



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de polymères méthacryliques phosphorés à propriétés retardatrices de flamme

Anne Madeleine Gentilhomme

► **To cite this version:**

Anne Madeleine Gentilhomme. Synthèse et caractérisation de polymères méthacryliques phosphorés à propriétés retardatrices de flamme. Autre. Université Paul Verlaine - Metz, 2003. Français. NNT : 2003METZ013S . tel-01749912

HAL Id: tel-01749912

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749912v1>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	20030385
Cote	S/MZ 03/13
Lire	

THESE

Présentée à l'université de Metz
En vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'université de Metz
Mention chimie

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE POLYMERES METHACRYLIQUES PHOSPHORES A PROPRIETES RETARDATRICES DE FLAMME

Par

Anne GENTILHOMME

Soutenue le 22 octobre 2003
Devant le jury composé de

R. DELOBEL, Professeur, ENSC Lille
J.J. ROBIN, Professeur, ENSC Montpellier
J.Y. CHENARD, Ingénieur, GRL-ATO
J.M. LOPEZ CUESTA, Maître assistant, Ecole des Mines d'Alès
J.L. MIELOSZYNSKI, Professeur, Université de Metz
M. FERRIOL, Professeur, Université de Metz
M. COCHEZ, Maître de conférences, Université de Metz
N. OGET, Maître de conférences, Université de Metz

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Président du Jury
Co-Directeur de thèse
Invité
Invité

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 486115 7

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier M. FERRIOL, Mlle COCHEZ, M. MIELOSZYNSKI et M. OGET pour m'avoir fait confiance, m'avoir intégré à leur équipe et pour m'avoir apporté leur aide et leur soutien durant ces quatre dernières années.

* * * * *

Je tiens également à remercier mes Parents, mon Frère et ma Sœur, ainsi que Jérôme pour le soutien moral qu'ils ont pu m'apporter et surtout de m'avoir supporté durant les périodes de stress. Je tiens à remercier plus particulièrement mes Parents qui m'ont permis, par leur soutien financier, de poursuivre mes études jusque là.

* * * * *

Je tiens à remercier mes collègues Christelle, David, Hervé, Göknil, Salvatore, Mathieu, Fix... avec qui j'ai passé de très bons moments aussi bien aux laboratoires qu'en dehors.

* * * * *

Et enfin, je tiens à remercier tous les autres membres du Laboratoire qui ont su m'apporter leur aide scientifique au moment où j'en ai eu besoin.

* * * * *

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
--------------------	---

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE	6
----------------------------------	---

I. LE FEU ET LES POLYMERES	6
----------------------------------	---

1. Le feu et son développement	6
2. La combustion des plastiques	8
3. L'ignifugation	9
3.1. Définition.....	9
3.2. La combustion des matières plastiques	10
3.3. Inconvénients des ignifugeants	12

II. LE POLYMETHACRYLATE DE METHYLE (PMMA).....	13
--	----

1. Synthèse du polyméthacrylate de méthyle.....	13
2. La dégradation thermique du PMMA	16
2.1. Dégradation thermique du PMMA sous atmosphère inerte.....	16
2.2. Dégradation thermique du PMMA sous air	20
3. La combustion du PMMA.....	21
4. L'ignifugation du PMMA	23
4.1. Les additifs	23
4.2. Fonctionnalisation et copolymérisation	35
5. Conclusion	40

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DE POLYMERES PHOSPHORES ET CARACTERISATIONS	42
--	----

I. SYNTHÈSE DES MONOMERES PHOSPHORES	42
--	----

1. Synthèse des méthacrylates présentant une fonction phosphate.....	42
1.1. Synthèse du chlorophosphate de diéthyle	44
1.2. Synthèse des bromohydrines phosphatées	44
1.3. Synthèse de méthacrylates	46
1.4. Réactivité du chlorophosphate de diéthyle.....	48
2. Synthèse de méthacrylates phosphonés	51
2.1. Synthèse des α -hydroxyphosphonates	52
2.2. Synthèse des α -hydroxybisphosphonates.....	55
2.3. Synthèse des ω -hydroxyphosphonates.....	57
2.4. Réaction avec le méthacrylate-2-hydroxyéthyle : HEMA.....	59
2.5. Réaction avec le chlorure de méthacryloyle.....	60

II. POLYMERISATION DES METHACRYLATES PHOSPHORES	61
---	----

1. Homopolymérisation.....	62
2. Copolymérisation.....	63
III. CARACTERISATION DES POLYMERES.....	65
1. Détermination du taux de phosphore et de monomères dans les copolymères.....	65
2. Détermination des rapports de réactivité	68
2.1. Détermination des rapports de réactivité des copolymères phosphonés.....	68
2.2. Mode opératoire pour le calcul des rapports de réactivité et résultats	69
2.3. Conclusions :	72
3. Détermination de la tacticité des polymères	73
4. Détermination des masses molaires des polymères	73
4.1. Conditions opératoires.....	73
4.2. Résultats obtenus et interprétations.....	75
5. Détermination de la température de transition vitreuse.....	76
5.1. Conditions opératoires.....	78
5.2. Résultats et interprétations.....	78
5.3. Résultats :	79
IV. CONCLUSIONS.....	80
CHAPITRE III :DEGRADATION THERMIQUE DES POLYMERES PHOSPHORES.....	82
I. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	82
1. L'analyse thermogravimétrie qui est couplée à la spectroscopie infrarouge.....	82
2. La Py-GC-MS	84
II. DEGRADATION THERMIQUE DU PMMA	85
1. Dégradation thermique du PMMA sous atmosphère inerte.....	85
2. Dégradation thermique du PMMA sous air.....	97
II. DEGRADATION THERMIQUE DES HOMOPOLYMERES ET COPOLYMERES PHOSPHONES.....	98
1. Analyses thermogravimétriques des polymères phosphonés sous atmosphère inerte ^{li}	98
2. Analyse thermogravimétrique des polymères phosphonés sous air.....	109
2.1. Homopolymères phosphonés	109
2.2. Les copolymères	111
3. Conclusions.....	114
III. LES RESIDUS DE DEGRADATION THERMIQUE.....	114
1. Techniques expérimentales.....	114
1.1. Spectrophotométrie infrarouge par réflexion diffuse (DRIFT)	114
1.2. Spectroscopie micro-Raman	115
2. Etude des résidus de dégradation thermique des copolymères phosphonés en DRIFT ...	116
3. Etude des résidus par spectroscopie micro-Raman.....	117
IV. MECANISME DE DEGRADATION THERMIQUE DES POLYMERES PHOSPHONES. .119	
V. COMPORTEMENT AU FEU.....	122
1. Les techniques expérimentales.....	122
1.1. Mesure de l'indice d'oxygène limite (IOL)	122
1.2. Le cône calorimètre	125

2.	Comportement au feu des polymères phosphorés.....	127
2.1.	L'indice d'oxygène limite.....	127
2.2.	Etude au cône calorimètre.....	129
3.	Caractérisation des résidus obtenus au cône calorimètre.....	134
3.1.	Etude morphologique.....	134
3.2.	Etude par spectroscopie infrarouge (DRIFT).....	135
3.3.	Etude par spectroscopie micro-Raman.....	136
CONCLUSION GENERALE.....		138
PARTIE EXPERIMENTALE.....		142
I. SYNTHÈSE DES MONOMÈRES METHACRYLIQUES PHOSPHATES.....		143
1.	Synthèse du chlorophosphate de diéthyle (1).....	143
2.	Synthèse du (3 ou 2)-Bromo-(2 ou 3)-hydroxypropylphosphonate de diéthyle (3a-3b).....	144
2.1.	Synthèse de l'allylphosphate de diéthyle (2).....	144
2.2.	Synthèse du phosphate de (3 ou 2)-Bromo-(2 ou 3)-hydroxypropyle et de diéthyle (3a et 3b).....	145
3.	Synthèse de méthacrylates (4-5-6-7a-7b).....	146
3.1.	Synthèse du méthacrylate 2-bromo-3-diéthylphosphonoxypropyle et du méthacrylate 2-bromométhyl-2-diéthylphosphonoxyéthyle (7a-7b).....	147
3.2.	Synthèse du méthacrylate de 2,3-époxypropyle (4).....	148
3.3.	Synthèses des méthacrylates ω -hydroxyalkyle (5-6).....	148
4.	Synthèse avec le chlorophosphate (8-9-10a-10b).....	150
4.1.	Synthèse des méthacrylates ω -diéthylphosphonoxyalkyle (8-9).....	150
4.2.	Synthèse du méthacrylate de 2-chloro-3-diéthylphosphonoxypropyle et du méthacrylate de 2-chlorométhyl-2-propyle phosphonoxyéthyle (10a-10b).....	151
II. SYNTHÈSE DES MONOMÈRE COMPORTANT UNE FONCTION PHOSPHONATE.....		152
1.	Synthèse des α -hydroxyalkylphosphonates de diéthyle (11-15).....	152
2.	Synthèse des α -hydroxybisphosphonates (17).....	155
2.1.	Synthèse du 1-oxoéthylphosphonate de diéthyle (16).....	155
2.2.	2 - Synthèse du 1-hydroxy-1,1-éthylènebisphosphonate de tétraéthyle (17).....	156
3.	synthèse des chlorures d'acide phosphonés.....	157
3.1.	Synthèse des ω -phosphonoalcanoates de triéthyle (18-19-20).....	157
3.2.	Synthèse des acides ω -diéthylphosphonoalcanoïques (21-22-23).....	158
3.3.	Synthèse des ω -chlorocarbonylphosphonates de diéthyle (24-25-26).....	160
4.	Synthèse des monomères phosphonés (27 à 35).....	161
4.1.	Synthèse avec HEMA (Méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) (27-28-29).....	161
4.2.	Synthèse avec le CMAO (30 à 35).....	163
III. SYNTHÈSE DES POLYMERES METHACRYLIQUES PHOSPHORES.....		166
1.	Synthèse des homopolymères phosphorés.....	166
2.	Synthèse des copolymères phosphorés.....	166
2.1.	Polymérisation en masse.....	166
2.2.	Polymérisation en solution.....	166
ANNEXE 1 : DETERMINATION DES RAPPORTS DE REACTIVITE		169

I. ASPECT CINÉTIQUE.....	169
II. CLASSIFICATION DES DIFFÉRENTES COPOLYMERISATIONS.....	170
1. Copolymérisation idéale : $r_1.r_2=1$	171
2. Copolymérisation alternée : $r_1.r_2=0$	171
3. Cas général de copolymérisation : $r_1.r_2<1$	172
4. Copolymérisation en blocs : $r_1>1$ et $r_2>1$	172
5. Autres copolymérisations.....	172
REFERENCES	174

GLOSSAIRE

GLOSSAIRE

ATG : analyse thermogravimétrique

ccm : chromatographie sur couche mince

Co-MAM : Partie méthacrylate de méthyle dans le copolymère

Co-MAP : Partie méthacrylate comportant des fonctions phosphorées dans le copolymère

CPG : Chromatographie à perméation de gel

DRIFT : spectrométrie infrarouge à transformé de Fourier à réflexion diffuse

DSC : Analyse enthalpique différentielle

GC-MS : spectrométrie de masse couplé à un chromatographe en phase gaz

HRSM : Spectrométrie de masse haute résolution

IRTF : spectrométrie infrarouge à transformé de Fourier

J : Constante de couplage en RMN

MAM : Méthacrylate de méthyle

MAP : Méthacrylate comportant des fonctions phosphorées

RMN¹³C : Résonance magnétique nucléaire du carbone 13

RMN¹H : Résonance magnétique nucléaire du proton

RMN³¹P : Résonance magnétique nucléaire du phosphore

PMAM : Polyméthacrylate phosphoré

PMMA : Polyméthacrylate de méthyle

ppm : partie par million

Py-GC-MS : pyrolyseur couplé à un GC-MS

SM : spectrométrie de masse

Tg : Température de transition vitreuse

δ : déplacement chimique en RMN

s : singulet

sl : singulet large

d : doublet

dd : doublet de doublets

t : triplet

q : quadruplet

qu : quintuplet

m : multiplet

Rdt : rendement

Eb : point d'ébullition

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Depuis une trentaine d'années, beaucoup de matériaux ont été remplacés par des matières plastiques dans un grand nombre d'applications de notre vie quotidienne. Parmi celles-ci, le poly(méthacrylate de méthyle) ou PMMA, plus connu sous ses dénominations commerciales : Altuglas, Plexiglas, Perspex, Oroglas,... fut synthétisé pour la première fois par Bauer en 1929 par polymérisation du monomère $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$. La production mondiale dépasse actuellement le million de tonnes.

Le PMMA possède un certain nombre de propriétés mécaniques, physiques et chimiques intéressantes. En particulier, il possède une transparence exceptionnelle (supérieure à celle du verre), une très bonne stabilité au rayonnement ultra-violet, une bonne résistance à l'abrasion et à la plupart des acides dilués. Il est aussi peu hygroscopique. Ainsi, c'est un matériau capable de résister au temps. Ses principales applications comprennent les appareils sanitaires (baignoires, éviers,..), les vitrages, les systèmes d'affichage, les lentilles et les protections d'éclairage. Cependant, le PMMA est un matériau facilement inflammable dont l'amélioration de la tenue au feu est un enjeu commercial important compte tenu des normes de plus en plus sévères en la matière.

L'augmentation de la résistance au feu des polymères est, en général, réalisée par mélange avec des additifs retardateurs de flamme. Les principaux produits commerciaux disponibles sont :

- les additifs minéraux hydratés comme, par exemple, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$
- les composés halogénés (chlore, brome) comme l'hexabromocyclododécane (HBCD) en synergie avec l'oxyde d'antimoine, certains borates de zinc, talcs ou phosphore rouge

- les composés azotés comme la mélamine ou ses sels (cyanurates, oxalates,...)
- les composés phosphorés : phosphore rouge, phosphates, phosphonates, oxydes de phosphine,...

Les additifs minéraux sont particulièrement efficaces, mais seulement lorsqu'ils sont incorporés dans des proportions importantes au polymère d'origine. Cette voie n'est pas entièrement explorée et beaucoup de travaux restent à effectuer dans le domaine de l'action ignifugeante des additifs minéraux. En ce qui concerne les composés halogénés, leur efficacité est indéniable, mais leur impact négatif au niveau de l'environnement et de leur toxicité peut être très important et conduit de plus en plus à la recherche de systèmes retardateurs sans halogènes. Les composés azotés sont aussi attractifs en raison de leur efficacité et de leur toxicité limitée. Leur utilisation en synergie avec les composés phosphorés est très prometteuse.

En ce qui concerne les additifs phosphorés, une des premières solutions fut d'utiliser l'acide phosphorique en tant qu'additif du PMMA. En effet, le poly(méthacrylate de méthyle) résiste mieux à la dégradation thermique grâce à des modifications de structure de la chaîne qui limitent la dépolymérisation. Soumis à une source de chaleur, le PMMA traité donne naissance à la formation de ponts anhydrides dans la chaîne de polymère par l'élimination de groupements hydroxyles. Cette technique fut abandonnée en raison de la migration de l'additif vers la surface, au cours du temps. En effet, au bout de quelques jours, les plaques de PMMA deviennent huileuses à cause de l'exsudation de l'acide phosphorique.

Une autre méthode consiste à utiliser le composé phosphoré, non comme additif, mais lié chimiquement à la chaîne polymérique. Cette voie réactive consiste donc à greffer des molécules phosphorées sur le PMMA ce qui permet également d'éviter les problèmes liés à la migration de l'additif et de conserver les propriétés mécaniques essentielles du matériau.

Notre travail a donc consisté à synthétiser de nouveaux monomères et polymères fonctionnalisés par une molécule phosphorée, d'étudier leur dégradation thermique, d'établir

un mécanisme de dégradation et de comparer leur comportement au feu. Nous nous sommes essentiellement intéressés à des polymères comportant une fonction phosphonate.

Ce mémoire se décompose en trois parties consacrées à :

- la bibliographie relatant la dégradation thermique du PMMA et les différents moyens d'ignifugation existant à l'heure actuelle
- la synthèse et la caractérisation de nouveaux polymères méthacrylates comportant une fonction phosphorée dans leur chaîne estérifiante
- la dégradation thermique du PMMA et des nouveaux polymères phosphorés, ainsi qu'à la caractérisation du comportement au feu des polymères synthétisés.

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE

I. LE FEU ET LES POLYMERES	6
1. Le feu et son développement	6
2. La combustion des plastiques	8
3. L'ignifugation	9
3.1. Définition.....	9
3.2. La combustion des matières plastiques	10
3.3. Inconvénients des ignifugeants	12
II. LE POLYMETHACRYLATE DE METHYLE (PMMA)	13
1. Synthèse du polyméthacrylate de méthyle.....	13
2. La dégradation thermique du PMMA	16
2.1. Dégradation thermique du PMMA sous atmosphère inerte.....	16
2.2. Dégradation thermique du PMMA sous air	20
3. La combustion du PMMA.....	21
4. L'ignifugation du PMMA	23
4.1. Les additifs	23
4.2. Fonctionnalisation et copolymérisation	35
5. Conclusion	40

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE

I. Le feu et les polymères

1. Le feu et son développement

Depuis les années 50, les recherches sur le feu ont beaucoup augmenté et sont considérées comme une science. Durant les trente dernières années, cette nouvelle science s'est fortement développée. Pour la suite, il est important de décrire l'évolution d'un feu dans une enceinte fermée.

Un feu dans une enceinte fermée se développe en cinq étapes^[1]:

- L'inflammation: cette étape peut être provoquée (causée par une flamme) ou spontanée (due à une accumulation de chaleur dans un matériau). Lorsqu'il y a inflammation, il y a dégagement de gaz volatils qui brûlent quand ils sont mélangés à l'air.
- Développement: cette phase suit l'inflammation. La vitesse de développement du feu dépend du type de matériau, de la disponibilité de l'oxygène, de la configuration de l'enceinte et d'autres facteurs. Le transfert de chaleur aux surfaces combustibles avoisinantes peuvent conduire celles-ci à des températures auxquelles elles commencent à brûler. La phase gazeuse peut être considérée comme un agent de transfert de l'énergie entre le combustible qui brûle et le matériau vierge. Durant cette étape, les gaz chauds produits par le feu montent à cause de la poussée entraînant l'air ambiant et un panache de feu est formé. La figure 1 schématise le développement du feu durant cette étape

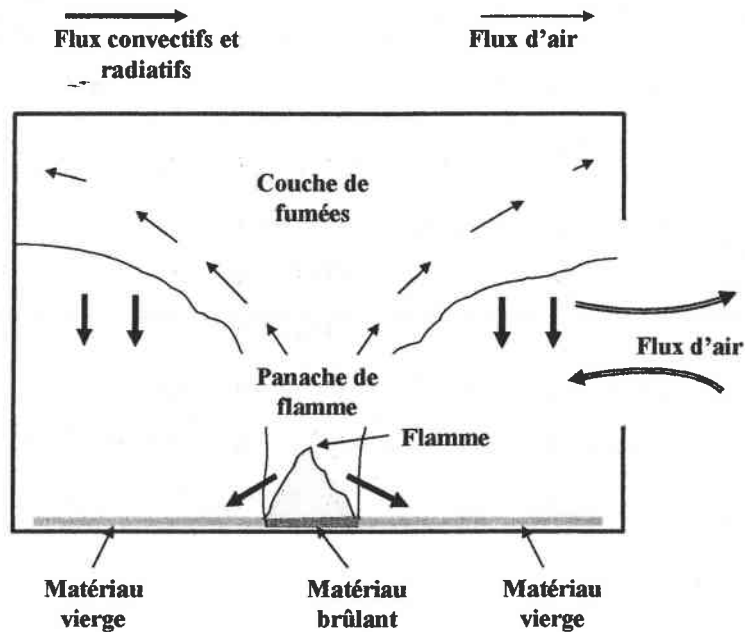


Figure 1 : Schéma de développement du feu

- **Flashover** (embrasement) : c'est une transition brutale qui conduit au développement total de l'incendie, aboutissant à la combustion de la totalité de la surface du matériau. Le flashover représente l'instabilité thermique causée par la forte radiation de la couche de fumées sur le matériau à l'intérieur de l'enceinte.

- **Incendie** : à ce stade, la vitesse de libération de l'énergie atteint son maximum, et le développement du feu est souvent limité par la disponibilité de l'oxygène. La moyenne des températures dans l'enceinte est très élevée et comprise entre 700 et 1200°C.

- **Extinction** : durant cette étape la vitesse de libération de l'énergie diminue au fur et à mesure que le matériau se consume.

Nombreux sont les exemples de feux dus aux polymères, un des plus catastrophiques fut l'incendie de la discothèque le "5-7" en 1970, lors duquel ont péri 146 jeunes, piégés par les fumées toxiques libérées durant la combustion du polymère utilisé pour la décoration (polyuréthane)^[2], mais également par la fusion du matériau. Nous allons traiter de la combustion des plastiques responsables de la production de fumées toxiques et de l'étendue de l'incendie.

2. La combustion des plastiques

L'usage des polymères synthétiques dans la vie courante s'est largement répandu ces dernières années. Ces matériaux possèdent des propriétés mécaniques, thermiques, physiques et chimiques ... très intéressantes pour de nombreuses applications (habitat, transport, habillement...). Cependant, ils présentent un inconvénient majeur lié aux risques d'inflammation et de combustion.^[3] L'acte primaire de toute combustion d'un polymère est la dégradation thermique. Elle se traduit par le dégagement de chaleur dont une partie est absorbée par le polymère : le phénomène est donc autoentretenu (figure 2)^[4]

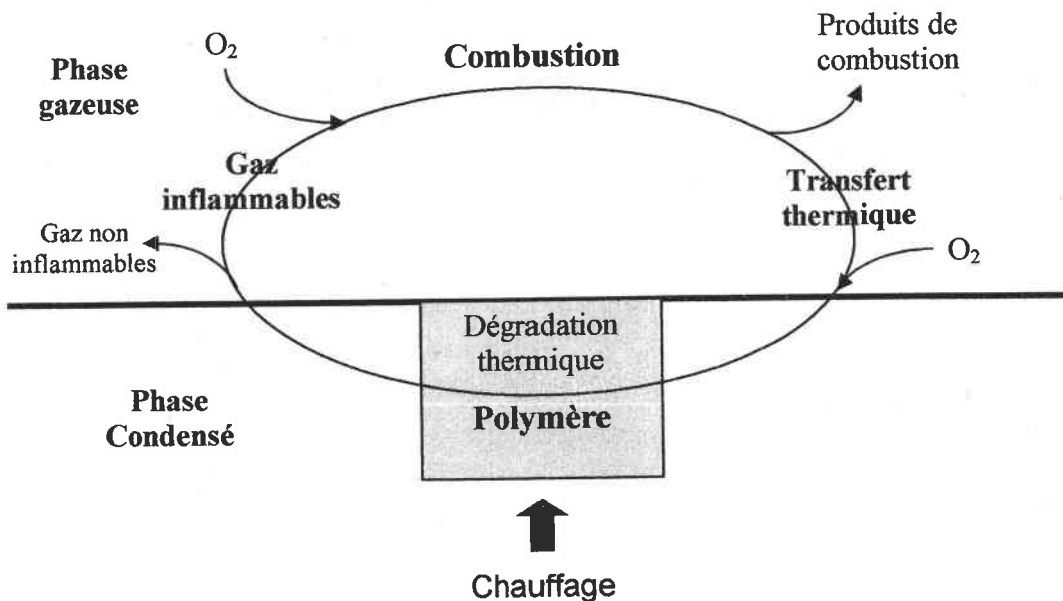


Figure 2 : cycle du feu pour un polymère organique.

La combustion d'un matériau polymère est une sorte de cycle fermé, dans lequel une flamme cause la dégradation du matériau au niveau de la phase condensée, entraînant la production de gaz combustibles qui vont réagir en présence d'oxygène au niveau de la phase vapeur. La combustion est alors réalisée par la production de chaleur et entretien de la flamme.

3. L'ignifugation

3.1. Définition

L'ignifugation est un moyen de protection qui consiste à améliorer le comportement au feu d'un matériau facilement inflammable, en évitant ou en retardant son inflammation et/ou en supprimant la propagation de la flamme.

Pour qu'un corps s'enflamme, il est nécessaire que plusieurs conditions soient réunies. La combustion nécessite la présence d'un combustible (le polymère), d'un comburant (l'oxygène) et une source d'ignition. Ceci est représenté par le triangle du feu^[5]. (figure 3)

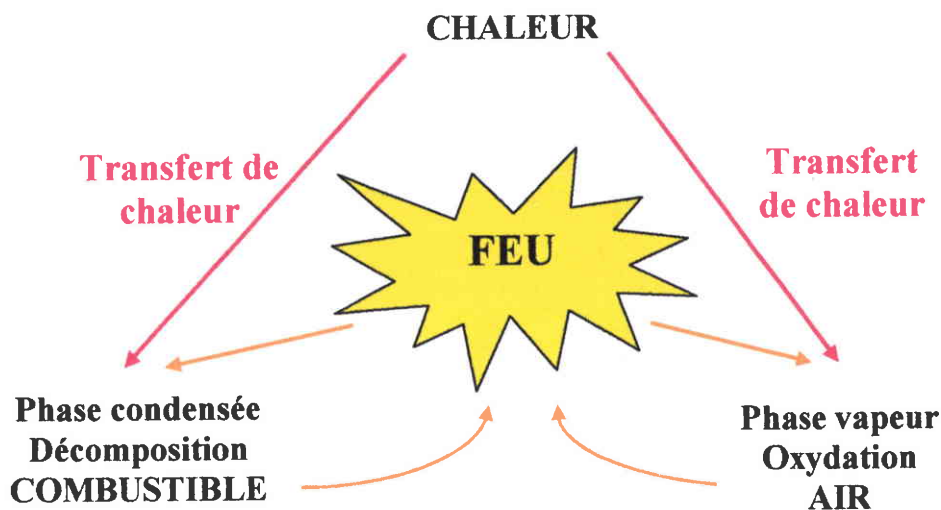


Figure 3 : Triangle du feu.

L'interruption de ce triangle est la clé pour supprimer un feu. Dans les polymères, ceci est généralement obtenu en incorporant des retardateurs de flamme.

Cette ignifugation peut se faire de différentes façons :

- Soit par application, à la surface du polymère, d'un produit créant un film protecteur (peintures, vernis...)
- Soit par protection dans la masse en introduisant des charges dans le matériau terminé ou en cours de fabrication :
 - En utilisant des additifs présentant un effet physique ou chimique retardant de flamme (approche additive).

- En modifiant la macromolécule par incorporation de fonctions ignifugeantes (approche réactive).

3.2. La combustion des matières plastiques

La combustion des matériaux polymères est une suite complexe de réactions radicalaires. Ainsi, les espèces les plus actives dans les étapes de propagation sont les radicaux H^\bullet et OH^\bullet . Le schéma 1 rend compte des réactions rencontrées lors de la combustion d'un polymère :

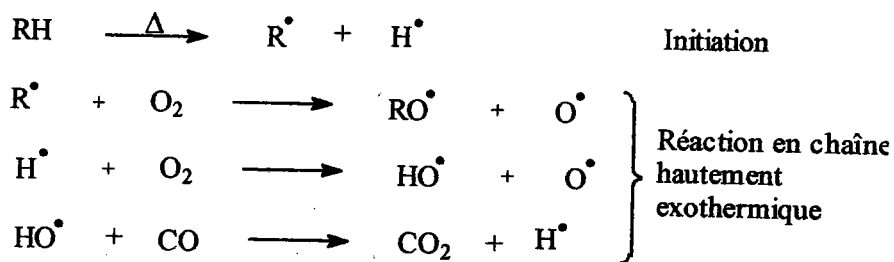


Schéma 1 : Processus de combustion, CO provenant du matériau

De ce fait tout composé qui permettra de diminuer la concentration de ces radicaux sera considéré comme ayant une action ignifugeante. Selon leur nature les ignifugeants peuvent agir chimiquement ou physiquement.^[6]

3.2.1. Mode d'action chimique

Les principales réactions chimiques interférant dans le processus de combustion prennent place en phase solide et gazeuse :

- Réaction en phase gazeuse : le mécanisme radicalaire qui prend place lors de la combustion est interrompu par l'ignifugeant. Le processus exothermique est donc stoppé et le supplément de gaz inflammables réduit, voire totalement supprimé.
- Réaction en phase condensée : il existe trois types de réactions :

- la décomposition du polymère peut être accélérée par l'ignifugeant causant un écoulement prononcé du polymère d'où son retrait de la zone d'influence de la flamme,
- l'ignifugeant peut engendrer une couche carbonée ou vitreuse à la surface du polymère isolant le polymère de la flamme,
- l'ignifugeant peut engendrer un processus endothermique pour évacuer la chaleur présente ce qui tend à diminuer la température de dégradation du polymère et le rendre moins combustible.

3.2.2. Modes d'action Physique

Il existe de nombreuses actions physiques qui peuvent retarder la combustion d'un polymère :

- le refroidissement : processus endothermique déclenché par l'action d'additifs qui refroidissent le substrat à une température inférieure à celle requise pour prolonger la combustion
- la formation d'un revêtement protecteur : le combustible peut être isolé de la phase gazeuse par une couche protectrice solide ou gazeuse. La phase condensée est ainsi refroidie, de petites quantités de gaz sont libérées et l'oxygène nécessaire pour la combustion est exclu. Le transfert de chaleur est ainsi gêné.
- l'intumescence : utilisée initialement pour protéger du feu les tissus, le bois et les peintures. Ce concept est basé sur la formation d'une couche carbonée expansée à la surface du polymère au cours de la dégradation thermique. Cette couche carbonée joue un rôle de barrière entre la source de chaleur et le matériau. Elle limite également le transfert de combustible vers la flamme mais également la diffusion de l'oxygène dans le matériau L'effet intumescent nécessite la présence des composés suivants dans le polymère^[7] :
 - une source acide, généralement un sel inorganique comme l'acide phosphorique ou sulfurique. L'acide libéré initie la première série de réactions qui commence avec la déshydratation de l'agent de carbonisation ; la libération de l'acide doit se faire à une température inférieure à celle de décomposition de l'agent de carbonisation,

- un agent de carbonisation : un composé polyhydroxylé, généralement un carbohydrate, se déshydrate par l'attaque acide et forme la couche carbonée. Son efficacité dépend du nombre de carbones que contient la molécule et le nombre de sites hydroxylés réactifs détermine la vitesse de déshydratation.
- un agent gonflant : composés tels que les chloroparaffines, la mélamine, l'urée ou la guanidine. Sous l'effet de la température, ces molécules libèrent une quantité de gaz non combustibles comme HCl, NH₃, CO₂... et assurent la formation d'une couche expansée sur le substrat. Le dégagement de ces gaz doit correspondre avec la température de décomposition de l'agent de carbonisation.
- par dilution : l'incorporation d'additifs, qui évoluent en gaz inertes par décomposition, diluent le combustible en phase gazeuse et solide si bien que la limite minimale d'inflammation du mélange gazeux n'est pas dépassée.

