module. The FT-IR spectrometer with an integrated module and ATR fully reflective optics has a broadband DLATGS detector to make measurements in the area 5000–100 cm^{-1} . The spectral resolution of the device is 0.09 cm^{-1} . MS was performed on the instrument MSD Model 5975B (Agilent Technologies, USA) with a probe for direct entry. Mass selective detector operated in electron impact ionization mode with the ionization energy of 70 eV. The samples for the MS analysis were prepared as methanol solution in the concentration of 0.01 wt.%.

Preparation and characterization of latexes

Latexes of functionalized core-shell particles bearing in the structure a flame retardant were synthesized by the semi-continuous non-seeded emulsion polymerization comprising a variable content of acrylic monomers (see Table 1). The prepared HACTP was shown to be readily soluble in the utilized acrylic monomers and was incorporated into core, shell and core-shell structure of latex particles, respectively. The core/shell weight ratio of latex

1
2
3 particles was 1/1, which means a shell thickness about 10 % of the particle diameter. The
4 nature of acrylic monomers forming core and shell phases was chosen to achieve a calculated
5 T_g (using the Fox equation [28]) of approximately 12 °C and 3 °C, respectively. If HACTP
6 was not applied in the monomer composition of core phase, AMA was utilized instead to
7 achieve a slight cross-linking with the aim to maintain mechanical properties and chemical
8 resistance of resulting polymer materials comparable with the polymers containing HACTP in
9 the core of latex particles. The shell layer of all latex particles included a constant amount of
10 HEMA repeat units to provide hydroxyl functionalities for interfacial crosslinking by the
11 reaction with MF resin added during latex coating formulation. To improve the colloidal
12 stability of latexes and to ensure the acid catalysis of the MF-crosslinking reaction, carboxyl
13 functionalities were introduced into the structure of core and shell layers by copolymerization
14 with a constant amount of MAA into all the prepared emulsion copolymers.

15
16 The latexes were produced in a 700 ml glass reactor by under nitrogen atmosphere at
17 85 °C. The reactor charge was put into the reactor and heated to the polymerization
18 temperature. Then the monomer emulsion was fed into the stirred reactor at feeding rate about
19 2 ml/min in two steps (1. core preparation, 2. shell preparation). After that, during 2 hours of
20 hold period the polymerization was completed. The recipe of emulsion polymerization is
21 shown in Table 2. The pH was adjusted to 8.5 with 20 wt.% N,N'-dimethylethanolamine
22 solution. The solids content of final latexes was about 45 wt.%.

23
24 The average particle sizes of latex particles in the water phase were obtained from
25 dynamic light scattering experiments performed using a Coulter N4 Plus instrument (Coulter
26 Corp., UK). All the DLS measurements were conducted at 25 °C. The concentration of the
27 measured polymer dispersion was approximately 0.05 wt.% of solids. For the glass transition
28 temperature (T_g) and the gel content measurements, specimen were prepared by pouring the
29 latexes into a silicone mould. Films were formed by water evaporation at room temperature
30 for a month. The T_g of the dried latex copolymers was determined by means of differential
31 scanning calorimetry (DSC) using a Pyris 1 DSC instrument (Perkin-Elmer, USA). The
32 measurements were carried out at the heating rate of 10 °C.min⁻¹ with N₂ atmosphere. The
33 testing temperature range was -80 to 120 °C. The gel content of microgel copolymers was
34 determined according to CSN EN ISO 6427 using a 24-h extraction with THF in a Soxhlet
35 extractor. Around 1 g of the dried latex sample was put into the thimble. After the extraction,
36 the thimble was dried in an oven at 75 °C for 6 h, cooled in a desiccator overnight, and the gel
37 content was calculated from the initial and final weights, assuming that the gelled material
38 remained in the thimble. The presence of bonded HACTP in latex particles was investigated
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3 by $^{31}\text{P}(\text{H})$ NMR by testing the gelled polymer material that remained after the 24-h extraction
4 with THF. The microgels LP_{0.4-0} (synthesized in the presence of 0.4 wt.% of HACPT in
5 monomer feeds forming the core of latex particles) and the microgels L0-P_{0.2} (synthesized in
6 the presence of 0.2 wt.% of HACPT in monomer feeds forming the shell structure of latex
7 particles) were the subject of the analysis. $^{31}\text{P}(\text{H})$ NMR spectra (δ , ppm; J, Hz) were recorded
8 using a Bruker Advance III(tm) spectrometer (Bruker, Corp., Germany) at the frequency of
9 ^{31}P : 500 MHz equipped with MAS VTN 500SB BL4 N-P/F-H probe. The samples were filled
10 into 4 mm ZrO₂ rotor with the rotation speed 10 kHz. The hydrogen atoms splitting were not
11 observed because of using zggg - inverse-gated decoupling program.
12
13
14
15
16
17
18
19
20