3.3. Inconvénients des ignifugeants

Si les avantages de l'ignifugation sont clairs, il existe divers inconvénients qui ne peuvent être négligés. Notamment, les propriétés physiques des polymères sont souvent modifiées de façon importante. Par exemple, pour le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), les propriétés optiques (transparence...) et les propriétés mécaniques (élasticité...) sont particulièrement affectées. De plus, la tenue au vieillissement des polymères ignifugés est souvent moins bonne et nécessite l'addition de stabilisants particuliers. Enfin, les retardateurs de flamme ne sont pas toujours neutres et, ils peuvent, en cas de combustion, contribuer au dégagement de substances toxiques.

Les exigences auxquelles doit satisfaire un bon ignifugeant^[1] :

- faible coût,
- efficacité élevée : fournir une bonne ignifugation avec une faible charge tout en ayant des effets secondaires minimales sur les autres propriétés,
- compatibilité avec le polymère,
- compatibilité avec d'autres additifs afin d'éviter d'interférer sur leurs fonctions,
- sécurité et compatibilité avec l'environnement.

II. Le Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

Le PMMA est un polymère thermoplastique amorphe surtout connu pour ses propriétés optiques exceptionnelles. Il est d'une transparence remarquable (92% de transmission lumineuse). Sa température de transition vitreuse se situe entre 110 et 135°C (pour les plus fortes masses molaires). Aux températures usuelles d'utilisation, le PMMA est donc dans l'état vitreux pour lequel il présente les caractéristiques mécaniques d'un matériau dur et fragile (module d'Young : $E=2,4-3,3$ GPa, élongation à la rupture : 2,5-4%).

1. Synthèse du polyméthacrylate de méthyle

Il est important de rappeler brièvement la synthèse du polyméthacrylate de méthyle afin de mieux comprendre les phénomènes qui ont lieu lors de sa dégradation thermique. Le PMMA fut synthétisé pour la première fois par BAUER en 1931. De nos jours, le mécanisme de polymérisation radicalaire est très bien connu et se déroule en trois étapes : l'amorçage, la propagation, et la terminaison. Cette dernière étape est la plus déterminante pour les réactions qui ont lieu lors de la dégradation thermique du PMMA.

- L'amorçage a lieu en présence d'un initiateur, généralement un amorceur chimique qui se décompose en radicaux libres sous l'effet de la chaleur pour réagir sur le monomère MAM (schéma 2). Il existe plusieurs types d'initiateurs, nous avons utilisé l'AIBN, car sa température de décomposition est de 80°C.

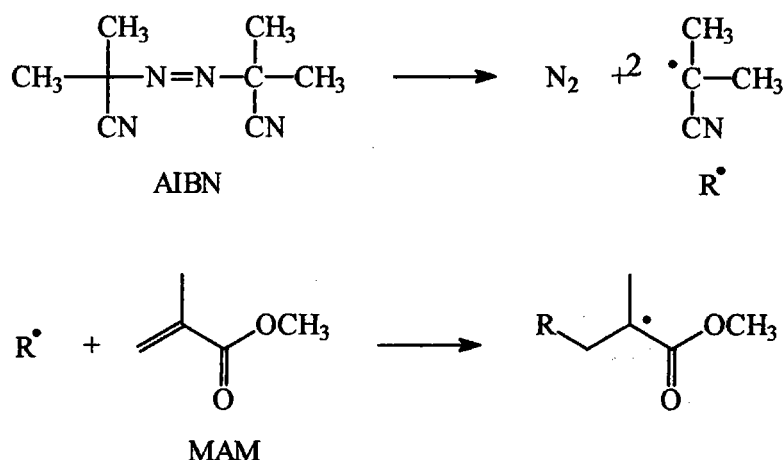


Schéma 2 : Amorçage de la polymérisation radicalaire par l'AIBN

- La propagation correspond au développement de la macromolécule par addition continue du monomère sur le radical formé lors de la réaction d'amorçage (schéma 3). C'est dans cette phase que se détermine la structure de la macromolécule (tacticité, nature de l'enchaînement...). Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre II de ce mémoire.

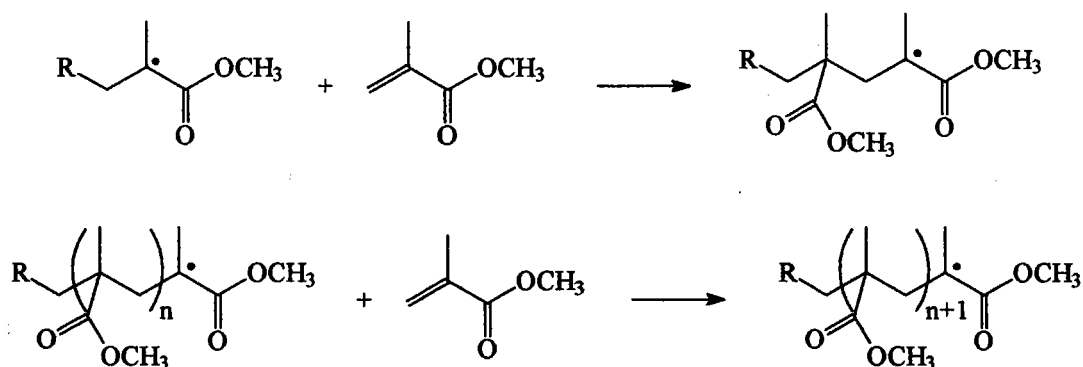


Schéma 3 : Réaction de propagation.

- La terminaison : lors de cette dernière étape, il y a arrêt de la croissance de la macromolécule selon deux mécanismes :
 - le couplage (ou combinaison) : deux radicaux macromoléculaires s'apparient pour former une liaison covalente (schéma 4). Ces deux chaînes conduisent à une seule macromolécule avec formation d'une

liaison tête-tête (dans ce cas, il y a « doublement » de la masse molaire du polymère).

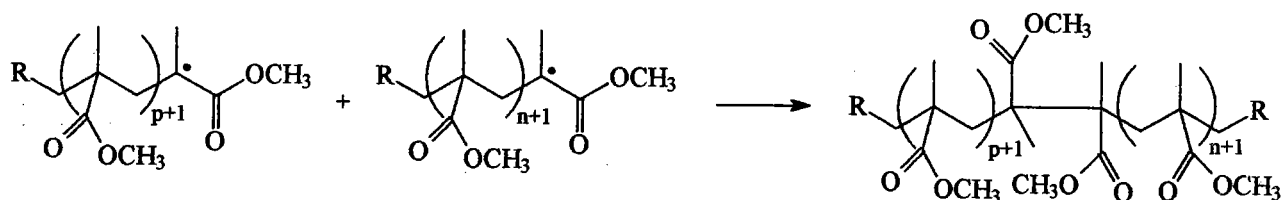


Schéma 4 : Réaction de terminaison par couplage de deux macromolécules.

- la dismutation est un échange d'atome d'hydrogène entre deux radicaux macromoléculaires. Le radical libre d'une chaîne capture un atome d'hydrogène d'une autre chaîne pour donner deux macromolécules ; l'une comportant une double liaison et l'autre un atome d'hydrogène en bout de chaîne (schéma 5).

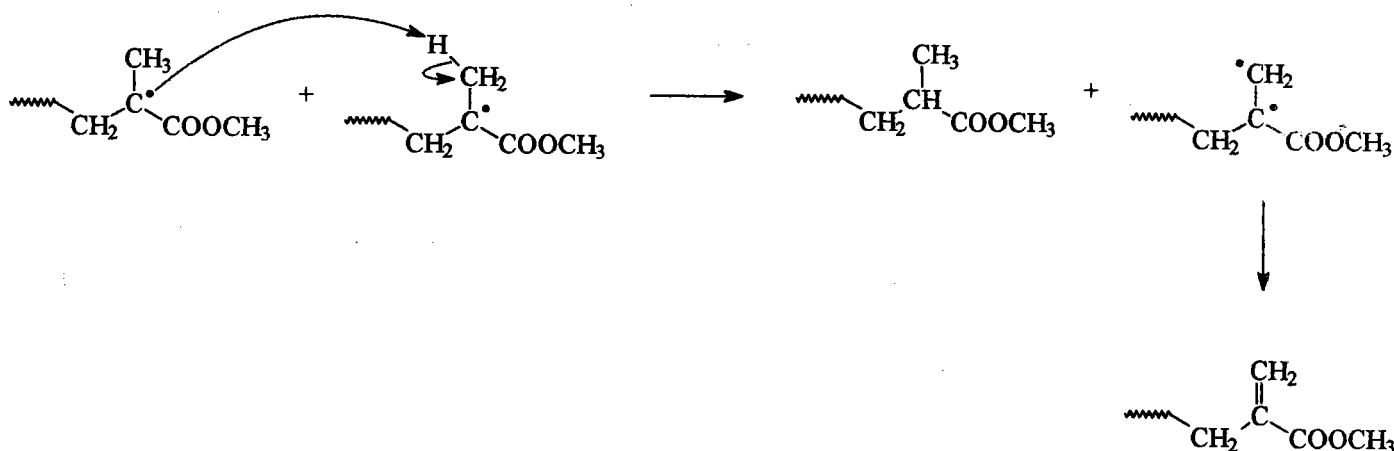


Schéma 5 : Réaction de dismutation

Nous avons présenté ici la polymérisation radicalaire du PMMA, car c'est ce mode de polymérisation que nous utiliserons par la suite. Pour autant, il est intéressant de rappeler qu'il existe d'autres modes de polymérisation du MAM : la polymérisation anionique et cationique.

2. La dégradation thermique du PMMA

2.1. Dégradation thermique du PMMA sous atmosphère inerte

La dégradation thermique du PMMA a fait l'objet de nombreuses études. La plupart des travaux récents fournissent une bonne interprétation des phénomènes observés. Kashiwagi et coll.^[8] ont montré que la dégradation du PMMA, synthétisé par voie radicalaire, se ferait en trois étapes :

- la première (~165°C) serait initiée par la scission des liaisons anormales "tête-tête" (schéma 6), dont l'énergie de dissociation doit être inférieure à celle d'une liaison C-C du squelette de la molécule à cause d'une gêne stérique importante et de l'effet inductif des groupements esters concernés.

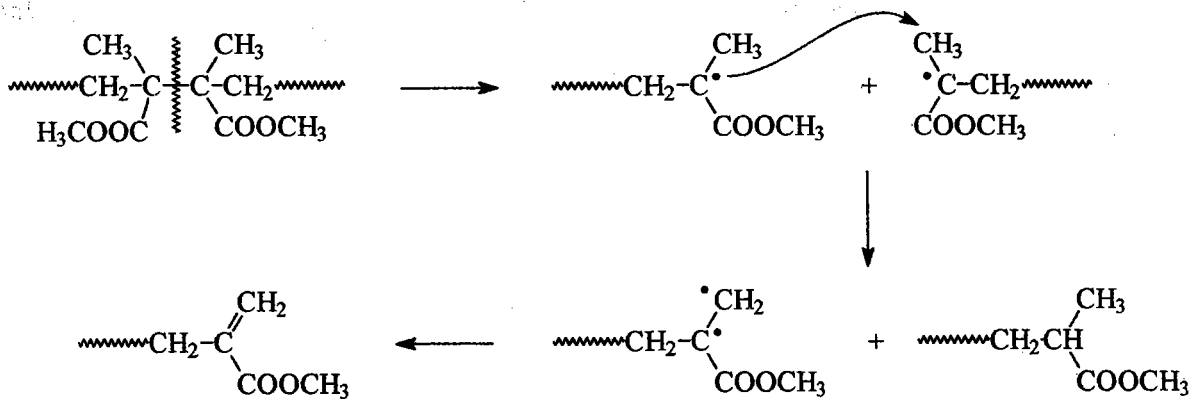


Schéma 6 : Dégradation thermique par les liaisons anormales tête-tête.

- la seconde (~270°C) correspondrait à la scission des doubles liaisons en fin de chaîne (résultant des terminaisons de dismutation), mettant en jeu une coupure homolytique en β du groupement vinylique (schéma 7).
- la dernière étape (~350°C) serait initiée par une scission aléatoire de la chaîne polymère.

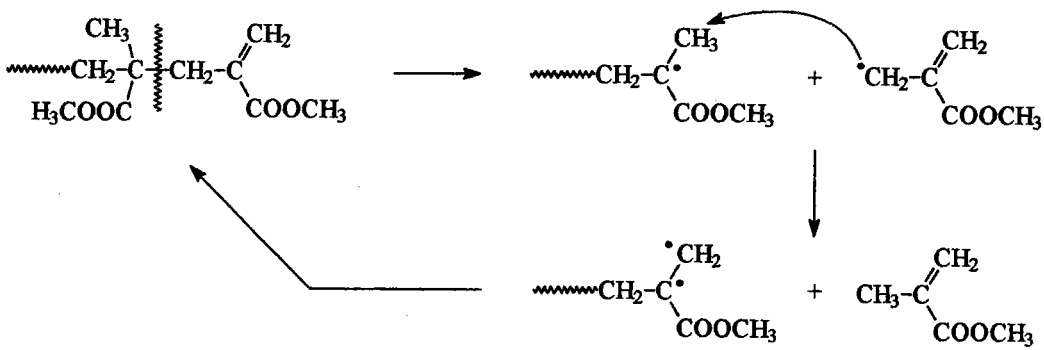


Schéma 7 : Coupure homolytique des liaisons anormales vinyliques.

Ultérieurement, Manring et coll. ont réalisé une étude plus complète des différentes étapes de dégradation thermique du PMMA. Tout d'abord, les liaisons faibles "tête-tête" diminuent la température de dégradation du polymère en facilitant la coupure homolytique de la chaîne aux alentours de 270-300°C. Cependant, le taux de scissions de la chaîne principale serait considérablement réduit par des recombinaisons dues à des effets de cage, diminuant l'influence de ces liaisons "tête-tête"^[9] (schéma 8).

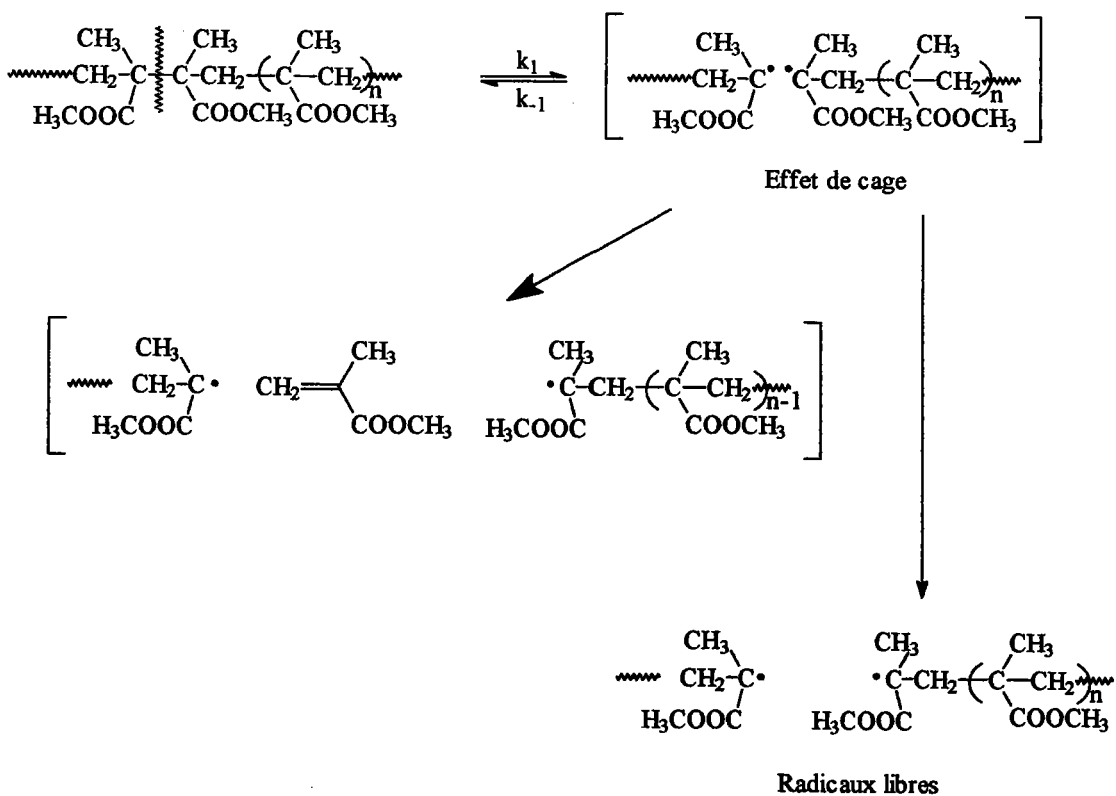


Schéma 8 : Scission homolytique avec effet de cage.

Ils ont montré également que la dégradation au niveau des doubles liaisons en bout de chaîne est initiée par le transfert de radicaux aux extrémités de type vinylique (schéma 9)^[10]. Dans ce cas, toute réaction générant un radical serait capable de dégrader le polymère par ce mécanisme de transfert. Selon Manring, les radicaux impliqués seraient de petite taille : des impuretés, des radicaux provenant de la scission des liaisons tête-tête, de la scission en β du groupe vinylique ou de la scission aléatoire. Enfin, Manring a proposé que la scission aléatoire du PMMA ($\sim 350-400^\circ\text{C}$) pourrait être initiée par une coupure homolytique du groupe latéral méthoxycarbone suivie d'une scission en β plutôt qu'une initiation par coupure aléatoire de la chaîne. (schéma 10)^[11] :

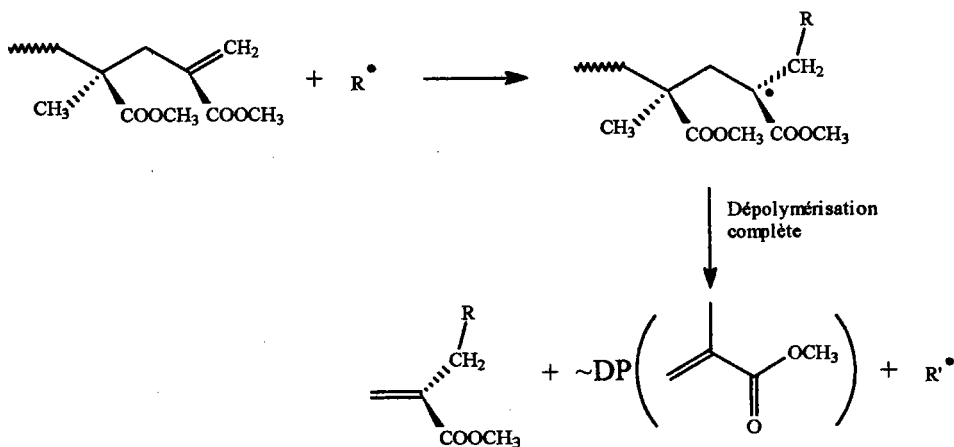


Schéma 9 : Scission initiée par le transfert de radicaux aux extrémités vinyliques en bout de chaîne.

DP : Degré de polymérisation

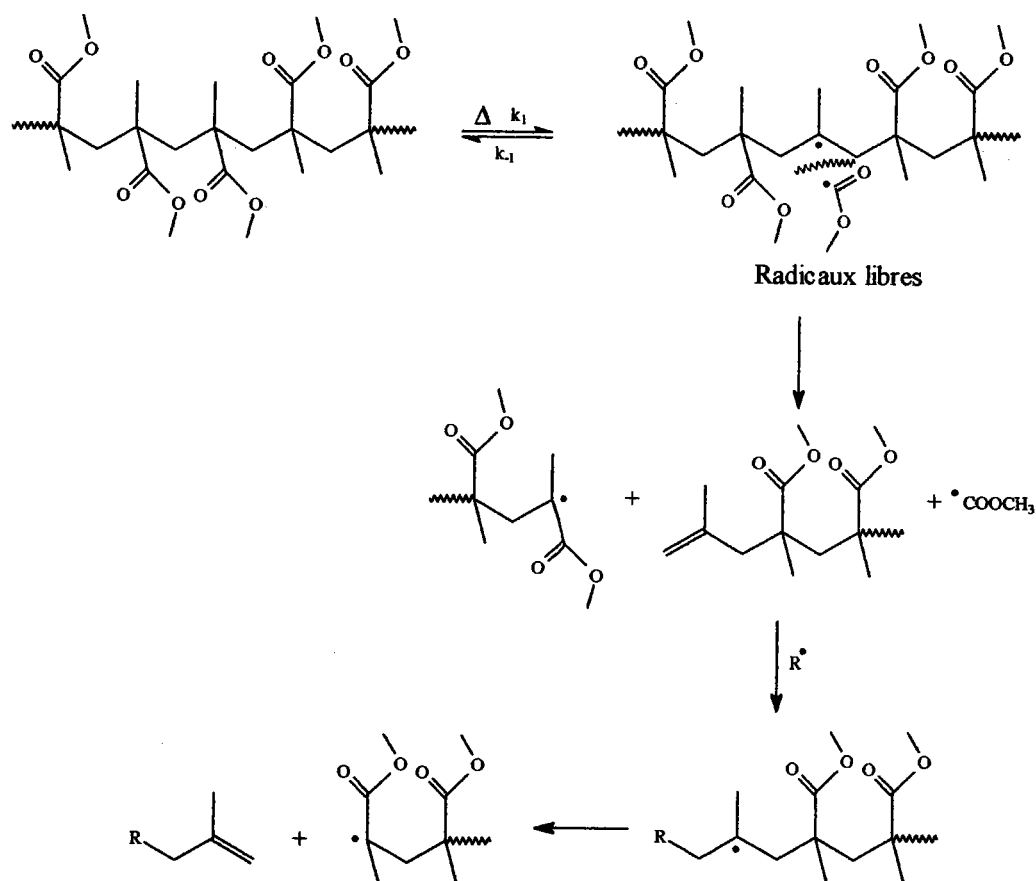


Schéma 10 : Scission initiée par une coupure homolytique du groupement méthoxycarbone de la chaîne latérale

Très récemment, l'étude de la dégradation thermique du PMMA, portant à une extrémité un groupement 2,2-diphénylhexyle et à l'autre un atome d'hydrogène, a été menée par Holland et Hay^[12]. Elle conclut qu'à des températures comprises entre 340 et 360°C, la dégradation est amorcée par une combinaison de deux scissions : l'une due aux fins de chaîne et l'autre à des scissions aléatoires de la macromolécule, suivies d'une dépolymérisation et d'une terminaison du premier ordre. A des températures comprises entre 385 et 420°C, l'amorçage est une combinaison de scissions aléatoires et de scissions de bout de chaîne suivies d'une dépolymérisation complète de la chaîne polymère. Cependant à plus haut poids moléculaire, des terminaisons de premier ordre sont aussi susceptibles de se produire. Le résidu produit (jusqu'à 15% dans certains cas) serait dû à l'élimination de groupements latéraux méthoxycarbonyles produisant un système conjugué insaturé. L'élimination des groupements latéraux méthoxycarbone ne peut être envisagé comme amorçage de la dépolymérisation à cause de la quantité importante de résidu produit. Il faut noter que pour le PMMA préparé avec de l'AIBN comme amorceur, la quantité de résidu n'excède pas 1%.

2.2. Dégradation thermique du PMMA sous air

L'oxygène jouerait un rôle de stabilisant sur les radicaux issus des scissions "tête-tête", lors de la première étape de dégradation. Le schéma 11 montre les réactions qui peuvent expliquer le rôle de l'oxygène sur les liaisons "tête-tête" [8-13].

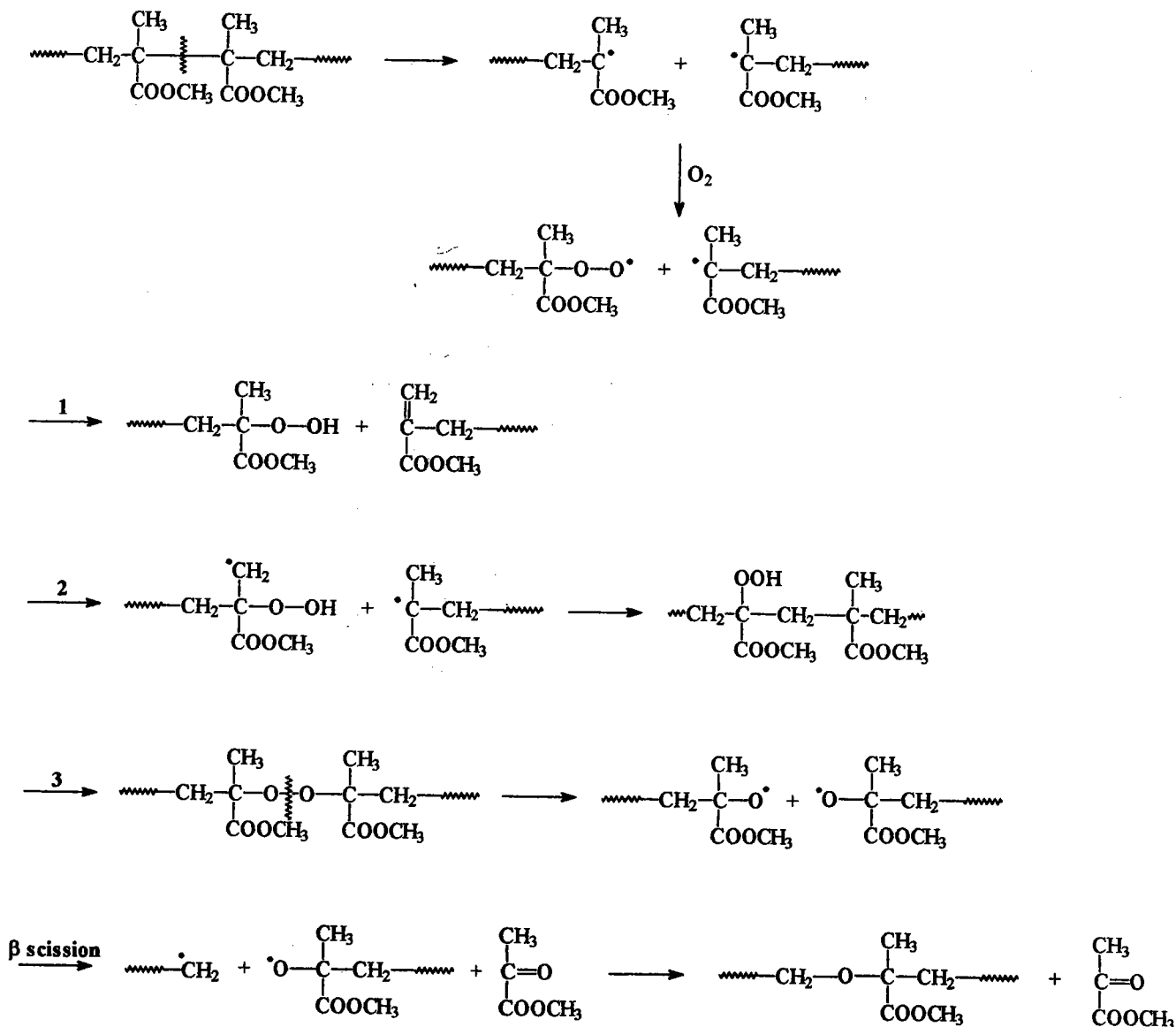


Schéma 11 : Rôle de l'oxygène sur l'étape de dégradation initiée par les liaisons tête-tête.

Toutefois ce phénomène de stabilisation ne serait plus vérifié à plus haute température pour les scissions aléatoires de la chaîne polymérique, qui semblent même être favorisées par l'oxygène. Les radicaux ainsi formés réagiraient avec l'oxygène pour donner des radicaux peroxydes $\text{ROO}\cdot$ qui capteraient un hydrogène conduisant à la formation de ROOH (voies 1 et

2 du schéma 11). Ensuite la disparition de ROOH conduirait à la formation de deux radicaux RO[•] et [•]OH, très réactifs, qui pourraient donc réagir sur d'autres chaînes polymères et accélérer la dégradation.

Lors de la dégradation thermique du PMMA sous atmosphère inerte, la phase volatile est constituée de MAM à 99%, tandis que sous air, ce taux chute à 95,6% laissant apparaître les produits de dégradation donnés dans le tableau 1.

Ces différents produits de pyrolyse (tableau 1) ne seraient pas formés par réaction entre le MAM et l'oxygène en phase gazeuse mais en phase condensée, au sein de la chaîne polymérique.

3. La combustion du PMMA

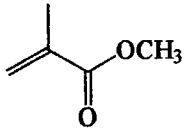
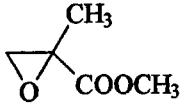
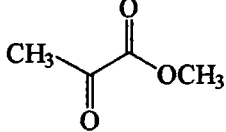
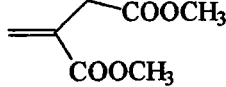

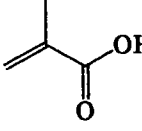

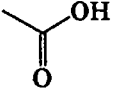
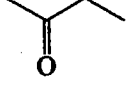
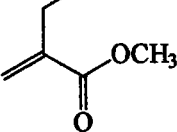
Le PMMA est un matériau combustible dont la combustion se traite par conséquent comme celle de n'importe quel autre polymère. Le polymère solide jouera le rôle de générateur de gaz combustibles. Il ne libérera sa charge de gaz que lorsqu'il sera soumis à un flux de chaleur qui provoquera sa dépolymérisation totale en méthacrylate de méthyle et donc sa dégradation thermique.

L'étude de la combustion du PMMA se ramène donc à celle des conditions de la pyrolyse du polymère et à celle de la décomposition du mélange gazeux.

Comme toute matière plastique, la combustion du PMMA comporte les phases successives suivantes^[14] (figure 4) :

- la pyrolyse du polymère en son monomère : une source d'énergie externe amène le polymère à une température suffisante pour qu'il commence à se dégrader,
- l'inflammation du mélange monomère et oxygène avec naissance d'une flamme,
- la propagation de la flamme grâce au transfert thermique : le dégagement thermique contribue à chauffer le polymère donc à développer sa pyrolyse et à propager la réaction de combustion du PMMA (figure 4).^[15-16]

Tableau 1 : Produits de thermolyse du PMMA sous air.

Produit	Formule	Pourcentage
MAM		95,6%
1,2-époxy-2-méthylpropanoate de méthyle		2,2%
Pyruvate de méthyle		0,4%
Itaconate de diméthyle		0,3%
Acétaldéhyde		0,3%
Acide méthacrylique		0,2%
Acétone		0,12%
Acide acétique		0,05%
Butanone		0,04%
Ethyle acrylate de méthyle		0,04%

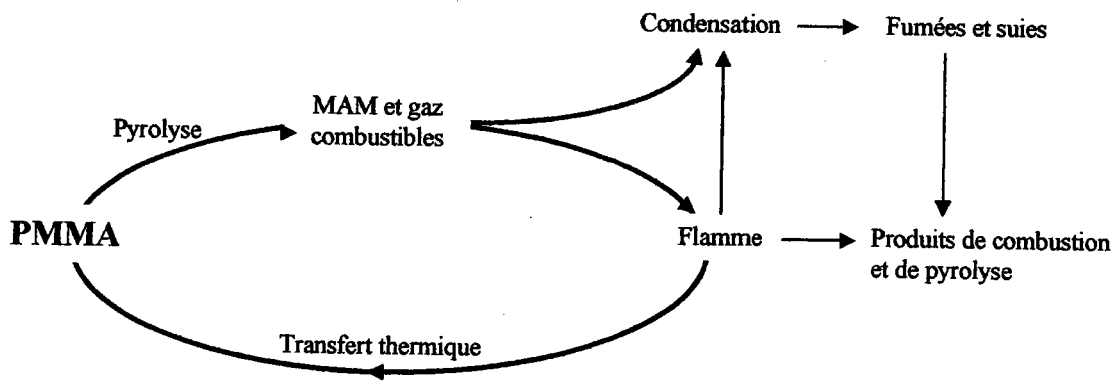


Figure 4 : Principales étapes du processus de combustion du PMMA

4. L'ignifugation du PMMA

Il existe deux catégories de composés ignifugeants du PMMA :

- Les entités possédant une double liaison polymérisable capable d'être copolymérisées : ces fonction sont fixées chimiquement au polymère. Ceci empêche un processus de migration de ces molécules vers la surface du polymère durant la pyrolyse et la combustion et permet de garder le plus longtemps possible le pouvoir ignifugeant.
- Les composés non polymérisables qui sont additivés à la matrice polymérique avant, durant ou après la polymérisation.

4.1. Les additifs

4.1.1. Les composés phosphorés

Les composés phosphorés constituent l'une des grandes catégories d'ignifugeants applicables aux plastiques plus particulièrement au PMMA. Le tableau 2 rassemble quelques unes des grandes familles utilisées.

Cette couche carbonée entraîne alors la formation d'une barrière qui limite les échanges thermiques et les flux de gaz combustibles vers la zone de pyrolyse. Ce phénomène est connu sous le nom de **glaçage**.

Le pourcentage de phosphore n'est pas le seul facteur déterminant l'efficacité de l'ignifugeant : sa structure chimique doit être telle que sa décomposition commence au moment le plus favorable à l'extinction.

L'activité ignifugeante des organophosphorés semble directement liée à leur volatilité. De faibles variations de structures peuvent entraîner de grandes différences de comportement. Les phosphates organiques commencent à se dégrader à des températures comprises entre 160 et 200°C en donnant des acides phosphoriques et polyphosphoriques. Ce changement de structure permet de bloquer la dépolymérisation de deux façons :

- Par un phénomène physique : formation d'une couche visqueuse isolant le polymère à la fois de la flamme et de l'oxygène.
- Par un phénomène chimique : formation de ponts anhydrides par voie intermoléculaire (réticulation) et intramoléculaire.

4.1.1.2. Mode d'action en phase vapeur

Le radical PO^\bullet formé lors de la dégradation des additifs phosphorés joue un rôle prépondérant car il piège les radicaux H^\bullet et OH^\bullet responsables de l'activité d'une flamme^[17] On trouve également en moindre quantité d'autres espèces comme P_2^\bullet et PO_2^\bullet et des petites quantités de HPO^\bullet et P^\bullet .

Une inhibition par action physique peut être un élément important de l'action de composés phosphorés. En effet, la libération d'eau issue de systèmes tels que des composés phosphorés déshydratés fournit des vapeurs non combustibles, lesquelles retardent de manière physique la flamme par un phénomène de dilution.

De plus l'introduction de composés phosphorés hautement volatils peut amener de grandes propriétés ignifugeantes. Ainsi, les composés phosphorés agissent également comme catalyseur de recombinaison de radicaux (schéma 13) :



Cat : Catalyseur phosphoré

Schéma 13 : Action des composés phosphorés comme catalyseur.

4.1.1.3. Exemples de composés phosphorés utilisés dans l'ignifugation des polymères

- **Les phosphazènes^[19]** sont utilisés comme retardateurs de flamme pour un grand nombre de polymères (polyesters, PA, Polyoléfines, PMMA...). La formule générale de ces produits est $(\text{PN}_{2-x}\text{H}_{2-y})_z$ et sont synthétisés à partir de pentachlorure de phosphore et d'ammoniac. Les phosphazènes polymérisent et réticulent lors de la dégradation thermique pour former une couche pré - céramique très stable. Les phosphazènes utilisés dans l'ignifugation sont sous une forme intermédiaire entre les deux formes du schéma 14.

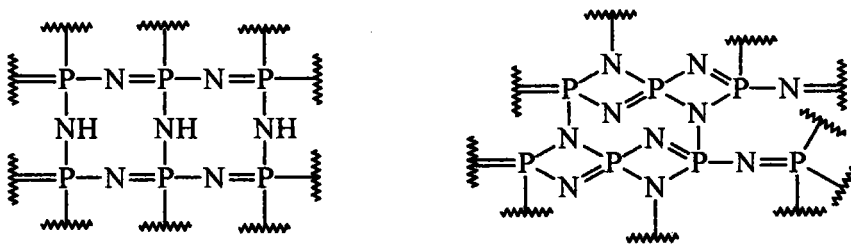


Schéma 14 : Exemples de phosphazène

- **Les copolymères phosphorés** ont pour avantage par rapport aux autres retardateurs de flamme d'avoir une affinité plus importante avec les polymères et donc une meilleure miscibilité, ce qui réduit considérablement les problèmes de migration à la surface de ces ignifugeants. Un exemple de ces copolymères est fourni dans le schéma 15. De plus ces copolymères permettent d'ajuster plus facilement le taux de phosphore.

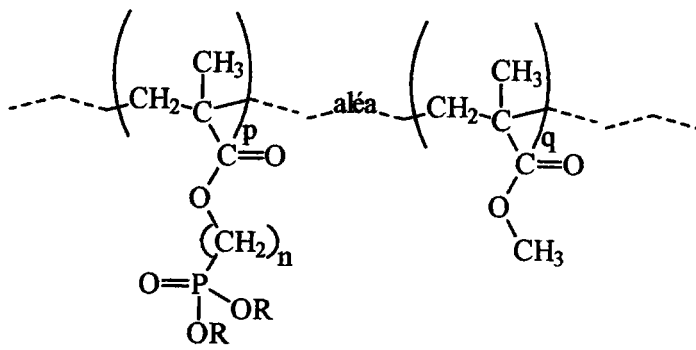


Schéma 15 : Copolymère ignifugeant phosphoré ($n=1,3$ et $R=$ Méthyl ou Ethyl)

- Le phosphore rouge peut améliorer les propriétés au feu d'un polymère, même utilisé en petite quantité. Le phosphore rouge est stable à température ambiante et à l'air. Il est obtenu par polymérisation du phosphore jaune à haute température et sa structure la plus probable est fournie dans le schéma 16.

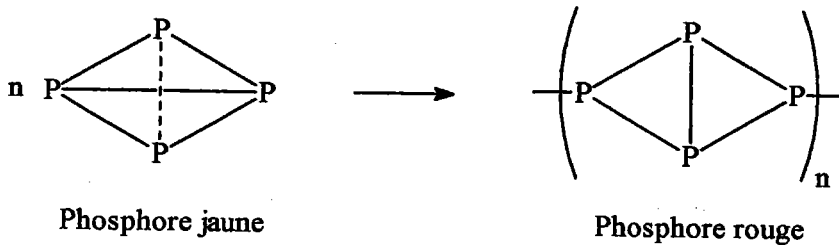


Schéma 16 : Polymérisation du phosphore jaune en phosphore rouge

Le phosphore rouge sous l'action de l'oxygène se transforme essentiellement en acide phosphorique ou en anhydride phosphorique. Les acides phosphoriques donnent par chauffage des acides polyphosphoriques qui catalysent les réactions de déshydratation des matériaux organiques.

L'efficacité du phosphore rouge est directement liée à la structure chimique du polymère dans lequel il est incorporé. S'il est utilisé dans un polymère possédant des atomes d'azote ou d'oxygène, il peut produire seul une action ignifugeante. Dans d'autres polymères, son action sera incomplète et nécessitera l'ajout d'agents de synergie contenant des atomes d'azote ou d'oxygène. Lorsque le phosphore rouge s'oxyde, il se transforme en anhydride phosphorique, qui est capable à haute température de fixer l'eau du polymère résiduel. Ce qui

génère de l'acide phosphorique qui polymérise et conduit à la formation d'une couche carbonée à la surface du polymère. Il agit également en phase gazeuse en produisant le radical PO^{\bullet} qui réduit considérablement le nombre de radicaux libres et donc la vitesse de combustion.

4.1.2. Les composés halogénés

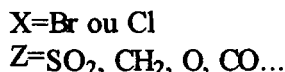
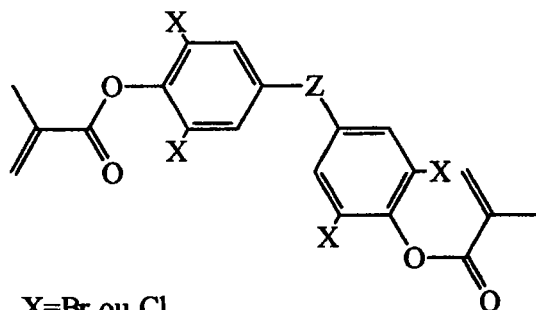
Les composés halogénés ont été très utilisés comme ignifugeants ces dernières années^[20] ; la force de la liaison carbone-halogène diminue dans l'ordre^[17] :



Le fluor ne peut être un piègeur efficace de radicaux en phase gazeuse à cause de sa trop forte liaison avec le carbone. L'iode a une énergie de liaison très faible si bien qu'il est libéré même à très faible énergie. Ces deux halogènes (le fluor et l'iode) n'interfèrent pas avec le processus de combustion.

Le brome et le chlore en raison de leur faible énergie de liaison avec le carbone, peuvent facilement être libérés et intervenir dans le processus de combustion.

Dans le cas du chlore, l'acide chlorhydrique est formé sur un domaine de température plus large et se présente donc en quantité plus faible à un instant donné au niveau de la zone de la flamme. De ce fait, son efficacité est diminuée. La figure 5 répertorie quelques composés retardateurs de flamme méthacryliques halogénés utilisés dans l'ignifugation du PMMA.



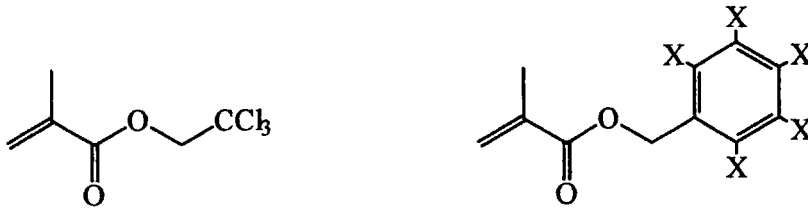


Figure 5 : Exemples de composés méthacryliques halogénés utilisés pour l'ignifugation

4.1.2.1. Mode d'action des halogènes

Les composés halogénés peuvent interagir avec les réactions radicalaires prenant place en phase gazeuse. Les radicaux de haute énergie OH^\bullet et H^\bullet , qui par un mécanisme en chaîne, entretiennent la combustion (schéma 17), vont réagir avec les halogènes.

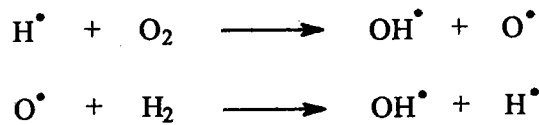
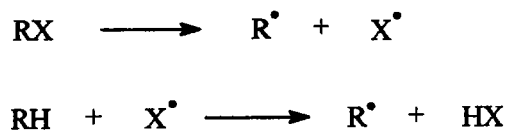


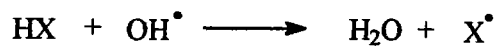
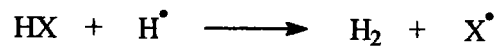
Schéma 17 : Mécanisme de réactions en chaîne des radicaux libres de haute énergie HO^\bullet et H^\bullet

Les radicaux H^\bullet et OH^\bullet sont supprimés par les ignifugeants halogénés^[21], selon le mécanisme suivant :

- L'ignifugeant RX subit tout d'abord une coupure homolytique et le radical halogéné X^\bullet formé réagit pour donner un acide halohydrique HX :



- Ce dernier gêne le mécanisme de réaction en chaîne par réaction avec les radicaux de haute énergie que sont H^\bullet et OH^\bullet . Ils sont remplacés par des radicaux halogènes X^\bullet de plus faible énergie :



L'effet ignifugeant des composés halogénés serait dû à un processus physique. Les halogénures d'hydrogène n'étant pas inflammables, dilueraient les gaz combustibles et formeraient une couche protectrice au niveau de la phase condensée empêchant ou interférant dans le processus de combustion.

L'énergie de la réaction libérée en phase gazeuse est réduite par les produits carbonés formés par l'acide chlorhydrique ou l'acide bromohydrique. Ces composés s'échappent de la phase condensée pour devenir des suies ou des fumées évoluant dans la phase gazeuse. Ils contribuent alors à refroidir le système par des effets de parois.

4.1.2.2. Nouvelles normes pour l'utilisation des halogènes

La Communauté Européenne (C.E.) a projeté de restreindre l'utilisation des produits halogénés pour l'ignifugation, susceptibles d'être nocifs pour la santé (émission de gaz toxiques, corrosifs et potentiellement cancérogènes)^[22]. Il se peut que durant la combustion d'ignifugeants bromés, il se forme des furannes et des dioxines bromées^[23]. L'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S.) et l'agence de protection environnementale US recommandent de limiter et de diminuer les risques d'exposition aux dioxines et aux composés similaires. Il est donc essentiel que de nouveaux systèmes retardants de flamme soient développés afin de répondre aux nouvelles réglementations^[24].

4.1.3. Synergies

Définition : Introduit dans un matériau, un composé **A** fournit une réponse R_A . Dans ce même matériau un composé **B** fournit une réponse R_B . Il y a synergie, lorsque introduit dans le matériau, **A** et **B** fournissent une réponse R_{AB} supérieure à $R_A + R_B$.

$$R_{AB} > \alpha \cdot R_A + (1 - \alpha) \cdot R_B \quad \text{avec } 0 < \alpha < 1$$

Il existe deux types de synergies dans le cas de l'ignifugation du PMMA :

- **La synergie phosphore-halogène :**

Plusieurs faits peuvent expliquer les phénomènes de synergie en phase gazeuse :

- les composés phosphohalogénés peuvent agir comme agents refroidissants. Ayant un point d'ébullition plus élevé que HX, ils restent plus longtemps dans la zone de flamme et donc agissent plus facilement sur les radicaux entretenant la flamme ;
- la liaison phosphore halogène étant plus faible que la liaison carbone halogène, les phosphohalogénés dégagent HX quantitativement ;
- les composés phosphohalogénés forment une couche protectrice au niveau de la phase condensée, isolant le polymère de l'air et donc empêchant la combustion.

J.W. Lyons^[6], dès 1970, donnait les quantités requises pour obtenir l'auto-extinction dans les acrylates pour des synergies phosphore-halogène :

$$[5\%P] = [20\%Cl] = [16\%Br] = [2\%P + 4\%Cl] = [1\%P + 3\%Br]$$

On a donc un effet synergique phosphore-halogène nettement marqué pour les polymères acryliques.

- **La synergie azote-phosphore :**

La présence d'azote accélérerait la formation d'acide polyphosphorique, intervenant comme agent déshydratant, menant à la formation d'une couche carbonée^[5] qui protège le substrat. De plus, on suppose que les zones carbonées peuvent être recouvertes :

- par une couche d'acide polyphosphorique ;
- par une sorte de glaçage ;
- par une couche de phosphazène réticulé.

Les composés azotés empêcheraient les composés phosphorés de s'échapper par pyrolyse en phase gazeuse où ils sont moins efficaces qu'en phase condensée.

4.1.4. Les composés inorganiques

Des composés inorganiques sont utilisés dans le cas de l'ignifugation des méthacrylates. Ils sont efficaces dans la gamme de température de décomposition de ces plastiques entre 150 et 400°C^[6].

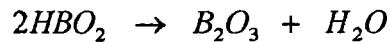
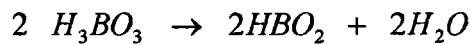
Les ignifugeants inorganiques ne s'évaporent pas sous l'influence de la chaleur, ils se décomposent en donnant des gaz ininflammables comme H₂O, CO₂, HCl,... principalement par des réactions endothermiques. En phase gazeuse, ils agissent en diluant les gaz inflammables et en protégeant la surface du polymère contre l'attaque de l'oxygène.

Ils agissent simultanément à la surface de la phase solide en refroidissant le polymère par un processus de décompositions endothermiques et en réduisant la formation des produits de pyrolyse. Il existe un certain nombre de composés inorganiques ignifugeants :

- le trioxyde d'antimoine **Sb₂O₃** a une action ignifugeante par synergie avec des composés halogénés (en particulier le chlore) : il y aurait libération de SbCl₃ sur un large domaine de température (245-565°C). Cette réaction endothermique refroidirait le système. D'autre part SbCl₃ agirait comme un piègeur de radicaux libres au même titre que HBr et HCl avec une efficacité accrue due au caractère trivalent de l'antimoine. Il semblerait également que SbCl₃ pourrait avoir un rôle de barrière protectrice et promouvoir la formation d'une couche carbonée. Mais ce dernier aurait tendance à augmenter la production de fumées.
- hydroxyde d'aluminium **Al(OH)₃**, hydroxyde de magnésium **Mg(OH)₂**, oxyde de zinc **ZnO** et l'acide orthoborique **H₃BO₃** agissent tous de la même façon :
 - absorption de la chaleur au niveau de la zone de flamme par une réaction de décomposition fortement endothermique,
 - dilution de la phase gazeuse par dégagement de vapeur d'eau,
 - enfin, constitution d'une croûte ininflammable qui isole le substrat, supprime la formation de fumées et limite l'apport de carburant.

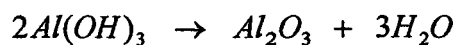
Mais il est nécessaire d'utiliser des taux de charges élevés pour obtenir une bonne ignifugation, ce qui affecte considérablement les propriétés rhéologiques du polymère.

♦ L'acide orthoborique H_3BO_3 se décompose endothermiquement entre 130 et 270°C en libérant de l'eau et en formant une couche visqueuse protectrice, selon les réactions suivantes :



L'oxyde de bore ainsi formé se ramollit vers 350°C et s'écoule à des températures supérieures à 500°C. Dans le cas des polymères contenant de l'oxygène, la présence d'acide borique entraîne une déshydratation conduisant à la formation d'une couche carbonée, qui constitue un écran thermique et isole le polymère de l'oxygène.

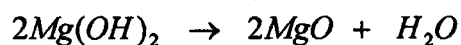
♦ L'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ se décompose à des températures comprises entre 180 et 200°C en libérant de la vapeur d'eau :



Cette réaction agit de plusieurs façons sur la combustion :

- refroidissement du polymère (cette réaction absorbe une énergie de 298kJ/mole),
- formation d'une couche protectrice isolante,
- la vapeur d'eau dilue les gaz combustibles.

♦ L'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ se décompose de la même façon que l'hydroxyde d'aluminium, mais à une température plus élevée (>300°C), ce qui est intéressant pour la mise en œuvre de certains plastiques. De plus, il réduirait la formation de fumées. L'hydroxyde de magnésium se dégrade selon la réaction suivante :



4.1.5. Les composés à base de mélamine

Les phosphates et pyrophosphates de mélamine^[25] sont des groupes d'ignifugeants qui reçoivent de plus en plus d'attention dans les recherches actuelles sur les systèmes sans halogènes^[16]. Ces additifs sont une source de phosphore dont l'action ignifugeante semble disposer d'une action supplémentaire en raison de la présence de mélamine (schéma 18) et des interactions phosphore-azote.

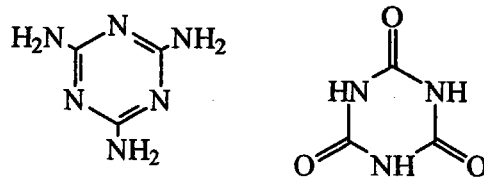


Schéma 18 : formules de la mélamine et de la mélamine-cyanurate

Le dégagement de vapeur d'eau contribue également à l'efficacité de ces systèmes. Plusieurs phosphates de mélamine existent dans le commerce : ils diffèrent par leur teneur en phosphore, par leur stabilité thermique, par leur solubilité dans l'eau et par leur distribution granulométrique. Il a été montré que ces différences de composition ont un effet important sur la performance des revêtements en phosphate de mélamine^[26].

Ceci peut se rapprocher du processus d'intumescence qui assure une action ignifugeante par création d'une mousse protectrice. L'intumescence n'est pas encore bien étudiée au niveau des polymères méthacryliques.

4.1.6. Les composés inhibiteurs de fumées

Le développement d'un feu entraîne la production de fumées et donc de gaz toxiques. Le taux de fumées dépend de nombreux facteurs tels que la source d'ignition, la disponibilité de l'oxygène ainsi que de la constitution et des propriétés du matériau combustible.

Le PMMA ne produit quasiment pas de fumées. Cependant le fait d'ajouter un additif retardant de flamme peut entraîner la formation de fumées^[27].

Parmi les inhibiteurs de fumées, nous trouvons l'hydroxyde de magnésium et l'oxyde de zinc. Comme les ignifugeants, ils peuvent agir chimiquement en phase vapeur (oxydation des

suies) ou physiquement en phase condensée (dilution des gaz ou création d'un revêtement vitreux).

4.2. Fonctionnalisation et copolymérisation

Comme nous l'avons rappelé au paragraphe 4.1.1.3., l'utilisation des composés phosphorés dans l'ignifugation du PMMA est aujourd'hui bien établie. Cependant l'ajout d'additifs phosphorés nécessite des concentrations relativement fortes (généralement 10-40%) pour obtenir l'effet désiré. Ceci peut donc entraîner des changements indésirables au niveau des propriétés physiques et mécaniques des polymères.

Une autre voie consiste donc à fonctionnaliser la chaîne estérifiante du monomère méthacrylate par des groupements phosphorés de type phosphonate ou phosphate. Plusieurs auteurs se sont ainsi attachés à étudier l'effet de la modification de la structure de la chaîne polymérique sur les propriétés ignifugeantes du matériau obtenu.

Dés 1989, Yang et Wang^[28] ont préparé des copolymères MAM et 4-méthacryloxy-2,3,5,6-tétrabromobenzylphosphonate et mis en évidence la synergie brome/phosphore.

Plus tard, Catala et Brossas^[29] ont préparé des polyméthylméthacrylates ω -phosphonés et montré un accroissement important de l'indice d'oxygène limite (IOL)* jusqu'à 60 pour les méthacrylates téléchéliques les plus performants, mais correspondant aux masses molaires les plus faibles, alors que pour le PMMA non modifié l'IOL est de 18.

Allen et coll.^[30] mentionnent la copolymérisation du MAM et du 1-oxo-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2,2,2]oct-4-ylmethyl méthacrylate (ester de l'acide méthacrylique et du phosphate du pentaérythritol). Le copolymère obtenu apparaît augmenter significativement la stabilité thermique du PMMA.

Très récemment et parallèlement à nos propres travaux, Price, Ebdon et coll.^[31] ont étudié de façon approfondie la synthèse et le comportement thermique et au feu de plusieurs copolymères du MAM et de différents monomères phosphorés (figure 6) :

* IOL : Indice d'Oxygène Limite est défini comme la concentration minimale en oxygène dans un mélange azote-oxygène nécessaire pour qu'un matériau brûle avec flamme pendant au moins 2 minutes.

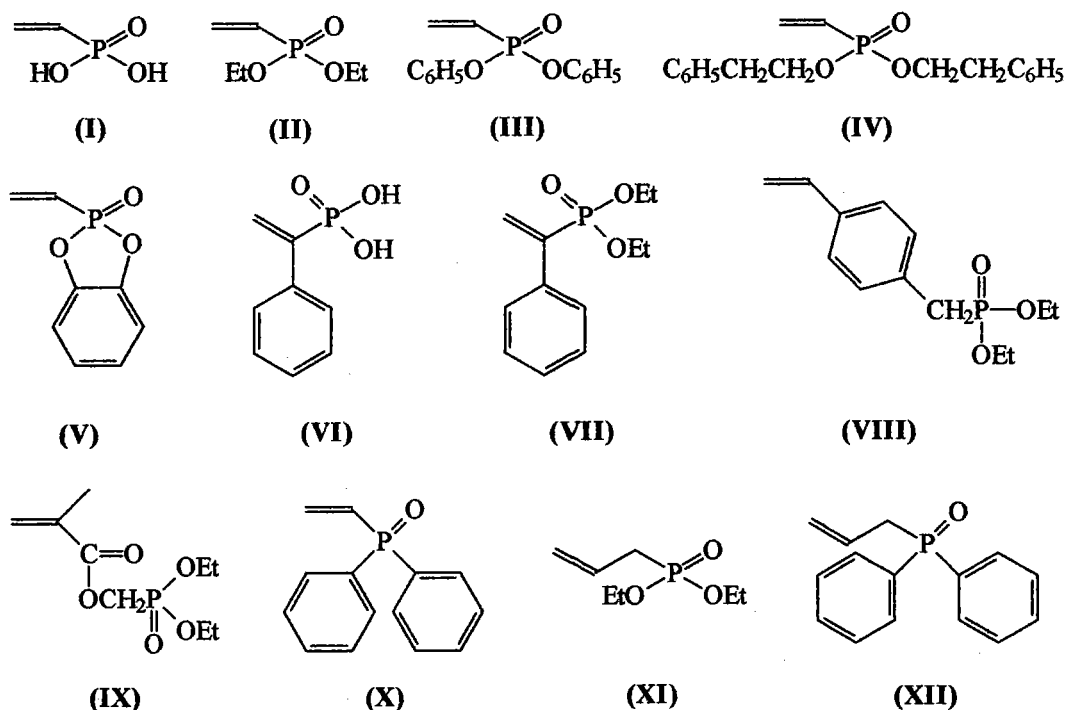


Figure 6 : Différents monomères étudiés par Price et coll.

Ils ont également étudié^[32-33-34-35] des copolymères du MAM et de méthacrylates phosphorés comme :

- le méthacrylate de diéthylphosphonométhyle,
- l'acrylate de diéthylphosphonométhyle,
- le méthacrylate de 2-diéthylphosphonoxyéthyle,
- l'acrylate de 2-diéthylphosphonoxyéthyle.

Dans tous les cas l'introduction de phosphore dans la chaîne polymérique du PMMA s'avère bénéfique en ce qui concerne les propriétés retardatrices de flamme.

Citons enfin les travaux de Lindsay et coll.^[36] relatifs au copolymère MAM et du méthacrylate de O,O'-dihydroxy-O''-(2-méthacryloyloxyéthyl) phosphonate et ceux de Zhu et Shi^[37] sur un copolymère MAM et du méthacrylate de 3-diéthylphosphonoxy-2-hydroxypropyle.

Cependant, les propriétés spécifiques des monomères et polymères organophosphorés (ignifugation, adhésion, anticorrosion...) sont intimement liées à la quantité ainsi qu'à la répartition du phosphore dans la macromolécule^[38]. Ainsi, la connaissance des rapports de réactivité r_1 et r_2 permet de mieux appréhender la polymérisation et d'estimer l'influence de l'hétéroélément introduit.

Les réactions de propagation mises en jeu lors d'une copolymérisation par voie radicalaire de deux monomères sont décrites dans le schéma 19. ^[39]

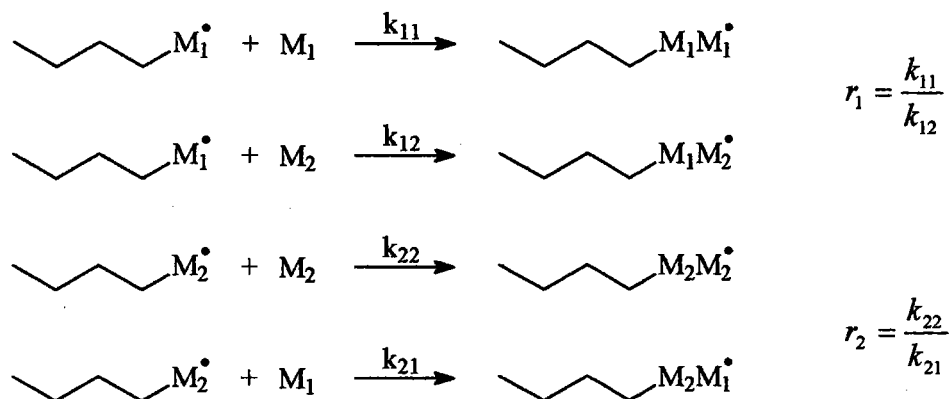


Schéma 19 : Réaction de copolymérisation de deux monomères

Les coefficients r_1 et r_2 traduisent la réactivité préférentielle d'un centre actif sur l'un ou l'autre des monomères. Donc, à l'aide du rapport $1/r_2$, on peut classer les réactivités et comparer des monomères phosphonés par rapport à un même monomère de référence. Plus ce rapport $1/r_2$ est grand et plus le radical en croissance M_2^\bullet est apte à réagir avec l'autre monomère.