21 Preparation and evaluation of latex thermosetting coatings

22 To produce thermosetting coating systems based on latex particles bearing a flame retardant,
23 MF resin CYMEL 303 LF in the amount corresponding to the weight ratio of the emulsion
24 polymer/MF crosslinker of 5/1 (based on total solids), was added to the latex with agitation.
25 No coalescing solvents were used. The coating films with a wet thickness 120 μm were cast
26 on glass and metallic panels by drawing the thermosetting coating systems using a blade
27 applicator. The film-formation process was performed firstly by leaving the films at room
28 temperature (23 °C) for 24 h to achieve water evaporation and sufficient coalescence of latex
29 particles, secondly by curing the films at 130 °C for 3 h in a hot-air oven to reach a high level
30 of conversion of the crosslinking reaction between HEMA functional groups and MF
31 hardener.
32
33
34
35
36
37

38 The resulting coating films based on latex particles containing variable amount of
39 HACPT in their core, shell and core-shell structure, respectively, were evaluated for their
40 gloss, hardness, adhesion, impact resistance, chemical resistance and flame stability. The dry
41 film thickness was determined using a three-point instrument (BYK-Gardner, Germany) in
42 the case of films prepared on glass panel, thickness of specimen on metallic panels was
43 measured by the Sauter TE 1250-0.1 F Digital Coating Gauche (Sauter, Germany). The gloss
44 of coatings was measured by a micro TRI-gloss μ instrument (BYK-Gardner, Germany) using
45 a gloss-measuring geometry 60°. The hardness of test films was measured by the pendulum
46 hardness tester "Perzos" pendulum (BYK-Gardner, Germany) following the CSN EN ISO
47 1522. The adhesion was determined using the cross-cut tester (Elcometer Instruments, UK)
48 following the CSN ISO 2409. The impact resistance was evaluated according to CSN EN ISO
49 6272 using the Elcometer 1615 Variable Impact Tester (Elcometer Instruments, UK) and the
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

URL: <http://mc.manuscriptcentral.com/lpte> E-mail: munmaya@gmail.com

1
2
3 chemical resistance was determined by methyl ethyl ketone (MEK) rubbing following ASTM
4 D 4752. All experiments were carried out at room temperature (23 ± 1 °C).
5

6 For evaluating the flame stability using the dual cone calorimeter (Fire Testing
7 Technology, UK), specimens of the approximate dimensions $80 \times 50 \times 4$ mm³ were prepared
8 by pouring the thermosetting coating systems into a silicone mould. Films were air-dried at
9 room temperature (23 °C) for 5 days and then cured at 130 °C for 3 h in a hot-air oven. The
10 measurements were performed in a sample holder suitable for testing of thermally thin
11 materials. The centre of a measured sample was situated 6 cm from the lowest part of the cone
12 heater. The heat release rate was calibrated by burning methane. The cone radiancy 25 kWm^{-2}
13 corresponds to a cone temperature 680 °C. It was set from the calibration diagram for a
14 distance of the sample from the cone edge 6 cm [29]. For each sample, three specimens were
15 tested and averaged values of the results were collected.
16
17
18
19
20
21
22