L'introduction de groupements phosphorés dans un monomère augmente généralement l'encombrement stérique et appauvrit, par effet électroattracteur, la double liaison polymérisable. Ce qui explique leur faible aptitude à homopolymériser ou copolymériser par voie radicalaire. De ce fait, la réactivité du monomère dépend directement de la position du groupement phosphonate par rapport à l'insaturation. Ceci est particulièrement observable en comparant les monomères vinyliques ou allyliques par rapport aux acryliques.

Les coefficients de réactivité r_1 et r_2 , des copolymérisations de polymères acrylates, méthacrylates, allyliques et vinyliques phosphonés avec du MAM sont donnés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Rapports de réactivité de quelques monomères phosphonés usuels^[40]

Monomère phosphoné	r_1	r_2	$1/r_2$
	0,27	1,88	0,53
	0,15	2,02	0,5
	0,50	1,43	0,70
	0,50	1,43	0,70
	0,04	11,2	0,09
	0,04	6,1	0,17

Il apparaît que les monomères acrylates et méthacrylates sont bien plus réactifs en copolymérisation que leurs homologues allyliques ou vinyliques. (schéma 20).

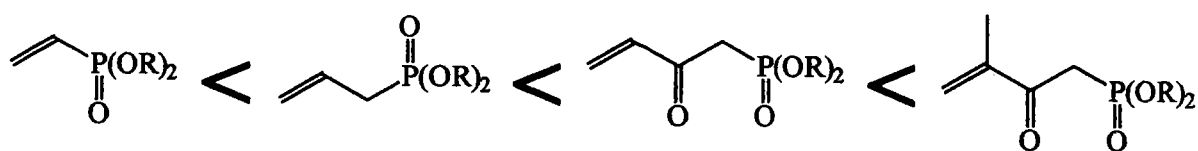


Schéma 20 : Classement des monomères vinyliques, allyliques, acrylates et méthacrylates en fonctions de leurs réactivités

Un travail antérieur réalisé au laboratoire par P. Chaudron^[41] a également mis en évidence l'efficacité et l'intérêt de la fonctionnalisation du PMMA par des molécules phosphorées.

Comme le montre la figure 7, une trentaine d'homopolymères dérivés du MAM ont été synthétisés et leurs propriétés retardatrices de flamme évaluées par mesure de l'IOL (le PMMA a un IOL égal à 18). La figure 7 indique que tous les polymères synthétisés ont un IOL supérieur à 21. Ils peuvent donc être considérés comme auto-extinguibles : la concentration en oxygène de l'atmosphère étant de 21%, leur combustion ne peut s'effectuer sans apport d'énergie extérieure.

On constate également une bonne corrélation entre IOL et taux de phosphore pour les polymères phosphatés et phosphonés. Cependant, quelques composés présentent un comportement spécifique, notamment les composés comportant des molécules halogénées (IOL plus élevés, résultat probable de la synergie phosphore-halogène), ceux comportant des fonctions esters (IOL plus faibles) et les composés bisphosphorés qui auraient dû avoir un IOL beaucoup plus élevé.

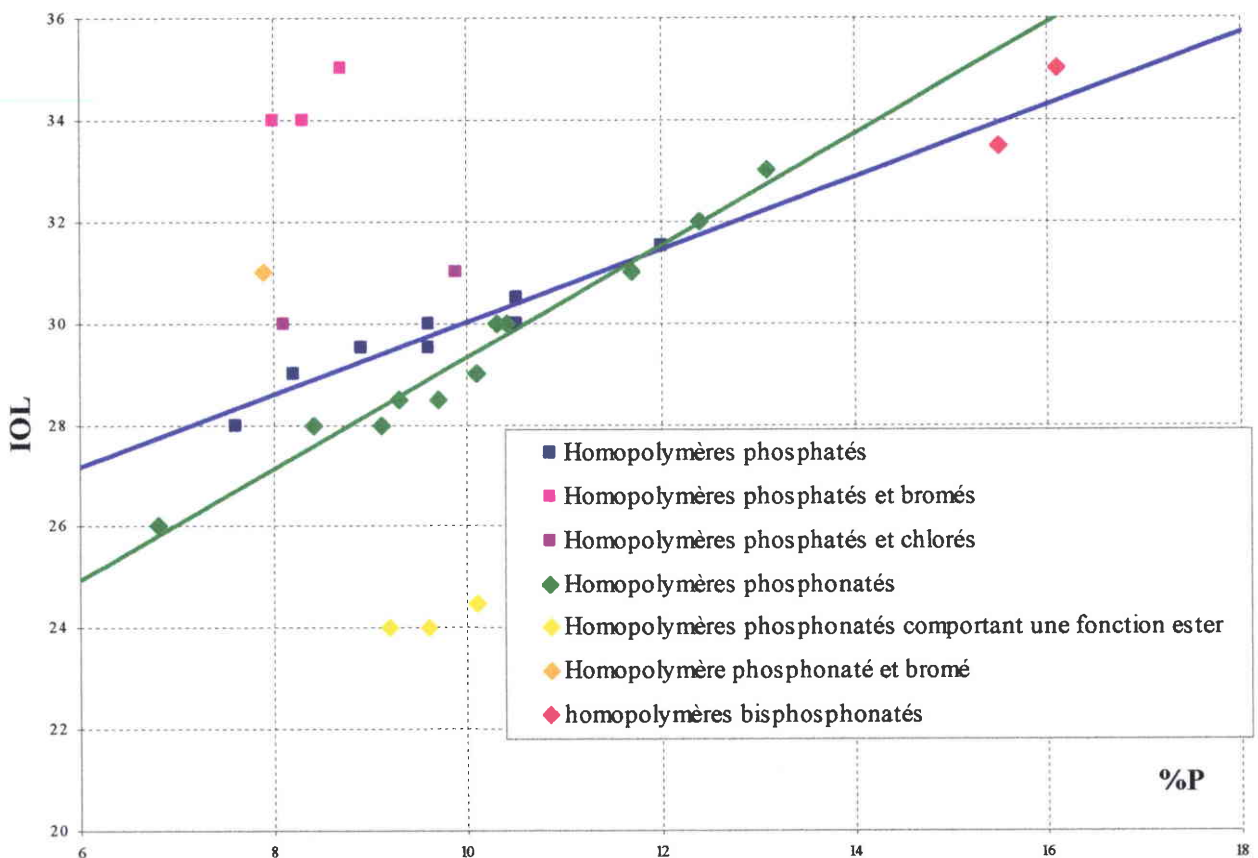


Figure 7 : Graphique représentant l'IOL en fonction du pourcentage de phosphore dans des homopolymères phosphorés.

5. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons abordé le problème de l'ignifugation des polymères et plus particulièrement du PMMA. Il apparaît que l'approche fonctionnalisation du monomère puis copolymérisation s'avère intéressante, d'autant plus qu'elle élimine les problèmes de migration des additifs et contribue à la conservation des propriétés mécaniques. Nous avons donc choisi cette approche réactive de préférence à une approche additive. Les polymères fonctionnalisés que nous avons étudiés ont été choisis parmi les différentes familles mises en évidence (figure 7) afin de tenter de mieux comprendre les différences de comportement observées.

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DE POLYMERES PHOSPHORES ET CARACTERISATIONS

I. SYNTHÈSE DES MONOMERES PHOSPHORES.....	42
1. Synthèse des méthacrylates présentant une fonction phosphate.....	42
1.1. Synthèse du chlorophosphate de diéthyle	44
1.2. Synthèse des bromohydrines phosphatées	44
1.3. Synthèse de méthacrylates	46
1.4. Réactivité du chlorophosphate de diéthyle.....	48
2. Synthèse de méthacrylates phosphonés	51
2.1. Synthèse des α -hydroxyphosphonates	52
2.2. Synthèse des α -hydroxybisphosphonates.....	55
2.3. Synthèse des ω -hydroxyphosphonates.....	57
2.4. Réaction avec le méthacrylate-2-hydroxyéthyle : HEMA.....	59
2.5. Réaction avec le chlorure de méthacryloyle.....	60
II. POLYMERISATION DES METHACRYLATES PHOSPHORES	61
1. Homopolymérisation.....	62
2. Copolymérisation.....	63
III. CARACTERISATION DES POLYMERES	65
1. Détermination du taux de phosphore et de monomères dans les copolymères.....	65
2. Détermination des rapports de réactivité	68
2.1. Détermination des rapports de réactivité des copolymères phosphonés.....	68
2.2. Mode opératoire pour le calcul des rapports de réactivité et résultats	69
2.3. Conclusions :	72
3. Détermination de la tacticité des polymères	73
4. Détermination des masses molaires des polymères	73
4.1. Conditions opératoires	73
4.2. Résultats obtenus et interprétations.....	75
5. Détermination de la température de transition vitreuse	76
5.1. Conditions opératoires	78
5.2. Résultats et interprétations.....	78
5.3. Résultats :	79
IV. CONCLUSIONS.....	80

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DE POLYMERES PHOSPHORES ET CARACTERISATIONS

I. Synthèse des monomères phosphorés

Nous avons synthétisé des monomères de type méthacrylate de méthyle MAM possédant une ou deux fonctions phosphorées. La plupart des synthèses de ces monomères ont été précédemment abordées par P. Chaudron^[41]. Nous les avons reprises afin de les optimiser au point de vue rendement et pureté du produit obtenu. De nouvelles synthèses ont également été menées.

1. Synthèse des méthacrylates présentant une fonction phosphate

Nous avons utilisé trois voies pour synthétiser les monomères comportant une fonction phosphate (schéma 21). Nous allons les détailler dans ce chapitre.

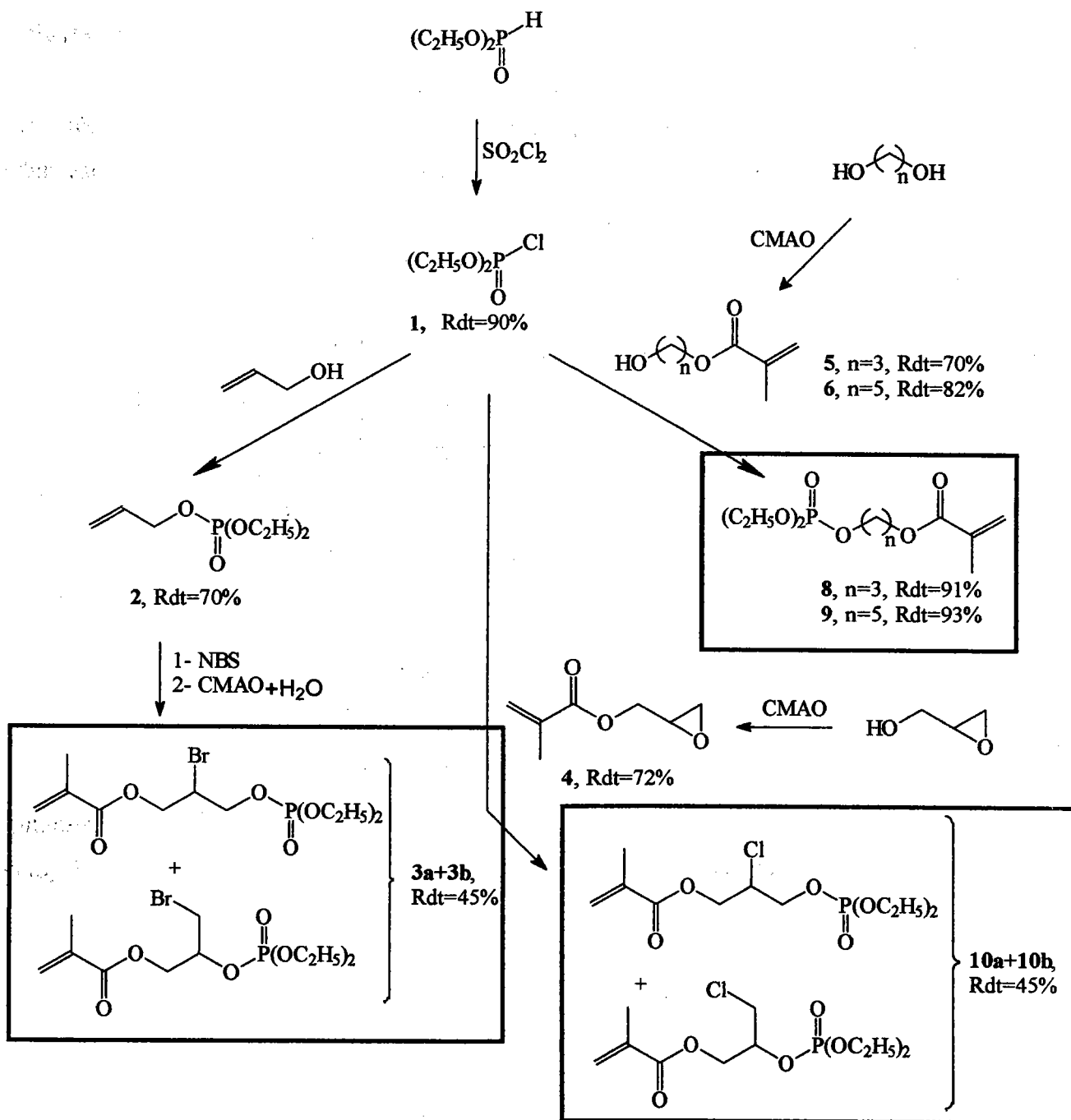


Schéma 21 : Synthèse de monomères acryliques comportant une fonction phosphate

CMAO : chlorure de méthacryloyle

1.1. Synthèse du chlorophosphate de diéthyle

Lors de plusieurs synthèses des méthacrylates phosphatés, nous utiliserons ce composé. Il est obtenu par chloration du phosphite de diéthyle par réaction avec le chlorure de sulfuryle. (schéma 22).

Ce produit sera synthétisé à chaque fois qu'il s'avérera nécessaire car, très hygroscopique, il s'hydrolyse facilement pour donner l'acide phosphorique. Le produit est purifié après distillation sous pression réduite.

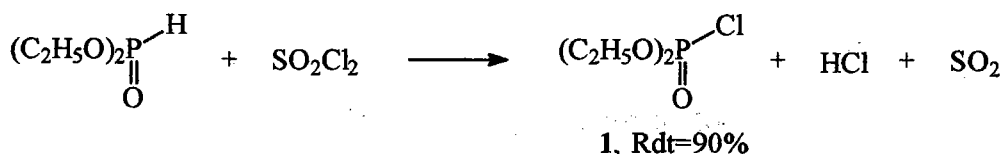


Schéma 22 : Synthèse du chlorophosphate de diéthyle

1.2. Synthèse des bromohydrines phosphatées

1.2.1. Synthèse du phosphate d'allyle et de diéthyle

Pour cette réaction, nous avons réalisé une phosphatation en utilisant le chlorure d'aluminium AlCl_3 comme catalyseur. Après filtration du chlorure d'ammonium, le phosphate obtenu est de très bonne pureté en RMN^{31}P (>98%) (schéma 23).

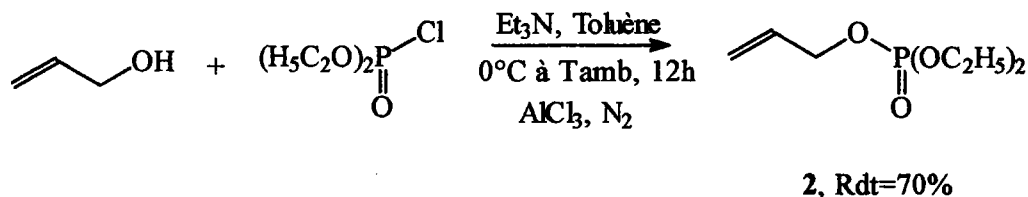


Schéma 23 : Synthèse du phosphate d'allyle et de diéthyle

1.2.2. Synthèse de bromohydrines phosphatées

De nombreuses méthodes sont utilisées afin d'obtenir des bromoalcools à partir d'une insaturation. Mais, elles sont toutes basées sur le même principe à savoir la production de l'acide hypobromeux HOBr qui s'additionne sur l'alcène.

- R.E. Buckles et coll. utilisent le dibrome en présence d'eau^[42],
- S. Winstein et coll. font réagir le N-Bromosuccinimide (NBS) est mis en présence de méthanol^[43],
- D.R. Dalton et coll., mettent le N-Bromosuccinimide (NBS) en présence de DMSO^[44].

Pour notre part, nous avons choisi la méthode de C.O. Guss^[45] qui utilise le N-Bromosuccinimide (NBS) en présence d'eau. Le NBS réagit sur les alcènes afin d'obtenir les bromohydrines correspondantes sous la forme de leurs deux régioisomères.

Cette réaction se déroule en trois étapes^[46] :

- production de l'acide hypobromeux,
- réaction avec l'alcène,
- attaque nucléophile de l'eau qui peut se faire sur les deux atomes de carbone, conduisant aux deux isomères.

Nous avons donc fait réagir le N-Bromosuccinimide sur phosphate d'allyle et de diéthyle **2** en présence d'eau. Les deux régioisomères **3a** et **3b** sont obtenus avec 80% et 20% respectivement (schéma 24).

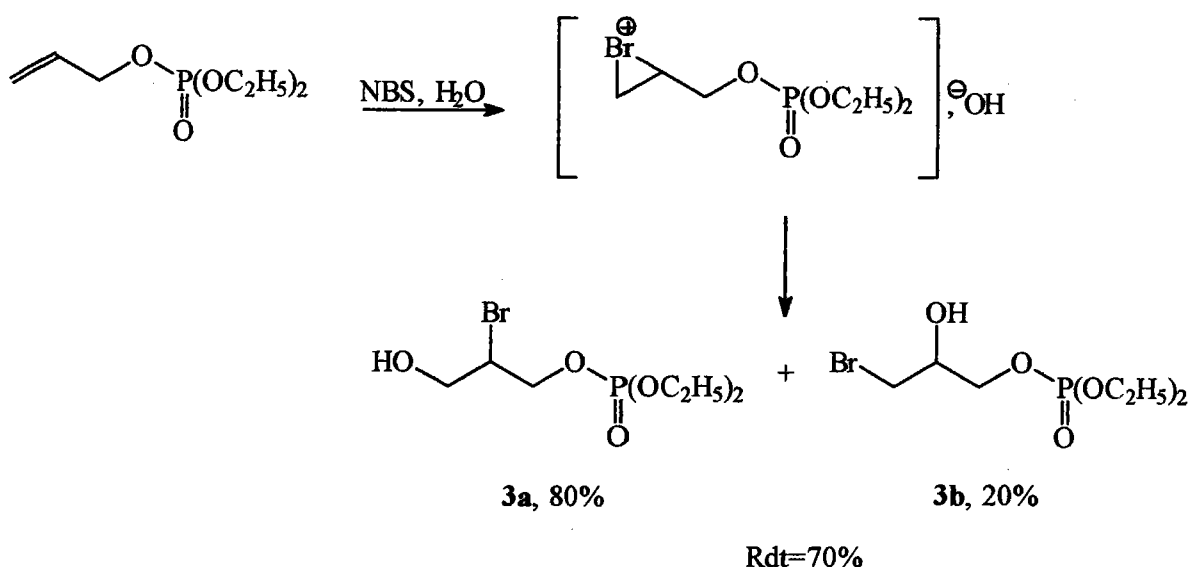


Schéma 24 : Synthèse de bromohydrine phosphatée

Cette régiosélectivité 80/20 s'explique facilement, car l'anion hydroxyde a tendance à attaquer du côté le moins encombré de l'intermédiaire bromonium. Nous n'avons pas cherché à séparer ces deux produits. En effet notre but est de tester les propriétés de polymères et P. Chaudron^[41] a montré que les polymères ces deux bromohydrines présentaient les mêmes propriétés mécaniques et les mêmes IOL.

1.3. Synthèse de méthacrylates

Nous avons choisi d'utiliser la méthode, bien maîtrisée au laboratoire^[47-48], qui consiste à condenser le chlorure de méthacryloyle sur un alcool en présence d'une amine tertiaire, la triéthylamine (schéma 25).

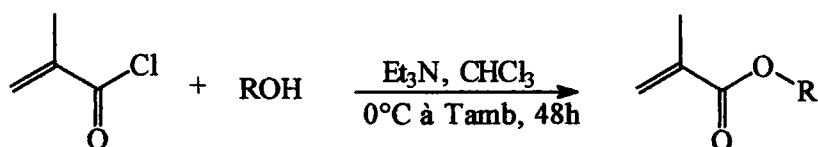


Schéma 25 : Condensation du chlorure de méthacryloyle sur un alcool

1.3.1. Synthèse de méthacrylate comportant une fonction phosphate et une fonction bromée.

Nous avons fait réagir le chlorure de méthacryloyle sur la bromohydrine phosphatée **3a** et **3b** synthétisée au paragraphe I.1.2.2.. Ces méthacrylates se présentent sous forme d'un mélange de deux régiostéréoisomères dont les pourcentages respectifs sont les mêmes que ceux des bromohydrines de départ (schéma 26). Il semble donc que la présence de la triéthylamine n'engendre pas un nouvel intermédiaire époxyde.

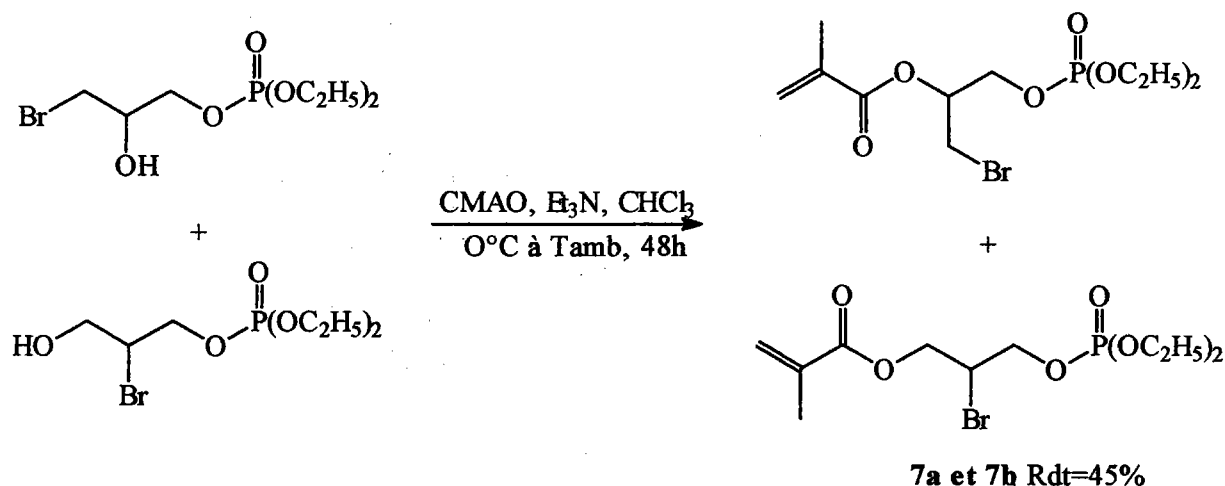


Schéma 26: Synthèse du méthacrylate bromé phosphaté

1.3.2. Synthèse d'un méthacrylate comportant une fonction époxyde

Nous avons fait réagir le chlorure de méthacryloyle sur le glycidol en présence de triéthylamine (schéma 27). Après purification sur gel de silice, le composé **4** est obtenu avec un rendement de 72%.

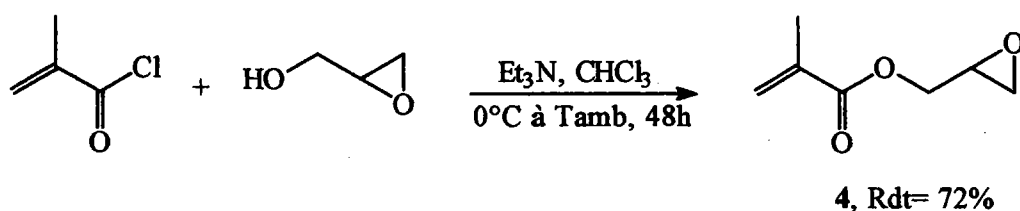


Schéma 27 : Synthèse d'ester méthacrylique époxydé

1.3.3. Synthèse de ω -hydroxyméthacrylates

Cette réaction est identique à celle vue au paragraphe précédent. L'alcool est remplacé par un diol, présent en large excès (5 équivalents par rapport au chlorure de méthacryloyle), afin d'éviter de synthétiser les bisméthacrylates correspondants (schéma 28 et tableau 4). L'excès de diols sera éliminé par des lavages successifs avec une solution de carbonate de sodium (10%), une solution de soude (10%), une solution d'acide chlorhydrique (1N) et de l'eau.

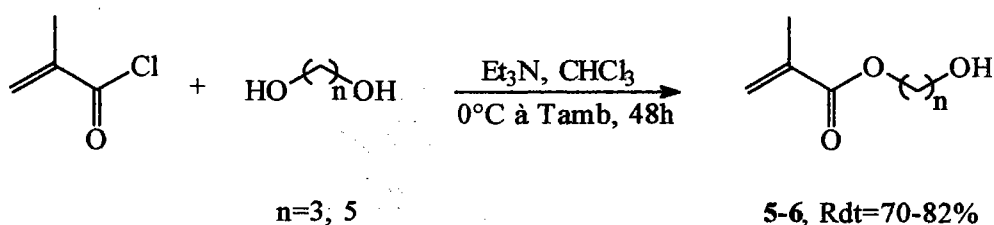


Schéma 28 : Condensation du chlorure de méthacryloyle sur des diols

Tableau 4 : Synthèses de méthacrylates ω -hydroxylés

Produit	n	Rdt (%)
5	3	70
6	5	82

1.4. Réactivité du chlorophosphate de diéthyle

1.4.1. Réaction avec les ω -hydroxyméthacrylates

Les ω -hydroxyméthacrylates **5** et **6** ont été synthétisés au paragraphe I.1.3.3. La réaction de phosphatation avec le chlorophosphate de diéthyle a été vue au paragraphe I.1.2.1.. Dans cette réaction, le chlorure d'aluminium a été employé en quantité catalytique (0,1 équivalent) (schéma 29 et tableau 5). Ces monomères ne seront pas purifiés par

chromatographie sur colonne de silice à cause de la fragilité de la fonction phosphate (hydrolyse,...). Ils seront donc utilisés bruts.

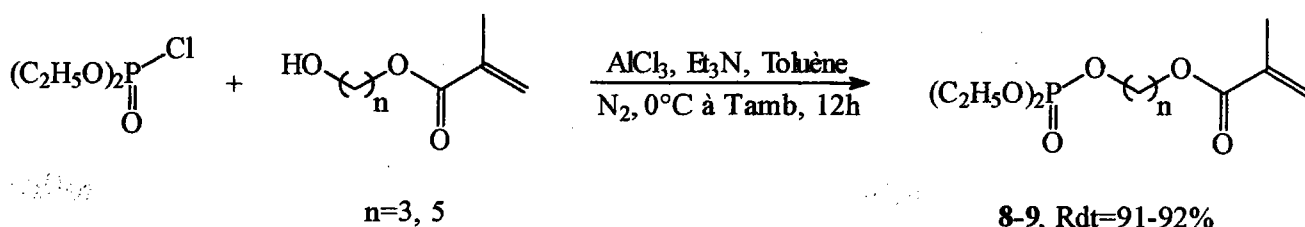


Schéma 29 : Synthèse de méthacrylates ω-phosphatés

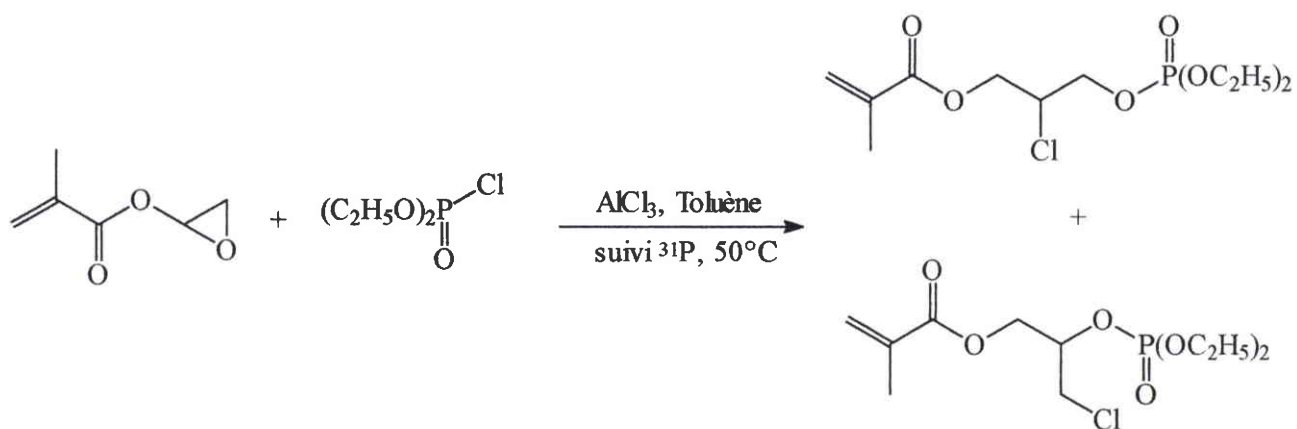
Tableau 5 : Synthèses des méthacrylates ω-phosphatés

Produits	n	Rdt (%)
8	3	91
9	5	92

1.4.2. Réaction avec le méthacrylate comportant une fonction époxyde

Pudovik et coll.^[49-50] ont été les premiers à rapporter des expériences concernant la réaction entre le chlorophosphate de diéthyle et des époxydes (comme l'oxyde de propylène) sans solvant à 90°C.