23 Results and discussion

24 Characterization of synthesized phosphazene derivative

25 The prepared hexaallylamino-cyclo-triphosphazene was characterized by means of elemental
26 analysis; the elements C, H, N present in the compound were determined. The determination
27 of chlorine was made by combustion in an oxygen atmosphere to verify the full substitution of
28 Cl atoms. The amount of phosphorus elements was calculated additionally. The obtained data
29 are listed in Table 3. It is evident that the theoretical contents of individual elements C, H, N,
30 P, Cl in the synthesized HACTP molecule are consistent with the experimental results, which
31 confirms the theoretical structure of the prepared derivative. Further, the synthesized
32 derivative was characterized by means of ³¹P(H) NMR analysis. The full substitution of
33 HCCTP was demonstrated by a singlet in the ³¹P(H) NMR spectrum at a chemical shift δ (S)
34 = 18.79 ppm, as shown in Fig. 2.
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44

45 The synthesized HACTP was also characterized by FT-IR spectroscopy. FT-IR
46 spectrum is shown in Fig. 3. The P-N cycle vibration is located at 1213 and 1190 cm⁻¹, the
47 vibration for the N-H bond correspond to 3273 and 1607 cm⁻¹. Valence vibrations (ν_m and ν_s)
48 of C-H_x groups (x = 1-3) were found between 2849 and 2932 cm⁻¹. Bands of deformation
49 vibrations δ_m of C-H_x groups (x = 1-3) occurred in the region between 1508 to 1553 cm⁻¹.
50 Vibrations (ν_m) at 551 cm⁻¹ corresponding to P-Cl groups are missing, which confirms the full
51 nucleophilic substitution of HCCTP. The successfulness of the synthesis of HACTP was
52 monitored by mass spectrometry as well. The MS spectrum is presented in Fig.4. The
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3 theoretical molar mass of HACTP is 471.45 g/mol. MS results revealed that almost the
4 identical value of 471.9 g/mol was obtained, which correspond to a fully substituted
5 derivative.
6
7

9 10 **Characterization of latex copolymers**

11 Latexes with negligible amount of coagulum (0.2 – 0.7 %) were synthesized by the semi-
12 continuous non-seeded emulsion polymerization process with varying levels and location of
13 HACTP molecules in core, shell and core-shell compositions and were stable for over 5
14 months. The presence of the copolymerized HACTP in the synthesized emulsion copolymers
15 was tested using $^{31}\text{P}(\text{H})$ NMR analysis of two representative copolymers, namely L0-P0.2
16 (containing theoretically 0.2 wt.% of phosphazene derivative in the shell structure of latex
17 particles) and LP0.4-0 (bearing theoretically 0.4 wt.% of HACTP in the core structure of latex
18 particles). Before the analysis, THF extraction of the copolymer samples was performed and
19 both the high-molar mass polymer material (gel fraction) and the low-molar mass soluble
20 material (sol fraction) were analyzed. It was found that the spectra of both samples of the
21 extracted low-molar mass molecules revealed the absence of phosphazene derivative. In the
22 case of gel fractions of both investigated emulsion copolymers, almost the identical ^{31}P NMR
23 spectra were obtained; the representative spectrum of the LP0.4-0 gel fraction is shown in Fig.
24 5. It can be seen clearly that a singlet at a chemical shift δ (S) = 21.63 ppm occurred in the
25 spectrum of the high-molar mass polymer fraction, which indicates the presence of HACTP
26 molecules. Hence, it can be stated that HACTP was incorporated into the macromolecular
27 structure of acrylic polymers via the emulsion polymerization technique proceeding at
28 standard conditions.
29
30

31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41 The prepared latex copolymers were studied from the point of view of particle size in
42 water phase, glass transition temperature and gel content with respect to HACTP
43 concentration and location inside the latex particles. These characteristic properties are listed
44 in Table 1. For proving the core-shell morphology of latex particles, the diameters of core
45 particles (samples taken after finishing the core polymerization step) and resulting core-shell
46 particles were determined. Diameters of core particles varied from 92 to 112 nm, whereas
47 particle sizes of core-shell particles were between 120 – 137 nm, which is in a good
48 accordance with the calculated dimension of shell thickness about 10 % of the particle
49 diameter. The DLS results showed further that the latex particle size was not affected
50 significantly by both the amount and the location of HACTP in emulsion copolymers.
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60 Nevertheless, T_g and gel content values were shown to be influenced markedly by the content

URL: <http://mc.manuscriptcentral.com/lpte> E-mail: munmaya@gmail.com

1
2
3 of HACTP in latex particles. Although the pendant allyl double bonds of HACTP were
4 supposed to remain partly unreacted (because of steric hindrance effects and lower reactivity
5 in comparison to vinyl groups of acrylic monomers) and therefore the crosslinking ability of
6 the phosphazene derivative was believed to be suppressed, the glass transition temperature
7 and gel content of emulsion copolymers were found to be increased with the growing content
8 of HACTP. In the case of emulsion copolymers containing 0.4 wt.% of HACTP in the core
9 structure, a slightly lower gel content was determined in comparison with copolymers
10 comprising the core crosslinked using 1.5 wt.% of AMA. Taking into account that AMA
11 (bearing one more reactive vinyl double bond and one less reactive allyl double bond) was
12 used approximately in five-fold excess related to HACTP (containing six allyl double bonds),
13 this phenomenon is not surprising. The relatively high gel content of 86.2 % determined for
14 emulsion copolymers LP_{0.4-0} (containing HACTP-crosslinked core structure) can be
15 explained by two ways; firstly, the HACTP-generated network and secondly, chain transfer
16 reactions occurring at radical polymerizations of alkyl acrylates which are responsible for the
17 formation of branched or even crosslinked macromolecules. It was found further that the gel
18 content was increased with the growing content of HACTP in shell structures of latex
19 particles having AMA-crosslinked and HACTP-crosslinked core. This effect clearly reveals
20 the formation of crosslinks and leads us to conclude that in the process of emulsion
21 polymerization of common acrylic monomers, HACTP was proved to act as an efficient
22 crosslinker leading to the formation of latex particles of microgel structure.
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37

38 Evaluation of coatings

39 Coating films cast from thermosetting two package aqueous coating systems based on the
40 HACTP-modified emulsion microgels and MF crosslinker were prepared and their properties
41 were tested. All the coating systems were able to form high-quality transparent films. Dry
42 film thickness of the coatings was approximately 60 μm . The effect of HACTP on final
43 coating properties is presented in Table 4. A slight enhancement of hardness of coating films
44 was observed with the increasing content of HACTP in the shell layer of microgel particles.
45 This fact can be attributed to increased network density of resulting polymer materials, which
46 is consistent with T_g elevation of the corresponding emulsion copolymers (see Table 4). It was
47 shown further that all the tested coatings exhibited high gloss and superior adhesion to glass
48 and steel substrates. Also the impact resistance and chemical resistance of the resulting
49 coatings were shown to reach maximum values suggesting the formation of crosslinked and
50 elastic polymer materials in which sufficient coalescence of latex particles had been achieved
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3 before the MF crosslinking took place. It was found as well that HACTP amount or site inside
4 latex particles did not deteriorate all the above-mentioned coating characteristics in
5 comparison with the HACTP-free coatings.
6
7