Nous avons réalisé cette synthèse en utilisant le chlorure d'aluminium en quantité catalytique (0,1 équivalent) en faisant réagir 1 équivalent de chlorophosphate de diéthyle et 1 équivalent de méthacrylate époxyde 4 à la température de 50°C maximum (afin d'éviter les problèmes de polymérisation) (schéma 30). Cette réaction est suivie en RMN³¹P : le chlorophosphate de diéthyle et le phosphate souhaité ont des déplacements chimiques très différents, 4 ppm et -3,4 ppm respectivement.



10a et 10b Rdt = 45%

Schéma 30 : Synthèse du méthacrylate chloré phosphaté

Durant cette réaction, il semble que le chlorure d'aluminium active la réaction selon le schéma 31.

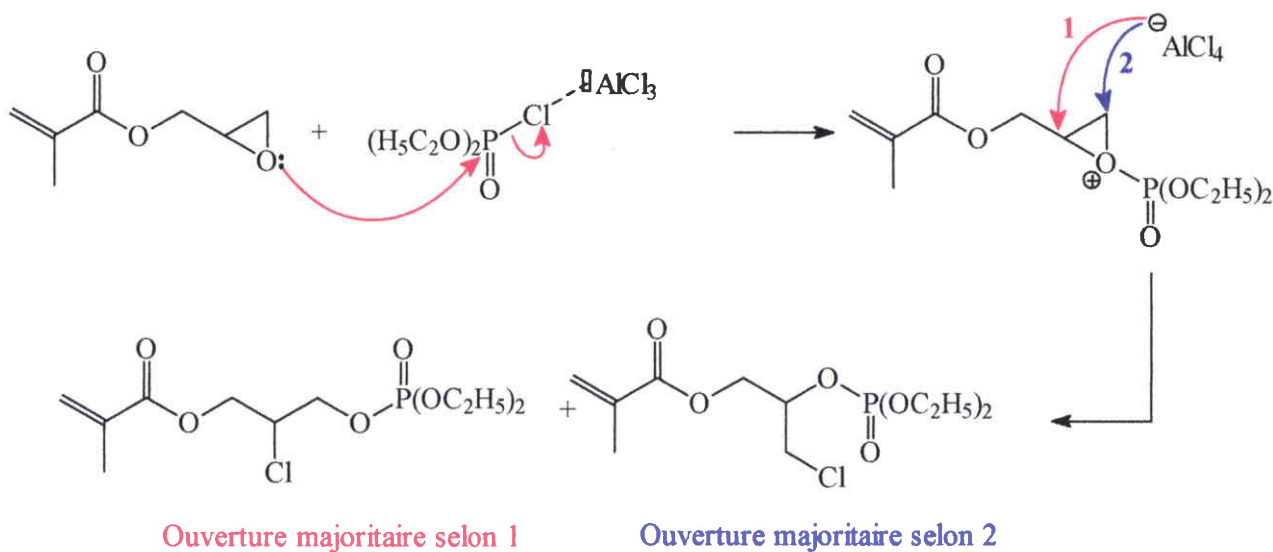


Schéma 31 : Phosphatation d'un époxyde par activation du chlorure d'aluminium

L'époxyde subit l'attaque nucléophile de l'ion halogénure porté par le composé phosphoré, ce qui aboutit à la formation du β -chloroalkylphosphonate. En RMN¹³C, on observe que l'attaque nucléophile du chlorure se fait préférentiellement sur le carbone le moins encombré **1**. La proportion d'isomères est d'environ 90% d'isomère **1** et 10% d'isomère **2**. Les produits obtenus sont conservés bruts (fragilité du phosphate).

2. Synthèse de méthacrylates phosphonés

Pour synthétiser les méthacrylates comportant une fonction phosphonée, nous avons utilisé trois voies distinctes (schéma 32).

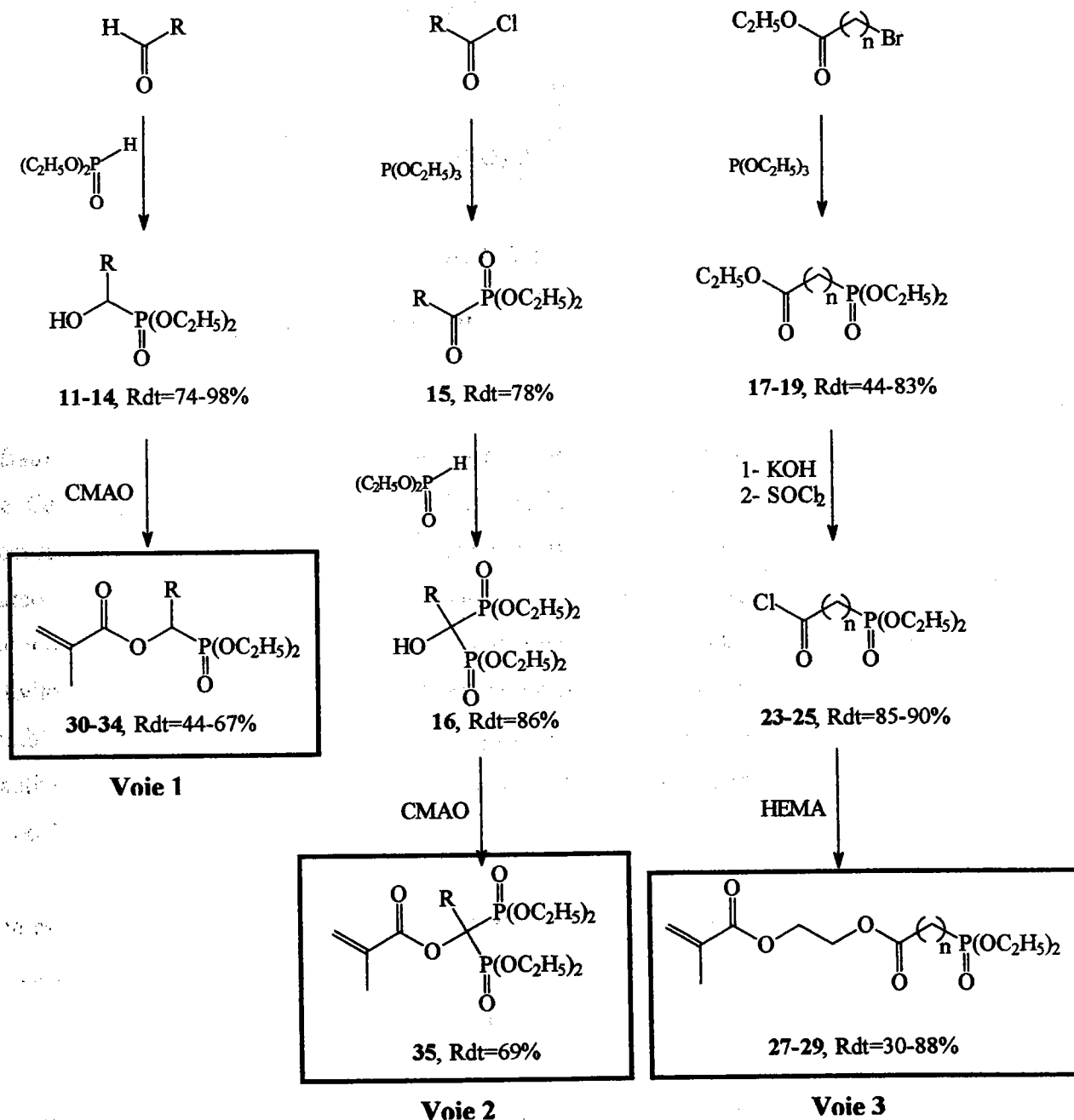
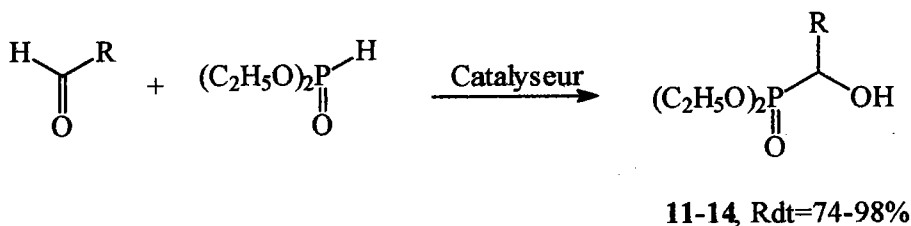


Schéma 32 : Différentes voies de synthèse des méthacrylates phosphonés

2.1. Synthèse des α -hydroxyphosphonates

2.1.1. Synthèse utilisant CsF/KF

Le phosphite de diéthyle réagit facilement avec les aldéhydes et les cétones en présence de fluorures de potassium et de césium^[51-52](schéma 33).

Schéma 33 : Synthèse des α -hydroxyphosphonates

Yakobson et Vorrozhtsov^[53] ont travaillé sur des fluorures associés à divers métaux (Rb, Cs, K, Na, Li) et ont montré que le fluorure de césium avait un maximum d'activité. Ce surcroît d'activité, en particulier sur les cétones et les aldéhydes non activés, s'explique par le caractère plus "mou" du cation Cs^+ , qui engendre une meilleure nucléophilie de l'anion phosphite de diéthyle. La granulométrie joue également un rôle non négligeable dans l'action de catalyseurs en milieu hétérogène. Plus la taille des particules est petite et plus la réactivité est grande car les échanges sont meilleurs. Ceci se traduit par l'utilisation d'une plus faible quantité de fluorures alcalins et des rendements de réaction plus élevés. Pour KF la quantité optimale est de 5 équivalents par rapport aux phosphonates, alors que pour CsF elle sera de 2 équivalents.

Dans notre cas, nous avons travaillé uniquement avec des aldéhydes. Cette réaction est relativement simple à mettre en œuvre, elle s'effectue sans solvant et sans chauffage, de plus les temps de réaction sont relativement courts (de 5 minutes à 4 heures maximum).

Pour autant cette réaction sur support solide nécessite qu'au moins un des deux réactifs (aldéhyde et phosphite de diéthyle) soit liquide, pour que l'on puisse assurer l'agitation et une bonne mise en contact des réactifs. Le mécanisme de la réaction n'est pas parfaitement élucidé, mais il semblerait qu'il prenne place à la surface du fluorure alcalin par

des phénomènes d'adsorption. Des analyses spectroscopiques montrent que l'ion fluorure est capable de former de très fortes liaisons hydrogènes. Le mécanisme réactionnel avec le phosphonate de diéthyle pourrait être le suivant (schéma 34) :

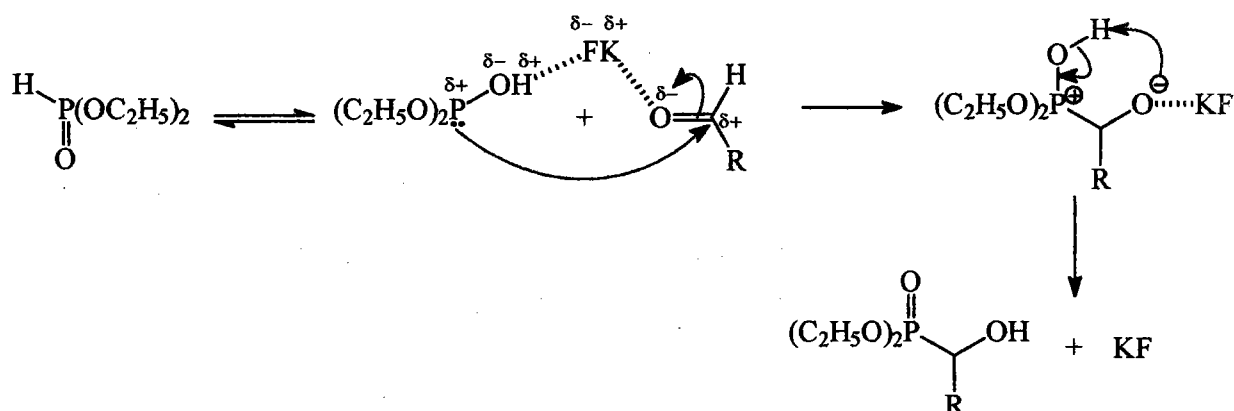


Schéma 34 : Mécanisme réactionnel de l'action des fluorures de césium ou de potassium

Le tableau 6 rassemble les résultats obtenus à partir de 4 aldéhydes. A l'exception de R=pentyl, les α -hydroxyphosphonates sont obtenus avec KF et CsF. Cependant, nous pouvons noter des temps de réaction plus courts avec CsF et des rendements légèrement supérieurs. Seul CsF permet de synthétiser le composé 11. En conséquence, vu les coûts et la toxicité de CsF, les composés 12, 13 et 14 seront par la suite synthétisés à partir du support KF. Les rendements sont bons et les produits obtenus ne nécessitent aucune étape de purification.

Tableau 6 : Synthèses des α -hydroxyphosphonates de diéthyle

Produits	R	KF		CsF	
		Temps (h)	Rdt (%)	Temps (h)	Rdt (%)
11	Pentyl	4h	0	1h	74
12	Naphtyl	3h30	98	0h20	98
13	p-phényl-Br	2h30	91	0h05	95
14	p-phényl-Cl	2h35	93	0h10	96

Par contre, cette voie de synthèse utilisant KF ou CsF ne peut être utilisée avec le paraformaldéhyde (Rdt=0%). C'est pourquoi nous avons synthétisé ce produit avec une autre méthode utilisant la triéthylamine et décrite ci-dessous.

2.1.2. Synthèse utilisant la triéthylamine

La triéthylamine est généralement la base la plus utilisée pour synthétiser des α -hydroxyphosphonates. Nous avons choisi le protocole opératoire de P.J. Baraldi et al.^[54] en effectuant la réaction à température ambiante, où la triéthylamine est utilisée en quantité catalytique (10%) (schéma 35).

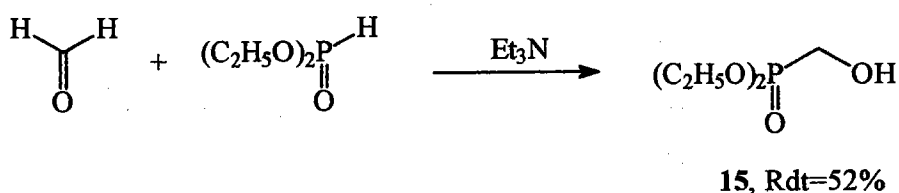


Schéma 35 : synthèse de α -hydroxyphosphonate de diéthyle à partir de triéthylamine

Cet α -hydroxyméthylphosphonate de diéthyle a été purifié par distillation sous pression réduite. Afin d'éviter cette purification, nous nous sommes tournés vers une synthèse plus récente du composé 15.

2.1.3. Synthèse utilisant le carbonate de potassium anhydre

Nous avons synthétisé cet α -hydroxyméthylphosphonate de diéthyle en solution alcoolique avec du paraformaldéhyde, en présence de carbonate de calcium anhydre^[55]. Les carbonates sont généralement utilisés en phase hétérogène comme une base solide non nucléophile, pour leur facilité de mise en œuvre et leur élimination aisée par filtration en fin de réaction. Cette synthèse est largement discutée dans un article de T. Jeanmaire^[38] (schéma 36). Cet α -hydroxyphosphonate de diéthyle est obtenu à température ambiante avec

un bon rendement et présente une bonne pureté en RMN³¹P (>99%). Par la suite, il sera donc utilisé brut.

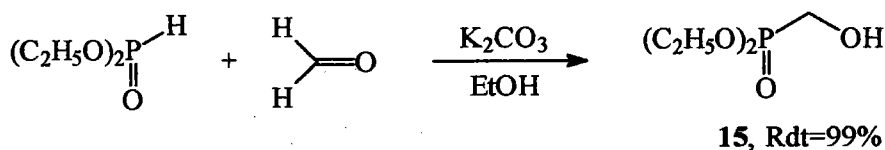


Schéma 36 : Synthèse des α -hydroxyphosphonates à partir de carbonate de potassium

2.2. Synthèse des α -hydroxybisphosphonates

2.1.1. Synthèse du acétylphosphonate de diéthyle

Nous avons synthétisé ce produit selon la méthode de J. Zon^[56]. Celle-ci consiste à faire réagir un chlorure d'acide sur le phosphate de triéthyle, pour obtenir le composé 16 (schéma 37). Cette méthode est univoque. Ce produit a été purifié par distillation sous pression réduite.

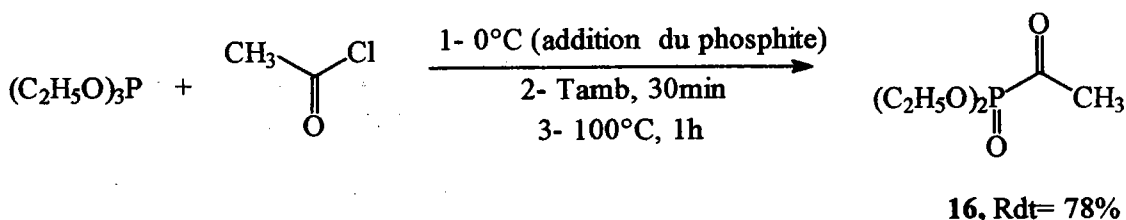


Schéma 37 : Synthèse du acétylphosphonate de diéthyle

2.1.2. Synthèse du 1-hydroxy-1-méthylméthylènebisphosphonate de diéthyle

Pour cela nous avons utilisé la réaction de A.N. Pudovik et coll.^[57]. Le phosphite de diéthyle, activé par la triéthylamine, réagit sur l' α -cétophosphate de diéthyle (schéma 38).

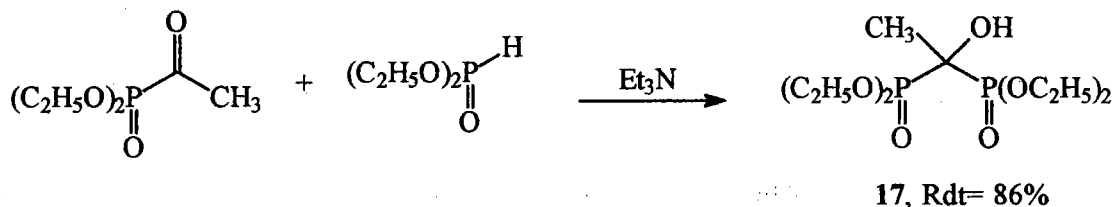


Schéma 38 : Synthèse du 1-hydroxy-1-méthylméthylènebisphosphonate de diéthyle

La triéthylamine doit être utilisée en quantité catalytique. Sinon, il y a isomérisation de la molécule qui conduit à l'obtention d'un phosphate, bien visible en RMN^{31}P (schéma 39).

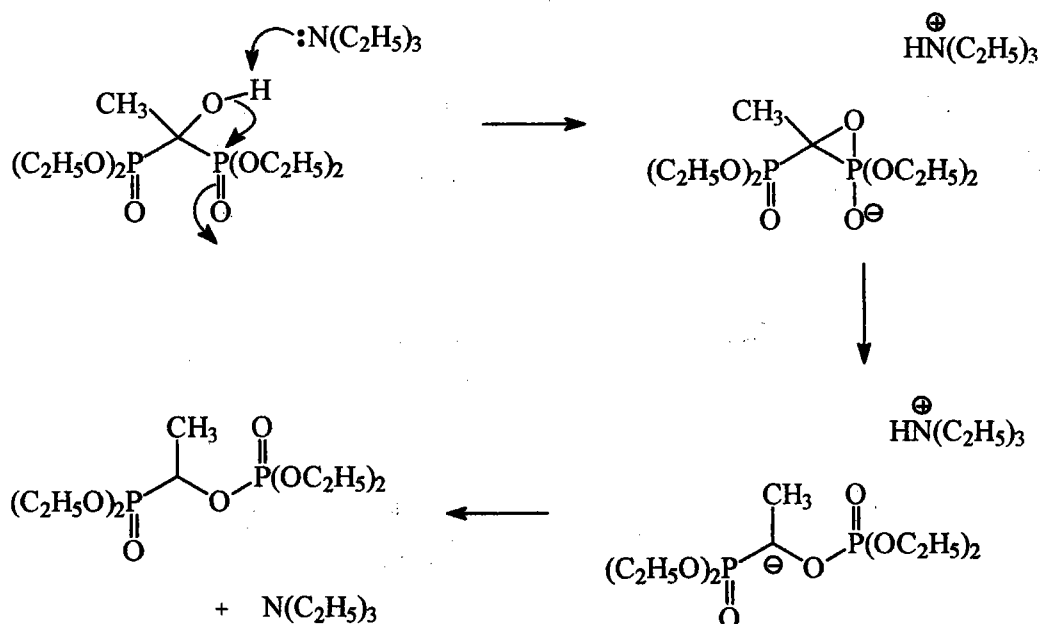


Schéma 39 : Isomérisation par la triéthylamine

En utilisant une autre base que la triéthylamine, tel que CsF ou KF, nous obtenons uniquement le produit de type phosphate

2.3. Synthèse des ω -hydroxyphosphonates

2.3.1. Synthèse d'esters phosphonés

Nous avons préparé ces produits par addition de 1,1 équivalent de phosphite de triéthyle sur un bromoalcoate d'éthyle à reflux (130-140°C) pendant 4 heures, selon une réaction d'Arbusov^[58] (schéma 40). Cette synthèse apparaît comme l'une des plus utilisées en ce qui concerne la synthèse des composés organophosphorés et permet d'obtenir des phosphonates.

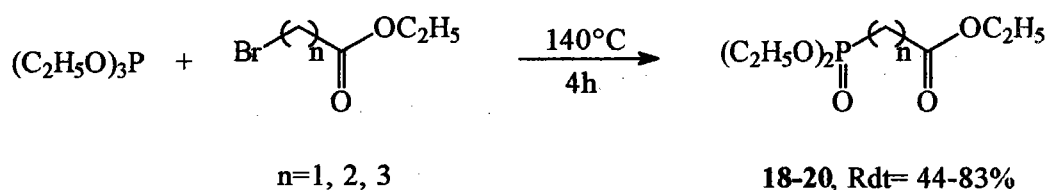


Schéma 40 : Synthèse d'esters phosphonés

Les produits ainsi obtenus ont été purifiés par distillation sous pression réduite (tableau 7).

Tableau 7 : Synthèse des esters phosphonés

Produits	n	Rdt (%)
18	1	83
19	2	44
20	3	46

 2.3.2. Synthèse d'acides ω -diéthylphosphonés

Il existe plusieurs voies pour obtenir les acides diéthylphosphonoacétiques à partir des esters correspondants :

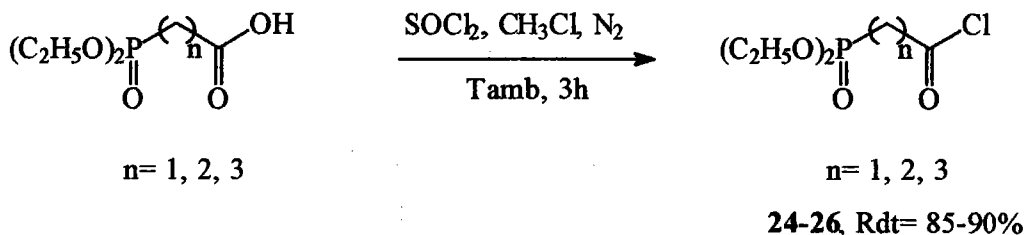


Schéma 42 : Synthèse des chlorures d'acide ω-phosphonés

Les rendements obtenus (tableau 9) sont tout à fait corrects et les produits ont été conservés sans purification lors de cette étape.

Tableau 9 : Synthèse de phosphonates de diéthyle comportant une fonction chlorure d'acide

Produits	n	Rdt (%)
24	1	85
25	2	90
26	3	89

2.4. Réaction avec le méthacrylate-2-hydroxyéthyle : HEMA

La réaction de condensation du chlorure d'acide, synthétisé au paragraphe précédent, réagit sur le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA), en présence de triéthylamine, pour donner les composés 27 à 29 souhaités (schéma 43).

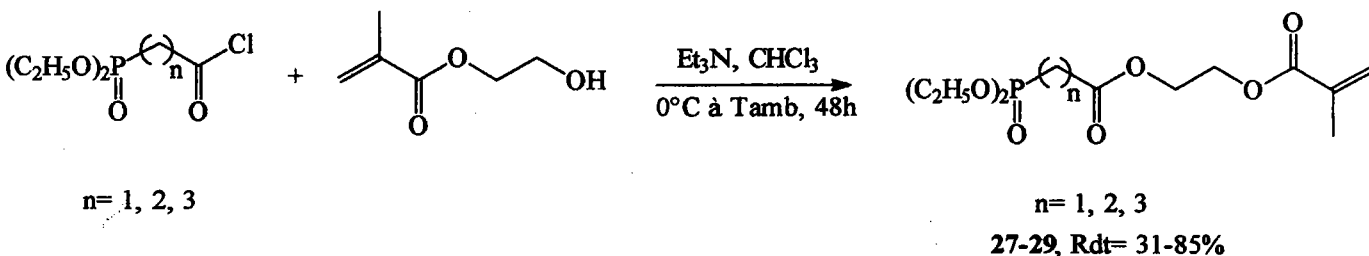


Schéma 43 : Synthèse des méthacrylates ω-phosphonés

Cette réaction fournit des produits de bonne pureté qui ont été utilisés bruts pour la polymérisation, leur fragilité ne permettra pas une purification. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 10. Cependant le composé 28 est obtenu avec un rendement plus faible (30%). Nous avons noté comme impureté, la formation d'une insaturation entre la fonction ester et la fonction phosphonate. Le produit formé lors de cette synthèse est donné en figure 8.

Tableau 10 : Synthèse de méthacrylates phosphonés comportant une fonction ester

Produits	n	Rdt (%)
27	1	85
28	2	30
29	3	88

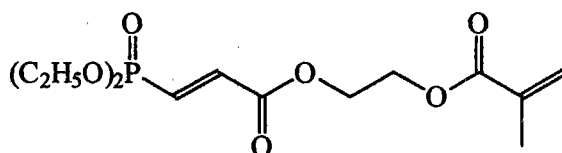


Figure 8 : Produit secondaire formé lors de la synthèse du composé 28

2.5. Réaction avec le chlorure de méthacryloyle

Tous les α -hydroxyphosphonates synthétisés dans cette partie ont été condensés sur le chlorure de méthacryloyle CMAO. La réaction a déjà été vue au paragraphe I.1.3.1. (schéma 44).

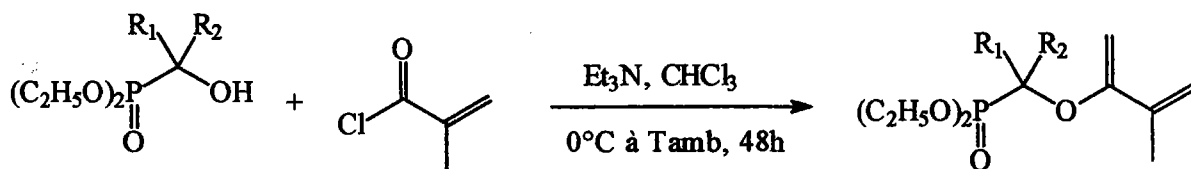


Schéma 44 : Synthèse de méthacrylates comportant une fonction phosphonate à partir de CMAO

Les différents méthacrylates sont répertoriés dans le tableau 11. Ces méthacrylates ont été purifiés par chromatographie sur colonne de silice afin d'éliminer l'acide méthacrylique formé durant la réaction. Le méthacrylate bisphosphoné **35** n'a pu être obtenu en quantité suffisante :

- d'une part, le dérivé hydroxyphosphonate **17** s'isomérisse très rapidement au contact de la triéthylamine ; le phosphate ne peut alors plus réagir sur le chlorure de méthacryloyle,
- d'autre part, la purification sur colonne ne nous a pas permis d'isoler assez de produit pour envisager des polymérisations futures.

Tableau 11 : Synthèse des méthacrylates α -phosphonés

* Non purifié			
Produits	R ₁	R ₂	Rdt (%)
30	Pentyl	H	44
31	Naphtyl	H	64
32	p-BromoPhényl	H	67
33	p-ChloroPhényl	H	45
34	H	H	59
35	CH ₃	P(O)(OC ₂ H ₅) ₂	69*

II. Polymérisation des méthacrylates phosphorés

Nous avons opté pour la polymérisation radicalaire en masse, car contrairement à la polymérisation en solution, elle permet d'obtenir des rendements plus élevés^[64].

1. Homopolymérisation

Toutes les homopolymérisations ont été menées en masse à 90°C, sous atmosphère inerte en utilisant l'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme amorceur (1% molaire), afin d'obtenir des masses molaires de 100.000 g.mol⁻¹. Les polymères obtenus ont été ensuite solubilisés dans un minimum de chloroforme puis, réprécipités dans un hydrocarbure léger (l'heptane), ceci afin d'éliminer les chaînes trop courtes de polymère, le monomère n'ayant pas réagi, mais également, des impuretés comme l'initiateur. Le polymère est alors récupéré par filtration sous vide.

Cependant, la polymérisation en masse pose certains problèmes comme la difficulté de contrôler les échanges de chaleur ou le degré de polymérisation (contrairement à la polymérisation en solution). Tous les monomères n'ont pu être homopolymérisés, à cause des difficultés de contrôler la polymérisation, de solubiliser le polymère ou de le réprécipiter.

Les polymères (figure 9) obtenus se présentent sous forme d'une poudre blanche relativement électrostatique (tableau 12).

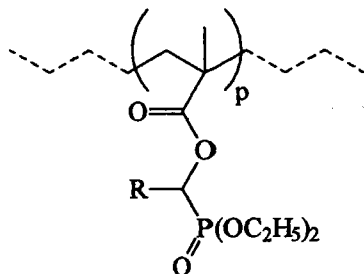


Figure 9 : Schéma d'un homopolymère

Tableau 12: Rendements d'homopolymérisation

Produits	R	Rdt massique (%)
31H	Naphtyl	73
32H	Para-Bromobenzyl	96
34H	H	73

2. Copolymérisation

Les monomères synthétisés dans la partie I (figure 10) ont été copolymérisés en masse par voie radicalaire, à 90°C, sous atmosphère inerte, en utilisant l'AIBN comme initiateur. La quantité d'amorceur utilisée est de 1% molaire afin d'obtenir des masses molaires d'environ 100.000 g.mol⁻¹.

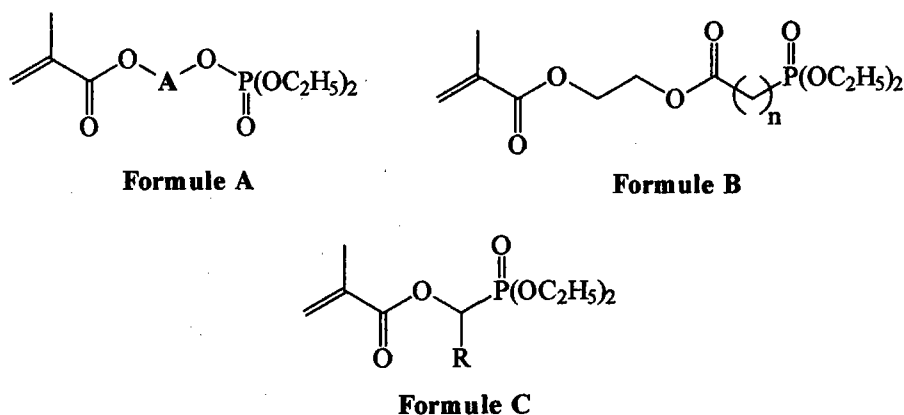


Figure 10 : formules des différents monomères ayant été copolymérisés

Les copolymères ont été synthétisés de façon à contenir 2,53 % en masse en phosphore. En effet, il a été montré qu'un PMMA chargé avec 8% en masse d'acide phosphorique (soit 2,53% de phosphore) est auto-extinguible (IOL>21)^[65].

La formule suivante permet de déterminer la quantité de MAM (méthacrylate de méthyle) à utiliser pour obtenir un copolymère MAM/monomère phosphoré (MAP) contenant 2,53 % en phosphore.

$$x = \frac{3100 \cdot y}{2,53 \cdot M} - y^{[41]}$$

y = quantité de monomère phosphoré en masse,

M = masse molaire du monomère phosphoré,

x = quantité de MAM à ajouter en masse.

Comme pour les homopolymères, les copolymères obtenus ont été solubilisés dans un minimum de chloroforme, puis reprécipités dans un hydrocarbure léger (l'heptane).

Les copolymères obtenus qui se présentent sous la forme d'une poudre blanche relativement électrostatique, sont répertoriés dans le tableau 13 et les rendements de polymérisation sont très satisfaisants (figures 11).

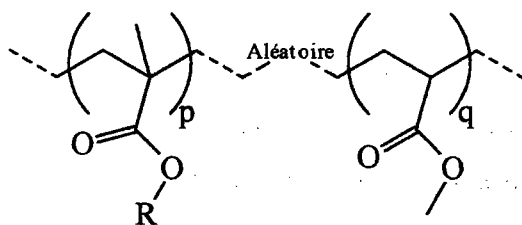


Figure 11 : Schéma d'un copolymère MAM/MAP, le groupement R dépend de la formule du monomère (figure 11)

Tableau 13 : Rendements des copolymérisations

Produits	R	Rdt massique (%)
8C	Formule A : A= -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - Formule A : A= -CH ₂ -CHCl-CH ₂ -	68
10C	et/ou Formule A : A= -CH ₂ -CH(CH ₂ Cl)-	22
27C	Formule B : n= 1	10
29C	Formule B : n= 3	70
30C	Formule C : R= pentyl	75
31C	Formule C : R= Naphtyl	87
32C	Formule C : R= para-bromobenzyl	89
33C	Formule C : R= para-chlorobenzyl	52
34C	Formule C : R= H	92

III. Caractérisation des polymères

1. Détermination du taux de phosphore et de monomères dans les copolymères

Grâce à la RMN¹H, on peut vérifier la proportion de chaque comonomère contenu dans le polymère et vérifier s'il contient bien 2,53% en phosphore. Le spectre correspondant à un copolymère coMAP (31C) et de coMAM (figure 12) est donné en figure 13. Les protons du groupement méthoxycarbonyle du coMAM résonnent sous la forme d'un singulet à 3,6 ppm et les protons méthylènes relatifs au composé phosphoré correspondent au multiplet vers 4,20 ppm.

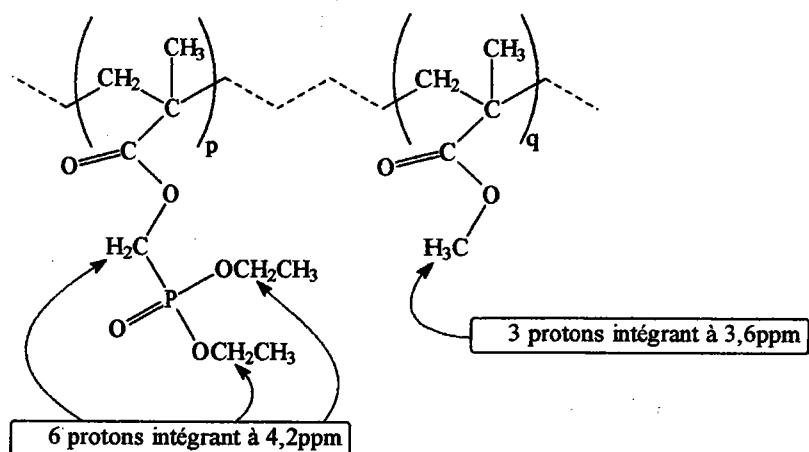


Figure 12 : formule du copolymère MAP (R=H) et MAM

Ces assignations permettent de déterminer les pourcentages molaires en monomères contenu dans le polymère, et donc de connaître le pourcentage de phosphore.

$$\%P = \frac{31}{M + \frac{I_{MAM}}{I_{MAP}} * 100} * 100^{[41]}$$

M = masse molaire du monomère phosphoré MAP

I_{MAM} = intégration d'un hydrogène correspondant au MAM calculée à partir du spectre RMN¹H (figure 13)

I_{MAP} = Intégration d'un hydrogène correspondant au MAP (monomère phosphoré) calculée à partir du spectre RMN¹H (figure 13)

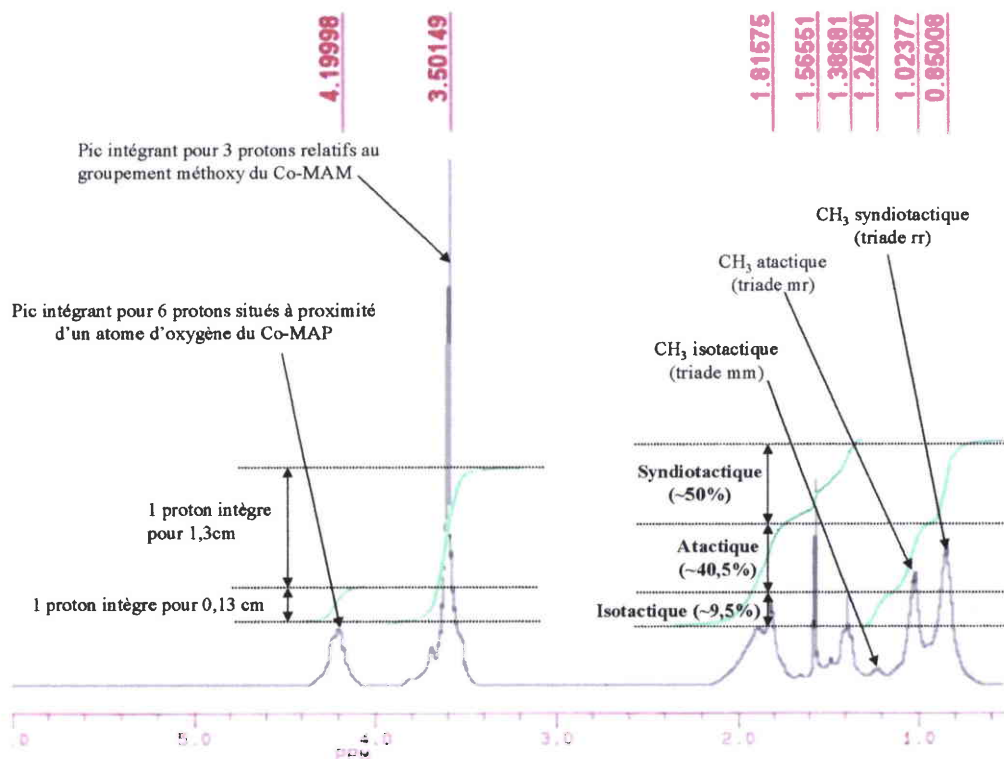


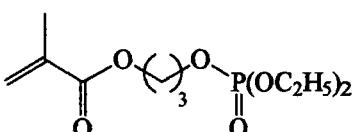
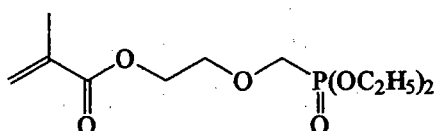
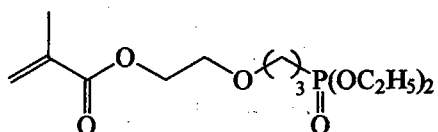
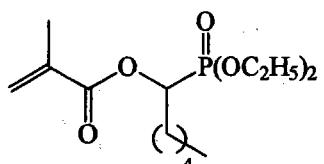
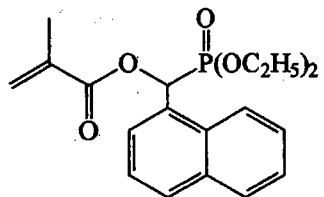
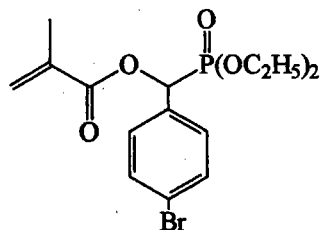
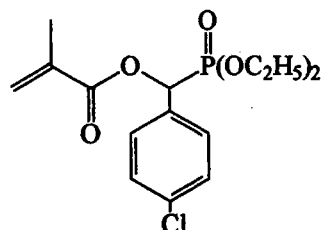
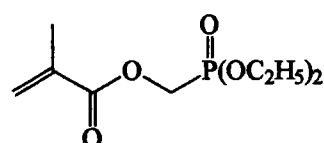
Figure 13 : Spectre du copolymère MAP (R=H) et MAM^[41-66-67]

Ex : Dans le spectre fourni en figure 13, le nombre de moles de MAM est $I_{MAM} = 1,3$ et celui du MAP est $I_{MAP} = 0,13$. Donc le pourcentage de phosphore sera $\%P = 2,51\%$.

Donc grâce aux spectres de RMN¹H, nous sommes en mesure de déterminer les pourcentages molaires des monomères qui constituent le copolymères et de calculer le pourcentage en masse de phosphore contenu dans le polymère (tableau 14).

Le tableau 14 rassemble les résultats obtenus pour différents copolymères. Certains polymères n'ont pas pu être étudiés en RMN car ils étaient très peu voire totalement insolubles dans le chloroforme (également insolubles dans d'autres solvants). Cependant, les pourcentages de phosphore sont proches de ceux attendus. Néanmoins, il nous a semblé intéressant de déterminer les rapports de réactivité pour des copolymères MAP/MAM.

Tableau 14 : Pourcentages de monomères et de phosphore dans les copolymères

Produits	Formules des monomères copolymérisés avec du MAM	%MAP	%MAM	%P
8C		10,8	89,2	2,67
27C		8,5	91,5	2,29
29C		9,5	90,5	2,42
30C		9,9	90,1	2,55
31C		12,2	87,8	2,87
32C		13,0	87,0	2,92
33C		10,4	89,6	2,62
34C		9,1	90,9	2,51

2. Détermination des rapports de réactivité

2.1. Détermination des rapports de réactivité des copolymères phosphonés

Nous avons étudié la copolymérisation de deux monomères M_1 et M_2 par voie radicalaire qui seront les monomères méthacryliques phosphonés MAP et le MAM, afin de comparer la réactivité de nos monomères phosphonés aux données de la littérature (cf. chapitre I).

Pour déterminer les rapports de réactivité de nos copolymères phosphorés, nous avons utilisé la méthode de Kelen-Tüdös modifiée^[68] pour des taux de conversion élevés de l'ordre de 30%. Au delà de cette valeur la viscosité augmente fortement et les monomères voient leur mobilité ralentie, ce qui influe sur les constantes cinétiques de réaction (Effet Trommsdorff).

Kelen-Tüdös propose une linéarisation de l'équation de Mayo-Lewis (équation 1) par introduction de nouvelles variables (équation 2).

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \left(\frac{r_1 \cdot [M_1] + [M_2]}{r_2 \cdot [M_2] + [M_1]} \right) = \frac{r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}{r_2 \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]} + 1}$$

Equation 1 : Equation de MAYO-LEWIS

$$\eta = r_1 \cdot \xi - \frac{r_2}{\alpha} \cdot (1 - \xi)$$

$$\text{avec } \eta = \frac{G}{\alpha + F} \text{ et } \xi = \frac{F}{\alpha + F}$$

Equation 2 : Equation de linéarisation de Kelen-Tüdös

$\alpha = \sqrt{F_{\min} \cdot F_{\max}}$ (F_{\min} et F_{\max} sont définis lors des calculs des rapports de réactivité où diverses concentrations des deux monomères sont utilisées)

$$G = \frac{y-1}{z} \text{ et } F = \frac{y}{z^2}$$

$$\text{Dans ces expressions } z = \frac{\ln(1 - \xi_1)}{\ln(1 - \xi_2)}$$

Où ξ_i est la conversion partielle du monomère i ,

$$\xi_2 = w \cdot \frac{x_0 + \mu}{y + \mu} \text{ et } \xi_1 = \xi_2 \cdot \frac{y}{x_0}$$

Finalement, la détermination des rapports de réactivité r_1 et r_2 des couples de monomères MAP/MAM nécessite de connaître :

- ♦ la composition du mélange initial de monomères : M_{1_0} et M_{2_0} sont le nombre de moles de MAP et de MAM ($x_0 = \frac{M_{1_0}}{M_{2_0}}$),
- ♦ la composition du copolymère X' et Y' ($y = \frac{X'}{Y'}$) : X' et Y' sont les pourcentages molaires en monomère MAP et MAM dans le copolymère, déterminés par RMN¹H,
- ♦ le rendement massique de la copolymérisation w ,
- ♦ le rapport des masses molaires des deux monomères : $\mu = \frac{M_{MAM}}{M_{MAP}}$.

La représentation graphique de $\eta = f(\xi)$ permet d'obtenir r_1 (pour $\xi=1$) et $\frac{-r_2}{\alpha}$

(pour $\xi=0$).

2.2. Mode opératoire pour le calcul des rapports de réactivité et résultats

Nous avons calculé les rapports de réactivité uniquement sur les polymères phosphonés car ce sont ces polymères que l'on étudiera plus particulièrement par la suite.

Pour connaître la durée de polymérisation afin d'obtenir un taux de conversion d'environ 30%, nous avons effectué un suivi en RMN¹H d'une de nos copolymérisations toutes les 3 minutes. Ceci nous a donc permis de déterminer une durée de polymérisation de 12 minutes pour obtenir ce taux de conversion.

Les copolymérisations ont été effectuées en solution dans de l'acétonitrile (7,3 équivalents pour obtenir des masses d'environ 100.000 g.mol⁻¹) avec l'AIBN (1% molaire) comme initiateur. Nous avons utilisé différents pourcentages de MAM par rapport au MAP (20/80, 35/65, 50/50, 65/35 et 80/20).

Les calculs des rapports de réactivité sont donnés dans les figures 14 à 17.

n_{MAP}	n_{MAM}	x_0	X'	Y'	y	ω	μ	ξ_1	ξ_2	z	G	F	ξ	η
4,45E-03	1,73E-02	0,2566	0,2188	0,7813	0,2800	0,2305	2,3595	0,2493	0,2285	1,1056	-0,6512	0,2291	0,2199	-0,6376
4,39E-03	8,16E-03	0,5374	0,4100	0,5900	0,6949	0,2272	2,3595	0,2786	0,2155	1,3458	-0,2267	0,3837	0,3207	-0,0694
4,58E-03	4,50E-03	1,0188	0,5526	0,4474	1,2353	0,2192	2,3595	0,2501	0,2059	1,2487	0,1884	0,7922	0,4937	0,0513
4,32E-03	3,08E-03	1,4127	0,6250	0,3750	1,6667	0,4676	2,3595	0,5169	0,4381	1,2620	0,5283	1,0465	0,5629	0,2842
4,57E-03	1,56E-03	2,9314	0,7474	0,2526	2,9583	0,4794	2,3595	0,4814	0,4770	1,0130	1,9332	2,8829	0,7801	0,5231

$\alpha = 0,8126$

Calcul des rapports de réactivité pour le copolymère MAP(R=H) et MAM

$$r_1 = 0,70$$

$$r_2 = 1,02$$

$$r_1^* r_2 = 0,72$$

$$1/r_2 = 0,98$$

Formule MAP (34C)

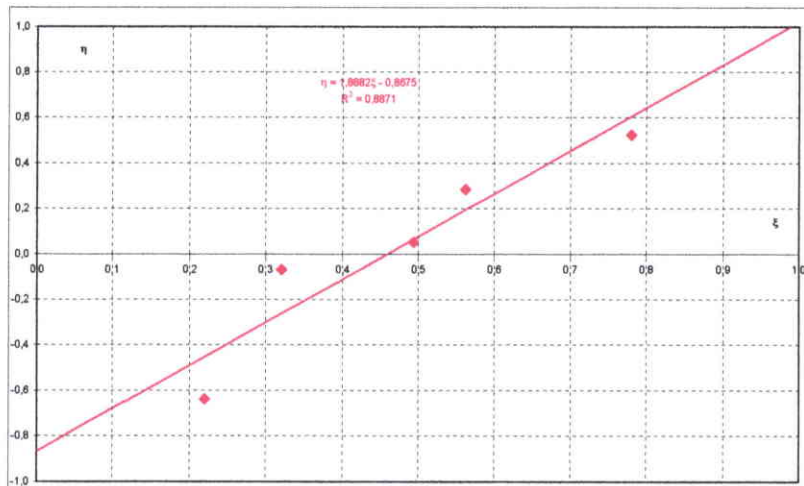
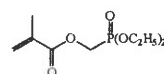


Figure 14 : Calcul des rapports de réactivité pour le copolymère MAP 34C (R=H) et MAM

n_{MAP}	n_{MAM}	x_0	X'	Y'	y	ω	μ	ξ_1	ξ_2	z	G	F	ξ	η
2,89E-03	1,11E-02	0,2608	0,2808	0,7394	0,3524	0,2759	3,6194	0,3645	0,2695	1,4433	-0,4487	0,1692	0,2036	-0,5399
2,77E-03	5,23E-03	0,5294	0,3515	0,6485	0,5420	0,3338	3,6194	0,3407	0,3328	1,0296	-0,4448	0,5113	0,4359	-0,3792
2,97E-03	2,88E-03	1,0322	0,5535	0,4465	1,2396	0,4172	3,6194	0,4796	0,3994	1,2813	0,1870	0,7551	0,5329	0,1320
2,88E-03	1,56E-03	1,8472	0,6534	0,3466	1,8852	0,5138	3,6194	0,5207	0,5103	1,0303	0,8591	1,7760	0,7285	0,3524
2,94E-03	9,39E-04	3,1303	0,7756	0,2244	3,4563	0,5082	3,6194	0,5353	0,4848	1,1555	2,1257	2,5886	0,7964	0,6540

$\alpha = 0,6618$

Calcul des rapports de réactivité pour un copolymère MAP(R=Naphtyl) et MAM

$$r_1 = 0,70$$

$$r_2 = 0,97$$

$$r_1^* r_2 = 0,68$$

$$1/r_2 = 1,03$$

Formule MAP (31C)

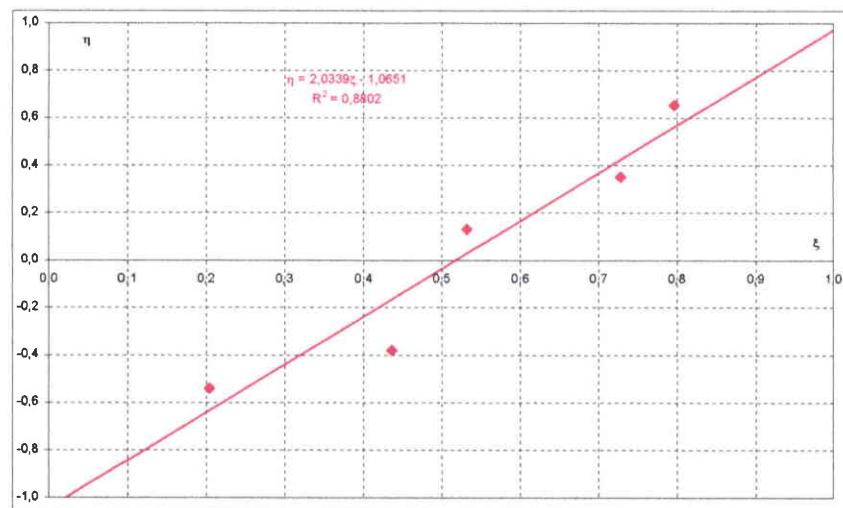
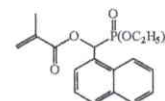
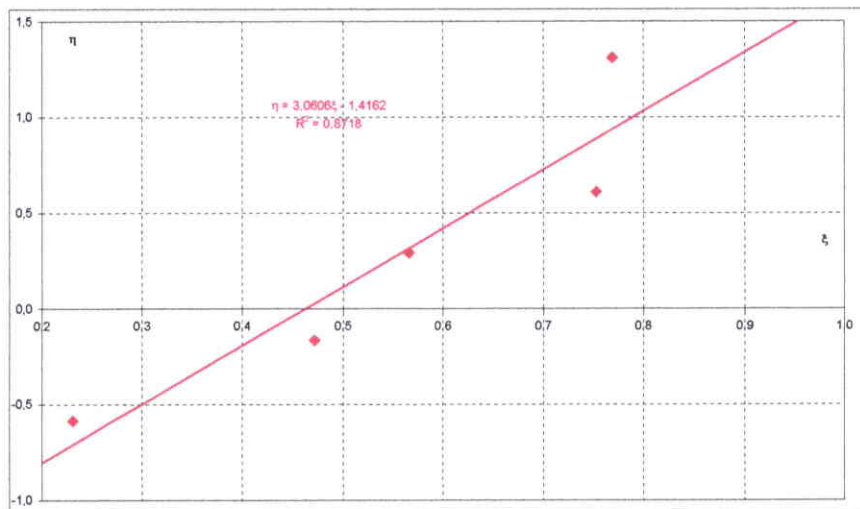


Figure 15 : Calculs des rapports de réactivité pour le copolymère MAP 31C (R=Naphtyl) et MAM

n_{MAP}	n_{MAM}	x_0	X'	Y'	y	ω	μ	ξ_1	ξ_2	z	G	F	ξ	η
2,68E-03	1,04E-02	0,2574	0,3016	0,6984	0,4318	0,2845	3,9075	0,4581	0,2731	1,9213	-0,2957	0,1170	0,2312	-0,5844
2,68E-03	4,84E-03	0,5535	0,4482	0,5518	0,8123	0,1565	3,9075	0,2171	0,1479	1,5287	-0,1228	0,3478	0,4719	-0,1667
3,98E-03	4,03E-03	0,9881	0,5905	0,4095	1,4420	0,4109	3,9075	0,5488	0,3760	1,6872	0,2620	0,5066	0,5656	0,2925
3,92E-03	2,16E-03	1,8175	0,7015	0,2985	2,3501	0,4017	3,9075	0,4752	0,3875	1,4075	0,9592	1,1863	0,7530	0,6089
3,91E-03	1,25E-03	3,1283	0,8479	0,1521	5,5746	0,3571	3,9075	0,4722	0,2850	2,0757	2,2039	1,2939	0,7668	1,3096

$\alpha = 0,3891$



Calcul des rapports de réactivité pour un copolymère MAP(R=PhBr) et MAM

$$r_1 = 0,55$$

$$r_2 = 1,64$$

$$r_1 \cdot r_2 = 0,91$$

$$1/r_2 = 0,61$$

Formule MAP (32C)

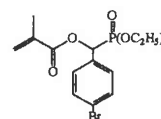
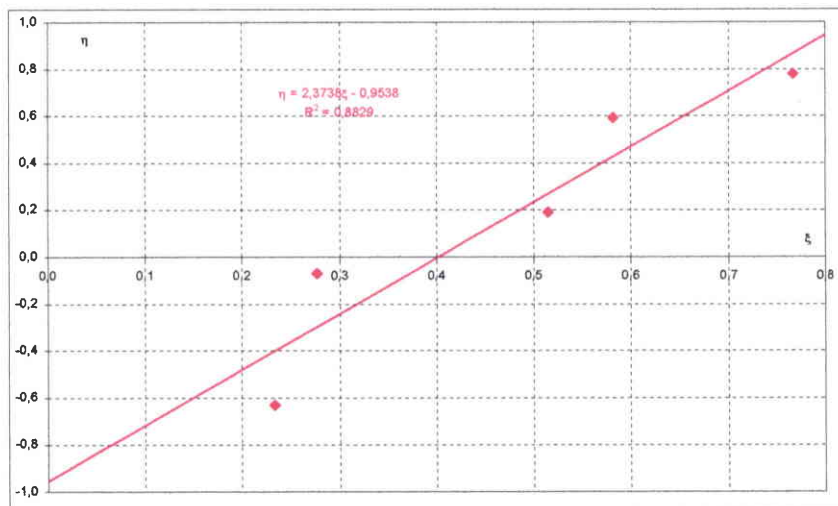


Figure 16 : calculs des rapports de réactivité du copolymère MAP 32C (R=PhBr) et MAM

n_{MAP}	n_{MAM}	x_0	X'	Y'	y	ω	μ	ξ_1	ξ_2	z	G	F	ξ	η
2,97E-03	1,15E-02	0,2577	0,2512	0,7488	0,3355	0,2374	3,4635	0,3027	0,2325	1,3623	-0,4878	0,1808	0,2335	-0,6300
2,92E-03	5,38E-03	0,5426	0,4705	0,5285	0,8886	0,3814	3,4635	0,5749	0,3511	1,9781	-0,0563	0,2271	0,2767	-0,0686
3,06E-03	2,89E-03	1,0255	0,5724	0,4276	1,3386	0,4489	3,4635	0,5478	0,4196	1,4585	0,2322	0,6293	0,5146	0,1899
4,38E-03	2,68E-03	1,6354	0,7103	0,2897	2,4518	0,4021	3,4635	0,5196	0,3468	1,7229	0,8427	0,8260	0,5819	0,5936
4,44E-03	1,53E-03	2,9024	0,7895	0,2105	3,7506	0,3720	3,4635	0,4242	0,3283	1,3873	1,9627	1,9488	0,7665	0,7799

$\alpha = 0,5935$



Calcul des rapports de réactivité pour un copolymère MAP(R=PhCl) et MAM

$$r_1 = 0,57$$

$$r_2 = 1,42$$

$$r_1 \cdot r_2 = 0,80$$

$$1/r_2 = 0,70$$

Formule MAP (33C)

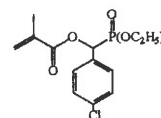


Figure 17 : Calculs des rapports de réactivité du copolymère MAP 33C (R=PhCl) et MAM

Les différents résultats obtenus pour le calcul des rapports de réactivités de ces copolymères sont répertoriés dans le tableau 15.

Tableau 15 : Résultats des rapports de réactivité pour les copolymères

Polymères	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_2$
31C	0,70	1,02	0,72	0,98
32C	0,70	0,97	0,68	1,03
33C	0,55	1,64	0,61	0,91
34C	0,57	1,42	0,80	0,70

2.3. Conclusions :

Dans notre cas, r_2 est proche de 1 ou supérieur à 1, ce qui signifie pour les copolymères 31C et 32C ($r_1 \sim 1$), que les radicaux MAP s'additionnent indifféremment sur le MAM ou sur lui même et pour les copolymères 33C et 34C ($r_2 \sim 1,5$), que les radicaux MAP ont une très légère tendance à l'homopropagation. Dans tous les cas, la valeur du rapport $1/r_2$ indique que le MAP sera apte à réagir avec le MAM.

r_1 est inférieur à 1, ce qui signifie que le radical MAM aurait tendance à s'additionner sur les radicaux MAP plutôt que sur lui même.

Pour nos copolymères, $r_2 \gg r_1$, ce qui implique que le MAP est plus réactif que le MAM vis à vis des sites actifs. Donc nos copolymères contiendront une plus grande proportion de MAP (monomère le plus réactif), placé de manière aléatoire le long de la chaîne. Ce qui est effectivement traduit par le pourcentage en phosphore légèrement plus élevé que 2,53%.

Cependant, $r_1 \cdot r_2 < 1$ mais proche de 1 :

- la copolymérisation MAP – MAM est quasi idéale, statistique avec une légère tendance à l'alternance, comme nous l'avons décrit en annexe 1,
- la vitesse d'incorporation des deux monomères dans le copolymère est indépendante de la nature de l'unité terminale constituant le site actif.

Ces résultats sont cohérents avec ceux donnés par la littérature et décrits dans le chapitre I.

3. Détermination de la tacticité des polymères

Comme pour les rapports de réactivité et la proportion de monomères contenu dans le copolymère, la tacticité a été déterminée par RMN¹H, méthode qui fournit des résultats très précis dans la détermination structurale des stéréoséquences^[69]. Le groupement méthyle situé sur la chaîne de polymère résonne à une fréquence différente selon si les triades sont isotactiques, atactiques ou syndiotactiques^[70]. Dans chaque polymère, nous trouverons les trois formes de tacticité à des proportions différentes. Le spectre RMN¹H fourni en figure 13 explique le mode de calcul utilisé pour déterminer les proportions des différentes formes de tacticité.

Il apparaît que la forme syndiotactique est présente à ~50%, l'atactique à ~30-40% et l'isotactique à ~10-20%.

Ces résultats sont très cohérents pour une polymérisation radicalaire et coïncident avec ceux d'un PMMA synthétisé de façon radicalaire^[8-71].