8 As our system of interest was focused on the evaluation of flame retardancy of the
9 prepared phosphazene derivative in the resulting coatings, the effect of HACTP amount and
10 location inside latex particles on combustion of MF-cured coatings was studied as well. The
11 results obtained from measurements using dual cone calorimeter are presented in Table 5. It
12 was found that the coatings comprising HACTP exhibited lower values of mean heat release
13 rate, mean effective heat of combustion and total heat release. This phenomenon is more
14 pronounced with increasing HACTP content, which indicates a slower flame spread due to
15 incorporated HACTP. Decreased values of total smoke release during combustion of samples
16 containing HACTP may reflect a more efficient oxidation of hydrocarbon chains in the
17 presence of the phosphorus compound. It is assumed that the phosphorus atom reacts in the
18 gas phase where the $PO\cdot$ radical is playing the main role [30]. In the case of values of total
19 oxygen consumed, no significant effect of HACTP presence was proved. Nevertheless, one of
20 the most important criterions of the flammability evaluation is the maximum average rate of
21 heat emission (MARHE) that decreased markedly by the growing content of HACTP in the
22 tested coating materials. These results lead us to conclude that HACTP did act as a flame
23 retardant in the investigated coating materials. The flame stability was influenced mainly by
24 the HACTP content while the HACTP location inside emulsion microgels was not proved to
25 be of great importance.
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38

39 Conclusions

40 HACTP was successfully prepared by nucleophilic substitution of HCCTP with allyl amine
41 using the one-step synthesis. The structure of HACTP was verified using $^{31}P(H)$ NMR,
42 elemental analysis, mass spectrometry and FT-IR spectroscopy. The prepared phosphazene
43 derivative was incorporated into the macromolecular structure of acrylic polymers via the
44 emulsion polymerization technique proceeding at standard conditions, which was evidenced
45 by $^{31}P(H)$ NMR. During the emulsion polymerization of acrylic comonomers, HACTP
46 performed the function of an efficient crosslinker leading to the formation of latex particles of
47 microgel structure. In addition to that, the basic objective of this work was to evaluate the
48 flame retardancy of the prepared phosphazene derivative in the thermosetting aqueous
49 coatings based on the HACTP-modified emulsion microgels and MF crosslinker. The
50 presence of HACTP was found to cause decreased amount of produced smoke and a slower
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

URL: <http://mc.manuscriptcentral.com/lpte> E-mail: munmaya@gmail.com

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

flame spread during the material combustion without affecting transparency, flexibility, toughness and adhesive properties of resulting coatings. Thus, it can be concluded that HACTP acted as a flame retardant and low VOC thermosetting transparent coating systems with increased flame stability were developed, having a potential application as primer as well as topcoats.

Acknowledgements

The Technological Agency of the Czech Republic (TA02000011) is gratefully acknowledged for supporting this work.

URL: <http://mc.manuscriptcentral.com/lpte> E-mail: munmaya@gmail.com

References

1. Itoh Y., Akasaka R.: Hydrolysable emulsifier-containing poly(meth)acrylate lattices for paper coating. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, **63**,137-142 (2014).
2. Peruzzo P.J., Anbinder P.S., Pardini O.R., Vega J., Costa C.A., Galembeck F., Amalvy J.I.: waterborne polyurethane/acrylate: comparison of hybrid and blend systems. *Progress in Organic Coatings*, **72**, 429-437(2011).
3. Steward P.A., Hearn J., Wilkinson M.C.: An overview of polymer latex film formation and properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, **86**, 195-267 (2000).
4. Bal A., Güçlü G., İyim T.B., Özgümüş S.: Effects of nanoparticles on film properties of waterborne acrylic emulsions. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 50:990-995 (2011).
5. Xu H., Yang D., Guo Q., Wang Y., Wu W., Qiu F.: Waterborne polyurethane-acrylate containing different polyether polyols: preparation and properties. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **51**, 50-57 (2012).
6. Liu J., Ma J., Bao Y., Zhu Z.: Synthesis and application of polyacrylate/nano-SiO₂ composite leather finishing agent with polymerizable surfactant. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **51**, 1460-1467 (2012).
7. Zhang J.D., Yang M.J., Zhu Y.R., Yang H.: Synthesis and characterization of crosslinkable latex with interpenetrating network structure based on polystyrene and polyacrylate. *Polym Int*, **55**, 951-960 (2006).
8. Holub P.: (2004) One-component systems yield good properties. *Eur Coat J*, 10:21-28
9. Ferrell P.E., Gummeson J.J., Hill L.W., Truesdell-Snyder L.J.: (1995) the reactions of amines with melamine formaldehyde crosslinkers in thermoset coatings. *J Coat Technol*, 67:63-69
10. Harakawa H., Kasari A., Tominaga A., Yabuta M.: (1998) The rheological properties of an aqueous acrylic dispersion suitable for automotive waterborne basecoats. *Prog Org Coat*, 34:84-90
11. Huang Y., Jones F.N.: (1996) Synthesis of crosslinkable acrylic latexes by emulsion polymerization in the presence of etherified melamine-formaldehyde (MF) resins. *Prog Org Coat*, 28:133-141
12. Richter G., Doessel K.F., Dutt W.: (2010) Process for the production of a dark-color multi-layer coating. *PCT Int Appl WO 2010030970 A2 20100318*