4. Détermination des masses molaires des polymères

Pour déterminer les masses molaires des polymères, nous avons utilisé la chromatographie par perméation de gel (CPG). Cette technique rapide est basée sur la différence de pénétration des macromolécules dans un milieu poreux. Elle permet ainsi de déterminer la masse molaire moyenne ainsi que la distribution pondérale correspondante des polymères, ceci sachant que la vitesse de migration dans la colonne d'une espèce présente dans l'échantillon est fonction de sa taille et donc indirectement de sa masse molaire^[72].

4.1. Conditions opératoires

Les échantillons sont introduits en solution dans le chloroforme avec une concentration de 1 g.L⁻¹. Le débit de la phase mobile (CHCl₃) est de 1 mL.min⁻¹.

Pour ce type d'application, il est nécessaire de se référer à une courbe d'étalonnage, portant en abscisse les temps de rétention et en ordonnée les logarithmes des masses molaires correspondantes. Cette courbe (figure 18) a été tracée à partir d'étalons de PMMA de masses molaires comprises entre 3.800 et 1.400.000 g.mol⁻¹ (tableau 16). Il ne s'agit donc pas d'un étalonnage absolu et les masses molaires moyennes obtenues à partir de cet étalonnage ne peuvent être que des masses molaires relatives.

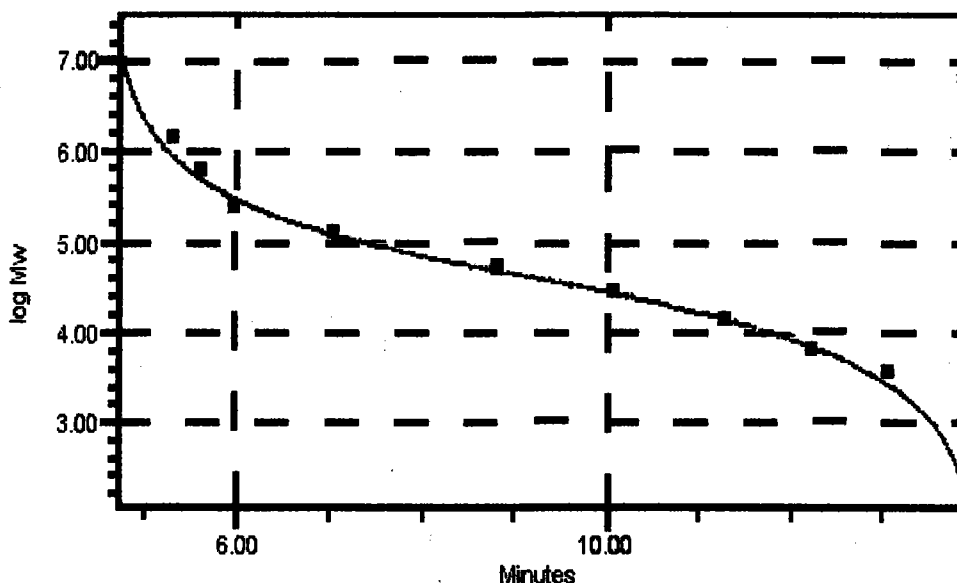


Figure 18 : courbe de calibration en CPG

Tableau 16 : échantillons étalons de PMMA

N°	Mp(g.mol ⁻¹)	Ip
1	3.800	1,07
2	6.950	1,05
3	14.300	1,09
4	28.300	1,04
5	53.000	1,04
6	127.000	1,06
7	260.000	1,04
8	610.000	1,07
9	1.400.000	1,07

4.2. Résultats obtenus et interprétations

Le tableau 17 présente les résultats obtenus pour les homopolymères et copolymères, les valeurs de leurs masses molaires respectives ainsi que leurs indices de polymolécularité.

L'indice de polymolécularité est une estimation de la dispersion des masses molaires moyennes du polymère. Si toutes les chaînes de polymères ont la même longueur, l'indice de polymolécularité est égal à 1 et dans ce cas le polymère est dit homodisperse. Dans le cas contraire, il est dit polydisperse. L'indice de polymolécularité est le rapport de la masse molaire moyenne en poids et de la masse molaire moyenne en nombre :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

Un polymère peut être séparé en n fractions telles que la fraction x contienne une masse m_x de matière formée de N_x macromolécules de masse molaire M_x pratiquement isomoléculaires. Les masses moyennes généralement utilisées sont alors :

- Masse molaire moyenne en nombre : $\overline{M}_n = \frac{\sum N_x \cdot M_x}{\sum N_x}$
- Masse molaire moyenne en poids : $\overline{M}_w = \frac{\sum N_x \cdot M_x^2}{\sum N_x \cdot M_x}$
- Masse molaire moyenne en z : $\overline{M}_z = \frac{\sum N_x \cdot M_x^3}{\sum N_x \cdot M_x^2}$

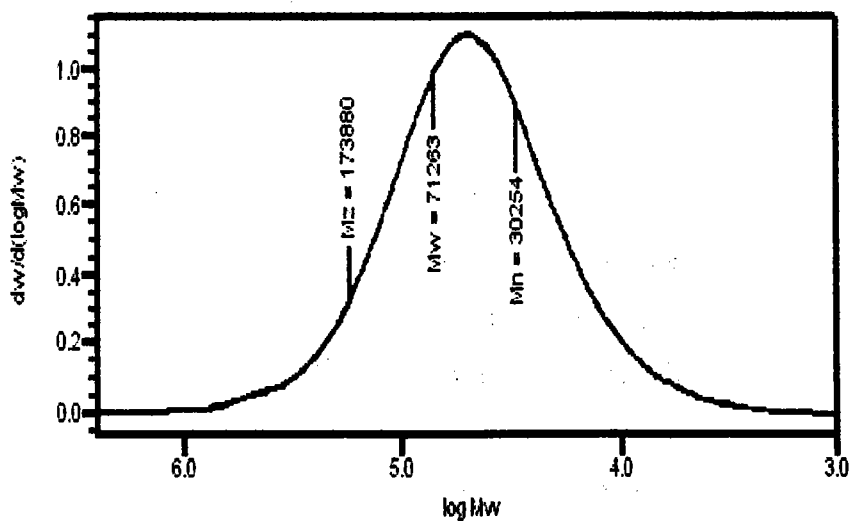


Figure 19 : Distribution des masses molaires dans un échantillon de polymère 30C

Interprétation des résultats :

- **Cas des homopolymères :**

Les valeurs de polymolécularité obtenues pour les homopolymères sont excessivement élevées. Nous sommes, dans ce cas, hors du domaine de linéarité de la courbe d'étalonnage, donc les résultats sont très imprécis ($> 2.000.000 \text{ g.mol}^{-1}$).

De plus, il se peut que durant la polymérisation il y ait eu un effet Trommsdorff, entraînant la formation de chaînes de grande longueur et très disperses.

- **Cas des copolymères :**

Les masses molaires en poids varient de 78.000 à $142.000 \text{ g.mol}^{-1}$. Ce qui est cohérent avec le mode de polymérisation que nous avons utilisé. Lors des copolymérisations de ces monomères phosphonés, les conditions appliquées devraient permettre d'obtenir des masses molaires de $100.000 \text{ g.mol}^{-1}$.

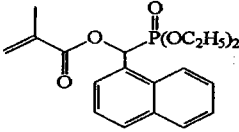
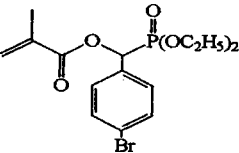
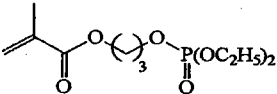
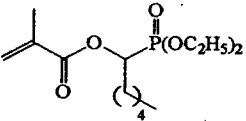
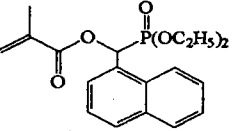
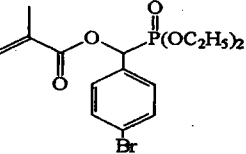
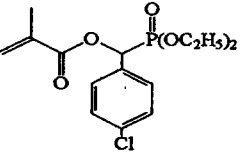
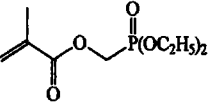
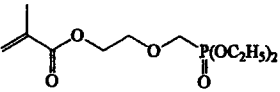
Il est important de noter que l'indice de polymolécularité de nos copolymères phosphonés varie entre 2,60 et 3,60. Ceci montre que la répartition des chaînes de polymère est sensiblement la même d'un copolymère à un autre. Ces indices de polydispersité correspondent bien à ceux d'une polymérisation radicalaire (généralement $I_p \sim 2,00$). Les conditions utilisées lors de la polymérisation nous ont donc permis d'obtenir des polymères ayant environ la masse que nous souhaitions : $100.000 \text{ g.mol}^{-1}$.

5. Détermination de la température de transition vitreuse

Pour déterminer les températures de transition vitreuse de nos polymères, nous avons utilisé l'analyse enthalpique différentielle (AED), technique permettant la détermination des variations d'énergie causées par tout processus intervenant lorsqu'un échantillon est chauffé ou refroidi par rapport à une référence inerte.

La température de transition vitreuse (T_g) marque le passage de l'état caoutchoutique mou visqueux à l'état vitreux dur et cassant. Dans le cas du PMMA, la température de transition vitreuse peut varier de 50 à 130°C lorsqu'il passe de la forme isotactique à la forme atactique.

Tableau 17 : Masses molaires en nombre, en poids, en z et l'indice de polymolécularité de nos polymères

Produit	Formule du monomère	\overline{Mn}	\overline{Mw}	\overline{Mz}	Ip
HOMOPOLYMERES					
31H		240.600	4.290.100	211.612.900	17,83
32H		305.500	7.327.200	222.374.100	23,98
COPOLYMERES					
8C		27.600	78.000	239.200	2,83
30C		30.300	71.300	173.900	2,36
31C		43.900	142.300	465.400	3,24
32C		34.600	125.500	350.700	3,63
33C		38.100	135.200	419.600	3,54
34C		25.400	89.200	285.800	3,51
27C		30.400	78.700	220.600	2,59

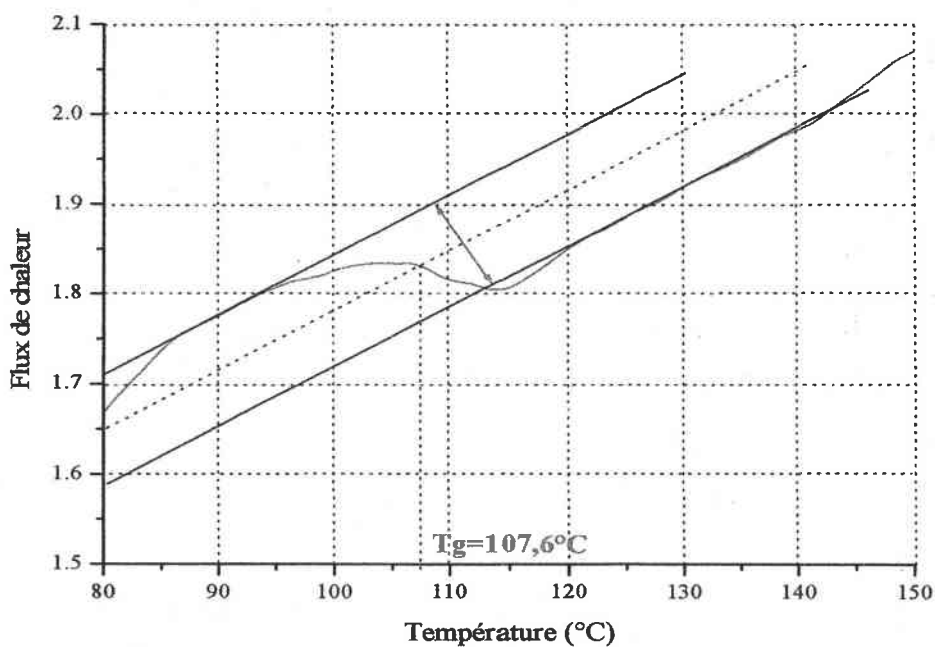
5.1. Conditions opératoires

Les mesures ont été réalisées sur une masse d'environ 20 mg de polymère et sous air, en appliquant à ces échantillons deux fois le programme de température suivant :

- montée de la température ambiante à 180°C à une vitesse de 3°C/min,
- Retour à la température ambiante à une vitesse de 3°C/min.

5.2. Résultats et interprétations

Nous avons étudié nos polymères avec le programme précédent et nous avons tracé le flux de chaleur libérée en fonction de la température. La figure suivante explique la méthode de détermination de la température de transition vitreuse (figure 20).



**Figure 20 : Exemple de détermination de la température de transition vitreuse
Cas de l'homopolymère MAP(R=PhBr).**

Les températures de transition vitreuse mesurées pour nos polymères sont répertoriées dans le tableau 18

Tableau 18 : Températures de transition vitreuse des polymères phosphorés

Polymères	Tg (°C)
PMMA 996000 g.mol ⁻¹	122,0
HOMOPOLYMERES	
31H	129,5
32H	107,6
34H	100,3
COPOLYMERES	
8C	100,1
30C	87,3
31C	107,6
32C	111,2
33C	116,6
34C	100,1
27C	98,3
29C	104,6

5.3. Résultats :

Nous constatons que nos polymères, qu'ils soient homopolymères ou copolymères, présentent une température de transition vitreuse comprise entre 90 et 130°C. Ces températures sont très proches de celle du PMMA donnée par la littérature (110°C < Tg < 130°C). Les variations enregistrées résultent de plusieurs facteurs qui influencent la valeur du Tg :

- la masse molaire moyenne,
- la taille des groupes latéraux,
- la polarité des groupes latéraux
- la tacticité.

Tous ces paramètres variant simultanément, il est difficile de tirer des conclusions sur l'évolution des températures enregistrées.

IV. Conclusions

Tous les monomères synthétisés dans cette partie, n'ont pas été polymérisés à cause de problèmes liés à leur solubilité dans le chloroforme ou à leur reprecipitation dans l'heptane.

Les polymères obtenus comportant une fonction phosphorée ont été caractérisés par différentes techniques, qui nous ont permis :

- de vérifier les proportions de monomères et de phosphore contenues dans les copolymères afin de s'assurer qu'elles étaient identiques à celles fixées au début de la polymérisation,
- de calculer les rapports de réactivité des monomères MAP par rapport au MAM, ainsi que de mesurer leur tacticité,
- de déterminer la masse molaire moyenne de nos polymères qui sont très proches et permettent donc d'écarter l'influence de la longueur de la chaîne sur le pouvoir ignifugeant des macromolécules,
- de montrer que nos polymères avaient des températures de transition vitreuse proches de celle du PMMA.

CHAPITRE III : DEGRADATION THERMIQUE DES POLYMERES PHOSPHORES

I. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	82
1. L'analyse thermogravimétrie qui est couplée à la spectroscopie infrarouge	82
2. La Py-GC-MS	84
II. DEGRADATION THERMIQUE DU PMMA	85
1. Dégradation thermique du PMMA sous atmosphère inerte	85
1.1. Etapes de la dégradation thermique du PMMA	85
1.2. Etude cinétique de la dégradation thermique	89
1.3. Validation du modèle par comparaison avec la méthode de Friedman	93
2. Dégradation thermique du PMMA sous air	97
II. DEGRADATION THERMIQUE DES HOMOPOLYMERES ET COPOLYMERES PHOSPHONES.....	98
1. Analyses thermogravimétriques des polymères phosphonés sous atmosphère inerte [□]	98
1.1. Les homopolymères phosphonés	98
1.2. Les copolymères phosphonés	100
1.3. Analyse par spectrométrie infrarouge des gaz émis lors de la dégradation des polymères phosphonés	104
1.4. Analyses par Py-GC-MS des gaz émis durant la dégradation thermique des polymères phosphonés	107
2. Analyse thermogravimétrique des polymères phosphonés sous air	109
3. Conclusions	114
III. LES RESIDUS DE DEGRADATION THERMIQUE.....	114
1. Techniques expérimentales	114
2. Etude des résidus de dégradation thermique des copolymères phosphonés en DRIFT	116
3. Etude des résidus par spectroscopie micro-Raman	117
IV. MECANISME DE DEGRADATION THERMIQUE DES POLYMERES PHOSPHONES.	119
V. COMPORTEMENT AU FEU	122
1. Les techniques expérimentales	122
2. Comportement au feu des polymères phosphorés	127
3. Caractérisation des résidus obtenus au cône calorimètre	134

CHAPITRE III : DEGRADATION THERMIQUE DES POLYMERES PHOSPHORES

I. Techniques expérimentales

1. L'analyse thermogravimétrie couplée à la spectroscopie infrarouge

Parmi les différentes techniques de caractérisation d'un composé par analyse thermique, la thermogravimétrie permet de suivre les variations de masse d'un échantillon accompagnant les modifications de structure lors d'un traitement thermique et résultant d'une décomposition, d'une oxydation ou d'une réduction. Les courbes (TG) obtenues sont généralement accompagnées des courbes du signal dérivée (DTG) permettant de mieux apprécier les changements subtils de masse. L'analyse en ligne des espèces gazeuses émises permet l'identification des produits de la réaction. Le traitement thermique peut être isotherme ou suivre une montée en température programmée. Généralement, la méthode utilisée est la montée continue en température avec une vitesse de chauffage constante dans le domaine de température étudié.

Nos analyses ont été réalisées sur un appareil SETARAM TGA 92 (figure 21). Il comporte une balance de précision dont le fléau supporte l'échantillon placé dans le four à proximité d'un thermocouple qui permet de mesurer avec précision la température à son voisinage.

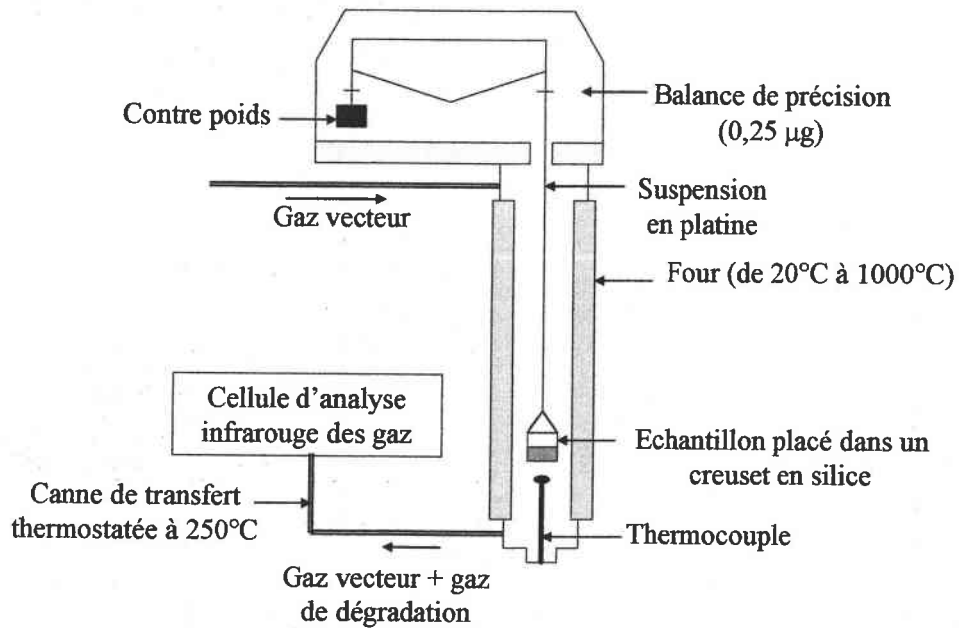


Figure 21 : Schéma de l'appareil d'analyse thermogravimétrique

Le problème principal de cette technique réside dans les erreurs liées à la pesée et aux mesures de températures. Les erreurs de pesée sont généralement dues aux forces parasites résultant des interactions avec l'atmosphère gazeuse et aux variations de température qui font évoluer les caractéristiques mécaniques de la balance. Les erreurs de mesure de la température sont liées, par exemple, à un thermocouple trop éloigné du creuset. Pour y remédier nous avons étalonné l'appareil avec l'oxalate de calcium qui est un produit dont la dégradation thermique est parfaitement connue.

La particularité de ce système réside dans le fait qu'il peut être relié, par une canne de transfert thermostatée à 250°C afin d'éviter la condensation des gaz émis, à un spectrophotomètre infrarouge à transformée de FOURIER muni d'un détecteur MCT permettant de faire l'analyse qualitative des gaz obtenus lors de la transformation ou de la décomposition de l'échantillon.

Le mode opératoire généralement utilisé pour nos analyses est le suivant (figure 22) :

- palier de 60s à température ambiante,
- montée à 90°C à une vitesse de 10°C par minute, afin d'éliminer l'eau et les solvant résiduel contenu dans les polymères,
- palier de 600s à 90°C,
- montée à 900°C à une vitesse de 10°C/min,

- palier de 600s à 900°C,
- retour à température ambiante à une vitesse de 40°C/min.

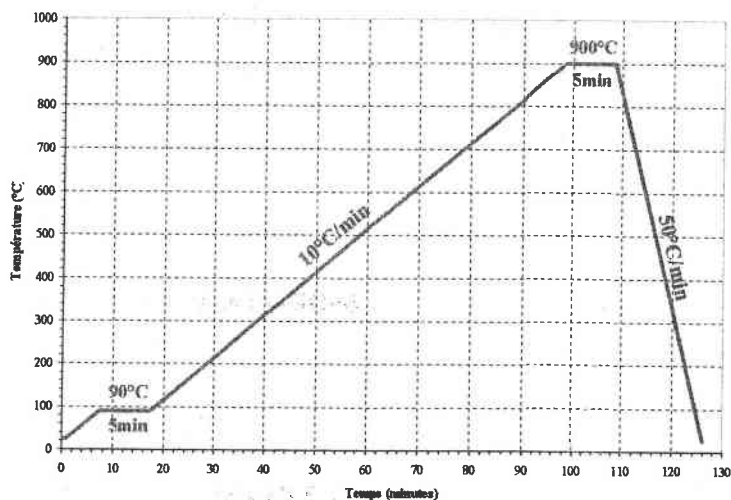


Figure 22 : Programme de température utilisé

2. La Py-GC-MS

La Py-GC-MS est une technique permettant de déterminer la nature des gaz émis, après leur séparation, lors de la pyrolyse d'un matériau.

L'appareil est constitué :

- d'un pyrolyseur (CDS pyroprobe 2000),
- d'un chromatographe en phase gazeuse (HP AGILENT 6890) équipé d'une colonne capillaire HP-5MS (cross linked 5% PH-ME siloxane, 30 m*0.25 mm*0.25 µm) chauffée à 100°C,
- d'un spectromètre de masse (HP AGILENT 5973) opérant en mode impact électronique à 70 eV. La source et le quadropôle sont respectivement chauffés à 230 et 250°C. Les masses sont mesurées entre 10 et 750 uma.

Le gaz vecteur est l'hélium avec un débit constant (1,1ml/min)

Cette technique présente l'avantage d'utiliser très peu de matière (quelques grains). L'échantillon est placé dans un tube en quartz (260*3mm) entre deux morceaux de laine de

quartz (figure 23). Cependant, les pyrolyses ne peuvent être réalisées qu'en atmosphère identique au gaz vecteur.

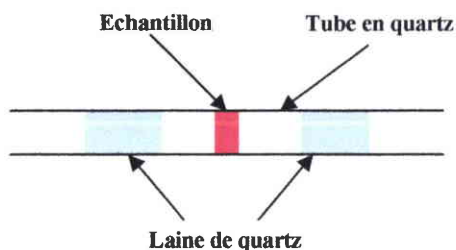


Figure 23 : Schéma du tube de pyrolyse en Py-GC-MS

II. Dégradation thermique du PMMA

L'étude de la dégradation thermique du PMMA a été réalisée à partir d'échantillons commerciaux (Aldrich) obtenus par polymérisation radicalaire, ayant des masses molaires moyennes de $996.000 \text{ g.mol}^{-1}$ et $350.000 \text{ g.mol}^{-1}$.

Les analyses thermogravimétriques ont été obtenues à différentes vitesses de chauffage (2, 5, 8 et 10 K/min) sous atmosphère inerte et sous air.

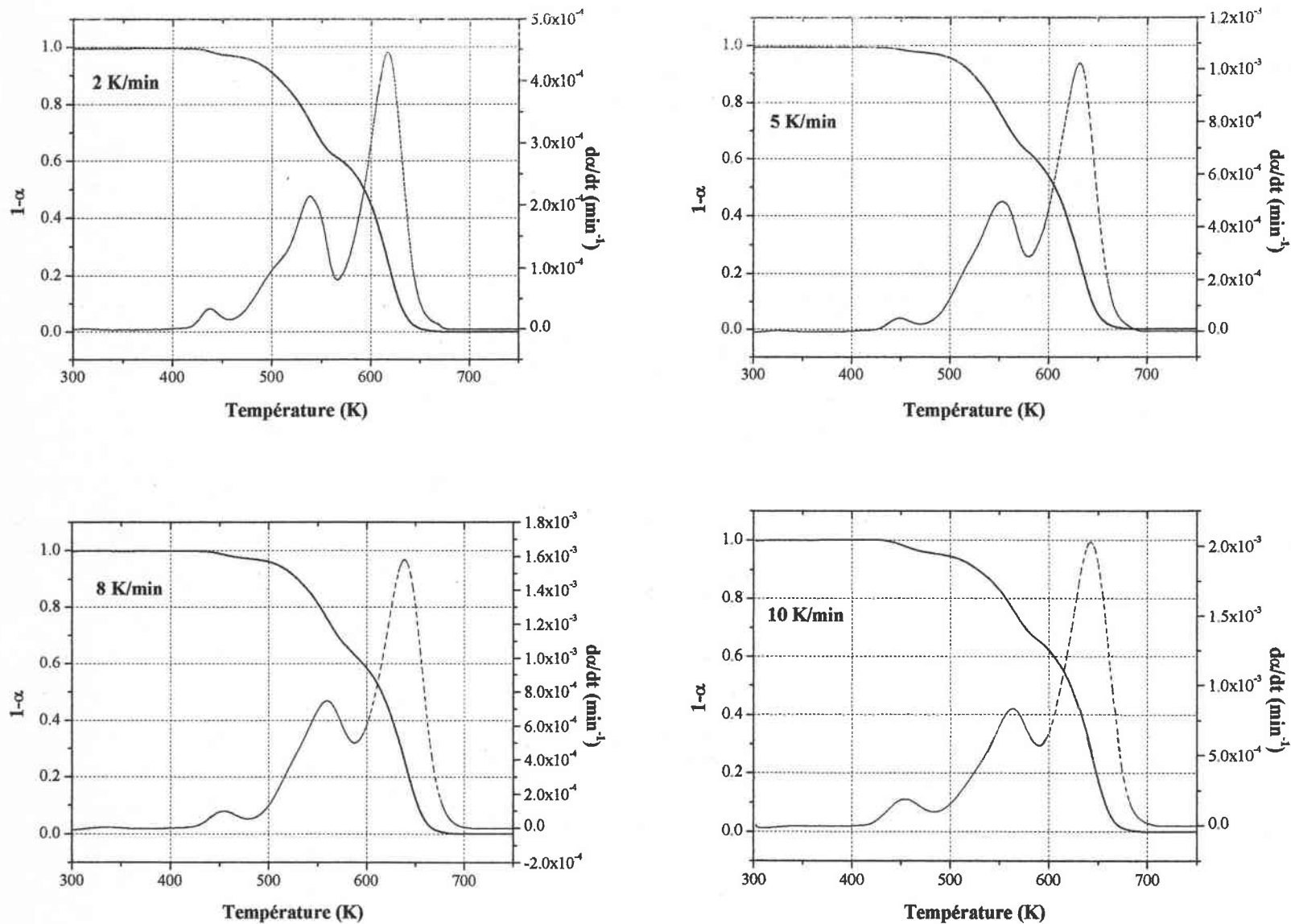
1. Dégradation thermique du PMMA sous atmosphère inerte

1.1. Etapes de la dégradation thermique du PMMA

Les différents thermogrammes obtenus lors de la dégradation thermique du PMMA $996.000 \text{ g.mol}^{-1}$ et $350.000 \text{ g.mol}^{-1}$ sont donnés en fraction massique n'ayant pas réagi :

$$1 - \alpha = \frac{m_t - m_\infty}{m_0 - m_\infty}$$

en fonction de la température à chaque vitesse de chauffage (figures 24 et 25). m_0 est la masse initiale de l'échantillon, m_t est la masse de l'échantillon au temps t et m_∞ la masse de résidu en fin de dégradation thermique.