URL: <http://mc.manuscriptcentral.com/lpte> E-mail: munmaya@gmail.com

13. Dutt W., King J.G.: (2010) Method of producing a polished metal effect finish on a vehicle. US Pat Appl Publ US 20100272986 A1 20101028
14. Zarybnicka L., Bacovska R., Vecera M., Snuparek J., Alberti M., Rychly J., Kalenda P.: (2016) Synthesis of curing agent for epoxy resin based on halogenophosphazene. *J Appl Polym Sci*, 133:42917-42926
15. Allen C.W.: (1991) Regio- and stereochemical control in substitution reactions of cyclophosphazenes. *Chem Rev*, 91:119- 135
16. Levchik G.F., Grigoriev Y.V., Balabanovich A.I., Levchik S.V., Klatt M.: (2000) Phosphorus–nitrogen containing fire retardants for poly(butylene terephthalate). *Polym Int*, 49:1095-1100
17. Gu J.W., Zhang G.Ch., Dong S.L., Zhang Q.Y., Kong J.: (2007) Study on preparation and fire-retardant mechanism analysis of intumescent flame-retardant coatings. *Surf Coat Technol*, 201:7835-7841
18. Gu X.J., Wei H., Huang X.B., Tang X.Z.: (2010) Synthesis and characterization of a novel curing agent for epoxy resin based on phosphazene derivatives. *J Macromol Sci A: Pure Appl Chem*, 47:828-832
19. Sun J., Wang X.D., Wu D.Z.: (2012) Novel Spirocyclic Phosphazene-Based Epoxy Resin for Halogen-Free Fire Resistance: Synthesis, Curing Behaviors, and Flammability Characteristics. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4:4047-4061
20. You G., Cheng Z., Hao P., He H.: (2014) Research progress on synthesis and application of cyclotriphosphazene-based flame retardants. *Chin J Appl Chem* 31:993-1009
21. He Y., Su S.: (2014) Flame retardant resin composition without halogen and its application. *PCT Int Appl WO 2014089934 A1 20140619*
22. Ru J, Liu S, Wu H (2010) Flame retardant adhesive with low halogen content, and flexible copper clad laminate therewith. *Faming Zhuanli Shenqing CN 101892027 A 20101124*.
23. Lee C.Y., Chiu Y.S.: (2001) Process for preparing a mixture of amino-containing phosphazenes from chlorophosphazenes, n-propanol and ammonia by a water-free process. *US Pat Appl Publ US 6265599 B1 20010724*
24. Yoon H.S. (1999) Curing of an DGEBA by diaminotetrachlorocyclotriphosphazene and its thermal properties. *J Korean Fiber Soc*, 36:572-579
25. Yoon H.S., Choi K.S., Takahashi K.: (1996) Curing of an epoxy resin by diaminotetrabromophenoxycyclotriphosphazene and its thermal properties. *Han'guk Somyu Konghakhoechi*, 33:610-617