Figure 24 : Courbes TG et DTG expérimentales pour le PMMA 996.000 g.mol⁻¹

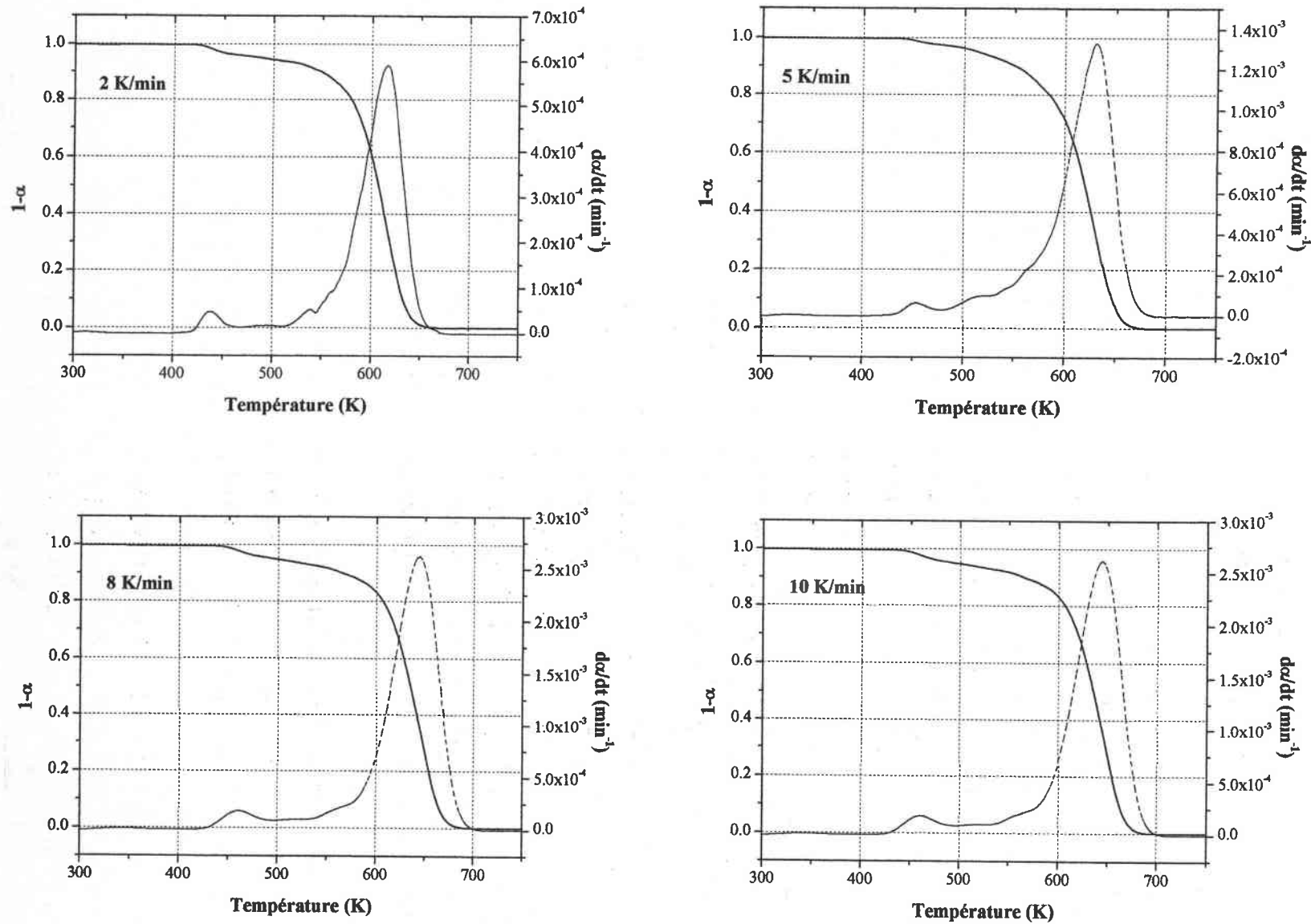


Figure 25 : Courbes TG et DTG expérimentales pour le PMMA 350.000 g.mol⁻¹

A partir des thermogrammes, nous pouvons apparemment identifier trois étapes dans la dégradation thermique du PMMA. Cependant, la courbe DTG révèle qu'en fait quatre pertes de masse doivent être considérées. Les quatre pics de DTG se chevauchent plus ou moins, ce phénomène étant très prononcé pour le second et le troisième pic de la courbe DTG.

Pour le PMMA $350.000 \text{ g.mol}^{-1}$, on constate que le second et troisième pic de la courbe DTG sont plus faibles que ceux du PMMA $996.000 \text{ g.mol}^{-1}$. Un comportement similaire a été observé par Manring et coll.^[9].

D'après la bibliographie (voir chapitre I), il apparaît que le mécanisme de dégradation thermique du PMMA est assez bien connu sous atmosphère inerte et nos résultats thermogravimétriques iraient de préférence dans le sens du mécanisme décrit par Manring^[11].

Sur cette base, le premier pic de la courbe DTG ($\sim 150^\circ\text{C}$) correspondrait à l'étape de dégradation amorcée par des transferts de radicaux aux fins de chaîne non saturées comme le montre Manring^[10], alors que le second ($\sim 230^\circ\text{C}$) et le troisième pic ($\sim 270^\circ\text{C}$) de la courbe DTG seraient le résultat de la scission homolytique des liaisons tête-tête de la chaîne polymérique et de la dégradation amorcée par transfert de radicaux aux terminaisons insaturées. Enfin, le quatrième pic de la courbe DTG correspondrait à des scissions aléatoires de la chaîne. La diminution simultanée du second et troisième pic entre les figures 24 et 25 suggère qu'ils sont plus ou moins couplés comme l'a aussi observé Manring et coll. pour des échantillons de PMMA de différentes masses molaires. Il se peut qu'après la scission des liaisons tête-tête, des terminaisons se produisent conduisant à des fins de chaînes insaturées qui se dégradent normalement vers 270°C comme nous l'avons expliqué précédemment. Pour les deux masses molaires étudiées, le premier pic de la courbe DTG a une amplitude identique indiquant que l'amorçage de cette étape de dégradation est du même type pour les deux polymères. Nous pouvons supposer que l'amorçage de cette étape est causé par des espèces similaires probablement mises en jeu dans le procédé de polymérisation, pour lequel, malheureusement, nous n'avons aucune information. Cependant, le comportement observé correspond à ce qui a été décrit par Manring^[9-10].

Les figures 24 et 25 montrent également que le PMMA de plus forte masse molaire commence à se dégrader à des températures plus basses que celle du PMMA de plus faible masse molaire, ce qui confirme les observations précédentes.

1.2. Etude cinétique de la dégradation thermique

L'étude cinétique réalisée a eu essentiellement pour but d'obtenir des paramètres cinétiques fiables permettant de simuler correctement la courbe d'analyse thermogravimétrique (TG) dans son intégralité quelque soient les conditions expérimentales.

La simulation des courbes DTG est basée sur la loi cinétique utilisée généralement pour une seule perte de masse^[73] :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{-Ea/RT} \cdot (1-\alpha)^n$$

où α est la fraction massique ayant réagi (degré de conversion), A le facteur pré-exponentiel, Ea l'énergie d'activation et n l'ordre de la réaction. Si β est la vitesse de chauffage et si β est constante : $dT = \beta \cdot dt$. Il en résulte :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{-Ea/RT} \cdot (1-\alpha)^n$$

qui après intégration donne :

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-Ea/RT} \cdot dT = \frac{A \cdot Ea}{\beta \cdot R} \left\{ -\frac{e^x}{x} + \int_{-\infty}^x \frac{e^x}{x} \cdot dx \right\} = \frac{A \cdot Ea}{\beta \cdot R} \cdot p(x)$$

où $x = -Ea/R \cdot T$. On suppose que la valeur de T_0 est assez basse pour pouvoir négliger la limite inférieure de l'intégrale. β étant donné en $K \cdot \text{min}^{-1}$, le facteur pré-exponentiel est en min^{-1} .

Si $n = 1$, on a :

$$\ln(1-\alpha) = -\frac{A \cdot Ea}{\beta \cdot R} \cdot p(x)$$

alors que pour $n \neq 1$, on a :

$$\frac{(1-\alpha)^{1-n} - 1}{1-n} = -\frac{A \cdot Ea}{\beta \cdot R} \cdot p(x)$$

Pour calculer $p(x)$, nous avons choisi d'utiliser l'approximation de Lyons^[74] :

$$p(x) = \frac{e^x}{x \cdot (x-2)}$$

qui apparaît être plus précise et plus simple à utiliser comme solution de l'intégrale que l'approximation de Doyle^[75], qu'un développement asymptotique ou qu'un développement en série de Bernoulli^[76].

La méthode la plus simple pour modéliser les courbes DTG est de considérer que les quatre étapes de perte de masse sont indépendantes. Rigoureusement parlant, pendant la procédure d'ajustement, les ordres de réaction ne prendront pas de valeurs intégrales égales à l'unité. Par conséquent, la vitesse globale de conversion est donné par :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \cdot \frac{d\alpha}{dT} = \sum_{i=1}^4 r_i \cdot \left[A_i \cdot \exp\left(-\frac{Ea_i}{R \cdot T}\right) \cdot \left[1 - (1 - n_i) \cdot \frac{A_i \cdot R}{\beta} \cdot \frac{T^2}{(Ea_i + 2 \cdot R \cdot T)} \cdot \exp\left(-\frac{Ea_i}{R \cdot T}\right) \right]^{\frac{n_i}{1-n_i}} \right]$$

Dans cette expression, r_i est le rendement de la $i^{\text{ème}}$ étape de perte de masse avec $r_i < 1$ et

$$\sum_{i=1}^4 r_i = 1.$$

Ainsi, les paramètres cinétiques apparents sont les facteurs pré-exponentiels (A_1, A_2, A_3, A_4), les énergies d'activation (Ea_1, Ea_2, Ea_3, Ea_4) et le coefficient de rendement (r_1, r_2, r_3, r_4) de chaque réaction. Ils peuvent être obtenus par ajustement de l'équation précédente aux données expérimentales. En fait, seulement quinze des paramètres sur les seize requis sont à déterminer, les rendements, étant liés par la relation : $\sum_{i=1}^4 r_i = 1$.

La détermination simultanée des quinze paramètres cinétiques a été réalisée en minimisant le coefficient χ^2 des N couples de valeurs expérimentales ($T, d\alpha/dT$), donné par :

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^N \left[\frac{\left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_j^{\text{exp}} - \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_j^{\text{calc}}}{\sigma_j} \right]^2$$

La minimisation de χ^2 a été effectuée en utilisant l'algorithme d'ajustement non-linéaire de Levenberg-Marquardt, incorporé dans le logiciel ORIGIN. Les valeurs initiales approximatives des paramètres nécessaires à l'ajustement ont été préalablement estimées par simulation de chaque pic pris séparément et réalisée avec l'équation précédente considérée pour un seul pic.

Les résultats des calculs réalisés pour toutes les vitesses de chauffage étudiées sont rassemblés dans les tableaux 19 et 20. Les figures 26 et 27 illustrent l'ajustement obtenu à $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ pour chaque masse molaire étudiée.

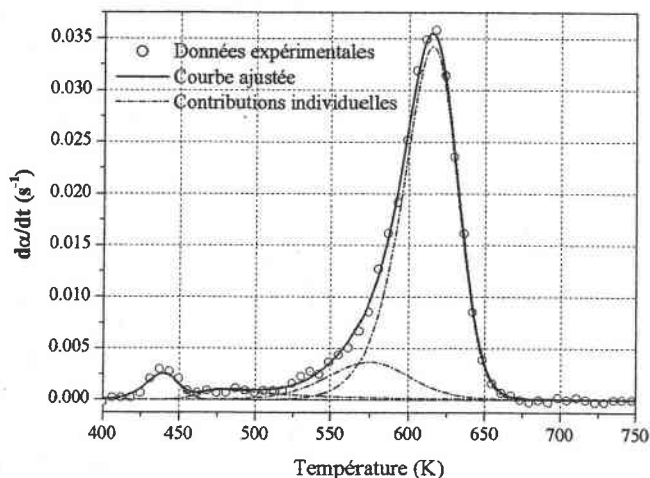

 Figure 26 : Courbes DTG expérimentale et simulée pour le PMMA 355 000g.mol⁻¹ à 2 K.min⁻¹.

 Tableau 19 : Paramètres cinétiques apparents pour la dégradation thermique du PMMA 350 000 g.mol⁻¹.

Vitesse de chauffage (K.min ⁻¹)	Ea (kJ.mol ⁻¹)	Log A	n	Taux r
PREMIERE ETAPE				
2	183,3	21,137	1,40	0,035
5	186,6	21,123	2,26	0,026
8	178,5	20,376	2,13	0,050
10	181,6	20,632	2,45	0,051
Moyenne	182,5±3,4	20,817±0,376	2,06±0,46	0,041±0,012
DEUXIEME ETAPE				
2	266,0	28,369	10,3	0,045
5	270,8	27,293	6,61	0,071
8	275,5	28,163	6,50	0,033
10	250,6	27,487	6,94	0,006
Moyenne	265,7±10,8	27,828±0,519	7,59±1,82	0,039±0,027
TROISIEME ETAPE				
2	126,3	10,419	1,58	0,130
5	126,3	10,550	1,71	0,186
8	126,8	10,641	1,30	0,110
10	119,9	10,630	4,54	0,148
Moyenne	124,8±3,3	10,560±0,102	1,53±0,21	0,143±0,032
QUATRIEME ETAPE				
2	200,2	16,088	1,27	0,790
5	200,2	16,048	1,19	0,717
8	200,6	16,064	1,20	0,807
10	200,8	16,035±0,023	1,19	0,795
Moyenne	200,4±0,3	16,059±0,023	1,21±0,04	0,777±0,041

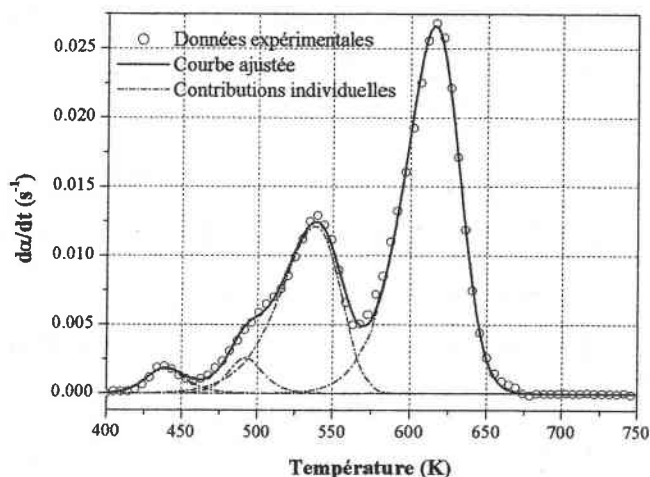

 Figure 27 : Courbes DTG expérimentale et simulée pour le PMMA 996 000g.mol⁻¹ à 2°K.min⁻¹.

 Tableau 20 : Paramètres cinétiques apparent pour la dégradation thermique du PMMA 996.000 g.mol⁻¹

Vitesse de chauffage (K/min)	Ea (kJ.mol ⁻¹)	Log A	n	Taux r
PREMIERE ETAPE				
2	190,8	22,082	2,22	0,0316
5	189,0	21,734	1,74	0,0198
8	188,9	21,677	1,55	0,0242
10	191,1	22,056	2,15	0,0455
Moyenne	190,0±1,2	21,887±0,211	1,90±0,31	0,0303±0,0113
DEUXIEME ETAPE				
2	266,1	27,666	2,13	0,0394
5	266,5	27,137	1,85	0,0182
8	255,9	25,986	2,61	0,0048
10	266,4	27,254	2,15	0,0125
Moyenne	263,7±5,2	27,011±0,720	2,19±0,31	0,0187±0,0148
TROISIEME ETAPE				
2	121,2	10,771	1,05	0,313
5	118,7	10,631	1,35	0,359
8	117,4	10,568	1,50	0,371
10	118,3	10,657	1,30	0,305
Moyenne	118,9±1,6	10,649±0,085	1,30±0,19	0,337±0,033
QUATRIEME ETAPE				
2	198,8	15,960	1,26	0,616
5	199,2	15,994	1,25	0,603
8	199,7	15,997	1,19	0,600
10	199,3	15,951	1,13	0,637
Moyenne	199,2±0,4	15,976±0,023	1,21±0,06	0,614±0,017

La cohérence des paramètres calculés pour chaque vitesse démontre la validité de l'ajustement réalisé sauf pour les ordres de réaction des seconde et troisième pertes de masse du PMMA 350.000 g.mol⁻¹. Pour ces étapes, les valeurs obtenues peuvent être considérées comme des artefacts de calcul dus à la faible contribution de ces étapes à la dégradation globale par comparaison à leur influence pour la dégradation thermique du PMMA 996.000 g.mol⁻¹. D'autre part, comme l'on noté Flynn et Wall^[77], l'ordre de réaction doit être considéré comme un paramètre empirique, utile pour l'ajustement de la courbe, mais sans signification réelle sauf dans certains cas.

1.3. Validation du modèle par comparaison avec la méthode de Friedman

Pour vérifier la validité des paramètres obtenus, les valeurs de l'énergie d'activation ont été calculées par la méthode de Friedman^[78] qui est une méthode différentielle évitant des approximations mathématiques et qui donne la variation de l'énergie d'activation avec le degré de conversion. En pratique, cette méthode consiste à tracer $\ln(d\alpha/dt)$ en fonction de $1/T$ pour des valeurs constantes de α . Une droite de pente de $-E_a/R$ est alors obtenue. La figure 28 représente l'énergie d'activation E_a en fonction du degré de conversion α pour le PMMA 996.000 g.mol⁻¹ et le PMMA 350.000 g.mol⁻¹. Les valeurs de E_a sont cohérentes avec celles obtenues par notre méthode d'ajustement si on tient compte de la contribution de chaque étape au processus global de dégradation:

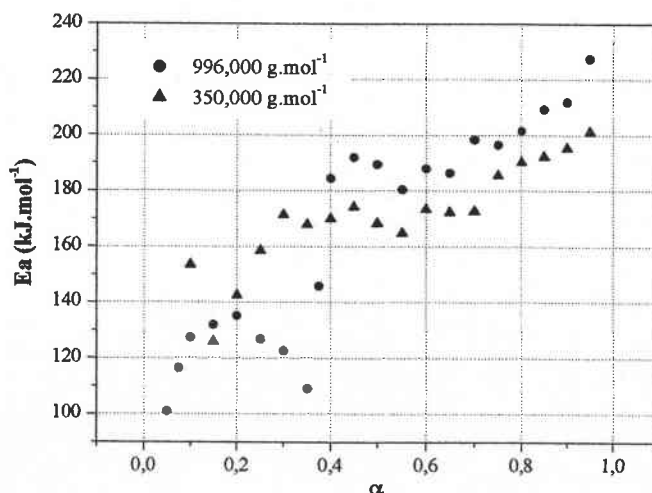


Figure 28 : Application de la méthode de Friedmann au PMMA 996.000 g.mol⁻¹ et 350.000 g.mol⁻¹

Il est aussi intéressant de comparer l'énergie d'activation obtenue pour la quatrième étape de dégradation avec des valeurs récentes données dans la littérature : $260 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ^[79] $210 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[80] et $180 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[12]. Notre valeur de $200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ est ainsi en bon accord avec les valeurs obtenues dans les études précédentes au moyen de méthodes d'analyse des données expérimentales différentes, ce qui est tout à fait en faveur de la méthode de simulation que nous avons mise au point.

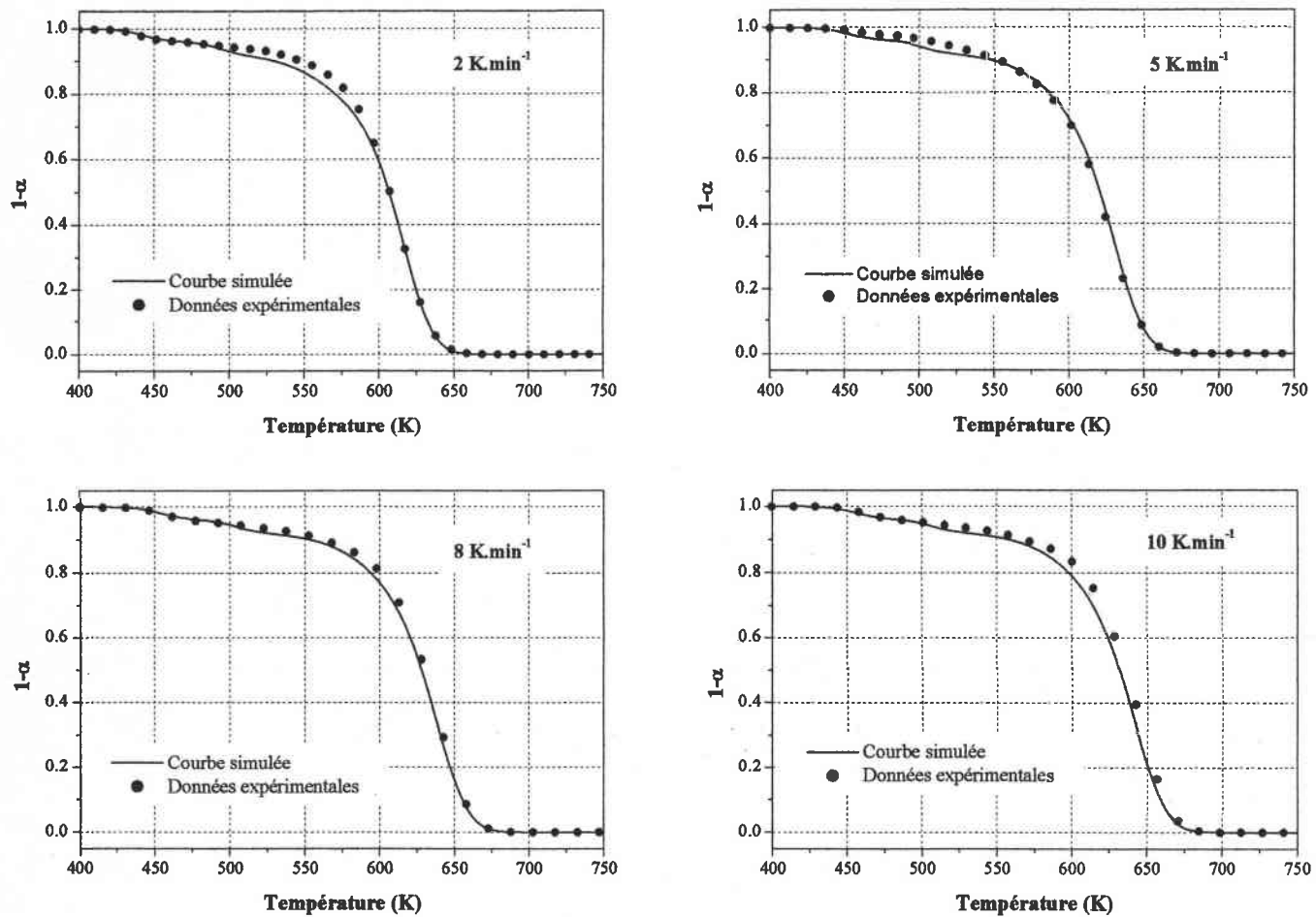
A partir des paramètres cinétiques moyens donnés dans les tableaux 19 et 20 et en ne tenant évidemment pas compte des valeurs erronées des ordres de réaction pour le PMMA $350.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et remplacées par les valeurs obtenues pour le PMMA $996.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, il est possible de simuler les thermogrammes (TG) selon les équations suivantes :

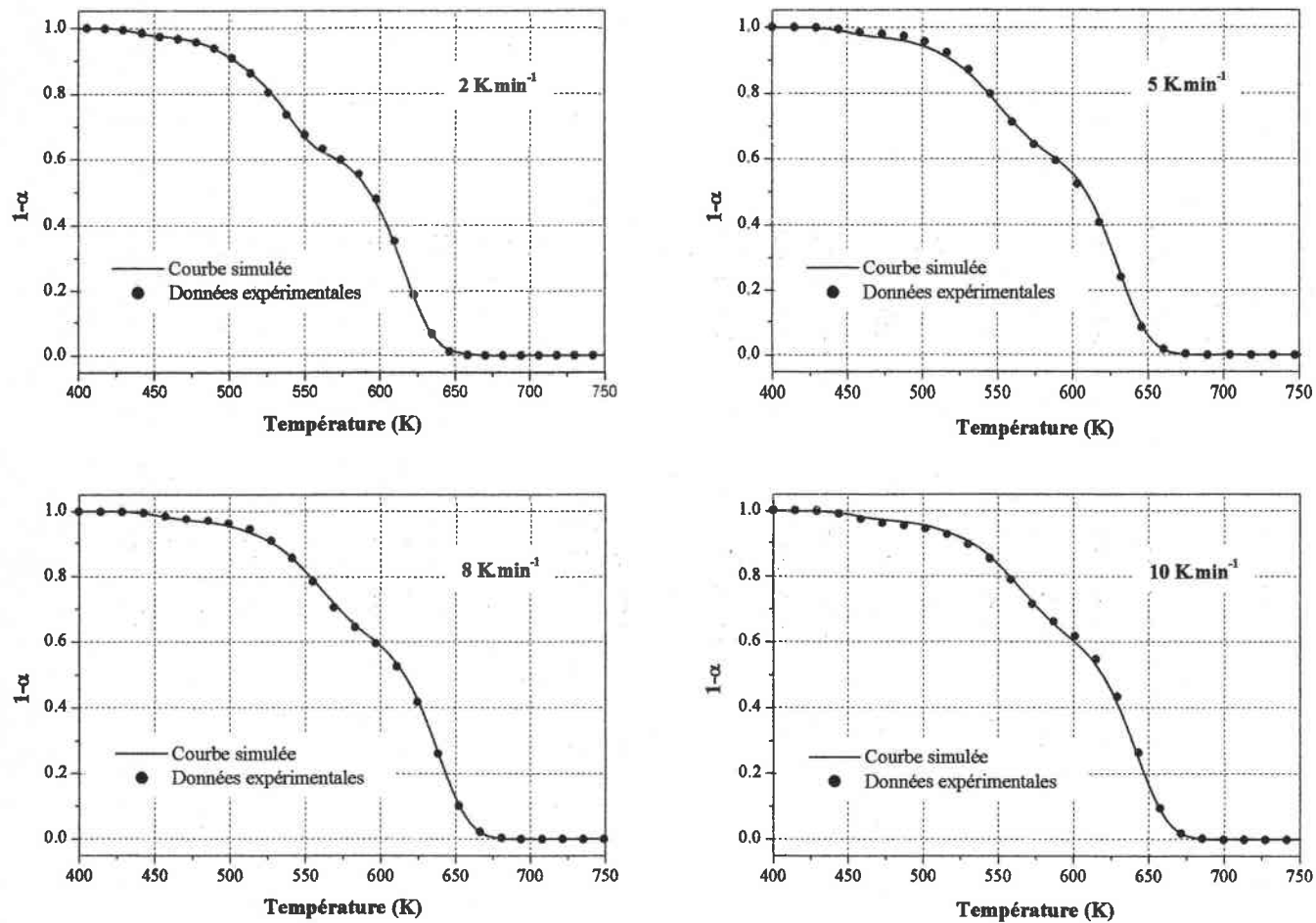
$$1 - \alpha = 1 - \sum_{i=1}^4 r_i \cdot \alpha_i$$

$$1 - \alpha = 1 - \sum_{i=1}^4 r_i \times \left[1 - \left[1 - (1 - n_i) \cdot \frac{A_i \cdot R \cdot T^2}{\beta \cdot (Ea_i + 2 \cdot R \cdot T)} \cdot \exp\left(-\frac{Ea_i}{R \cdot T}\right) \right]^{\frac{1}{1-n_i}} \right]$$

Le résultat des simulations est donné par les figures 29 et 30.

Un bon accord est observé entre les courbes simulées et les données expérimentales. Cette concordance est moins bonne pour le PMMA $350.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cela est dû au fait que les deuxième et troisième étapes de dégradation sont très faibles comparées à leur influence pour le PMMA $996.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ceci entraîne une perte de précision pour les paramètres calculés comme le montre de façon frappante les valeurs des ordres de réaction et aussi, mais de façon moins marquée, les énergies d'activation et les facteurs pré-exponentiels. Cependant, l'accord est très bon pour la quatrième étape de dégradation et le comportement thermique du PMMA ne contenant aucune fin de chaîne insaturée ni aucune liaison faible tête-tête peut alors être facilement prédit quelque soient les conditions expérimentales ^[81].

Figure 29 : Thermogrammes simulés pour le PMMA 350 000g.mol⁻¹

Figure 30 : Thermogrammes simulés pour le PMMA 996 000g.mol⁻¹

2. Dégradation thermique du PMMA sous air

La figure 31 représente les thermogrammes et les courbes DTG du PMMA $996.000 \text{ g.mol}^{-1}$, sous atmosphère inerte et sous air à 10 K.min^{-1} .

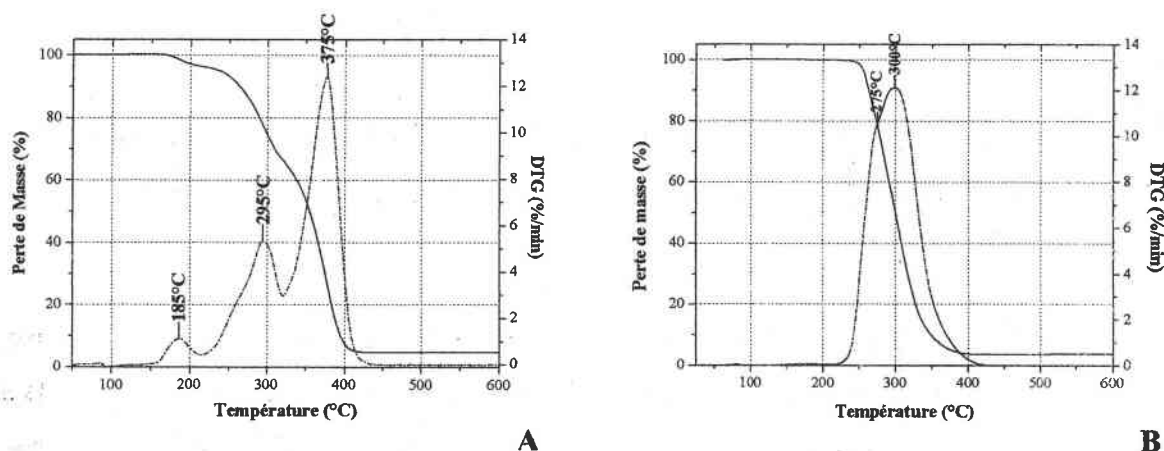


Figure 31 : ATG et DTG du PMMA $996.000 \text{ g.mol}^{-1}$

A- sous atmosphère inerte et B- sous air

Sous air, la dégradation thermique du PMMA semble se dérouler en une seule étape d'après la courbe de perte de masse, contrairement à la dégradation sous atmosphère inerte. Cependant, la courbe DTG montre la présence d'au moins deux étapes très imbriquées rendant très difficile une étude cinétique fiable de cette dégradation avec le modèle que nous avons mis au point.

Nous observons également que la température initiale de dégradation du PMMA sous air est plus élevée d'environ 90°C que sous atmosphère inerte.

L'effet stabilisant de l'oxygène^[82-83] peut être responsable de ce phénomène. Il pourrait s'expliquer par la formation d'un radical peroxy thermiquement plus stable que le radical initial et donc capable de supprimer la dépolymérisation de la chaîne. L'amorçage par les liaisons tête-tête et les double liaisons en fin de chaîne conduit en effet à la formation d'un radical polymère 1, qui sous atmosphère oxydante, réagit avec l'oxygène pour former un radical peroxy 2 (schéma 46), plus stable thermiquement, ce qui inhiberait la dépolymérisation de la chaîne. Dans ces conditions, la dégradation thermique du PMMA sous atmosphère oxydante ne pourrait plus se faire que par scission aléatoire de la chaîne polymérique.

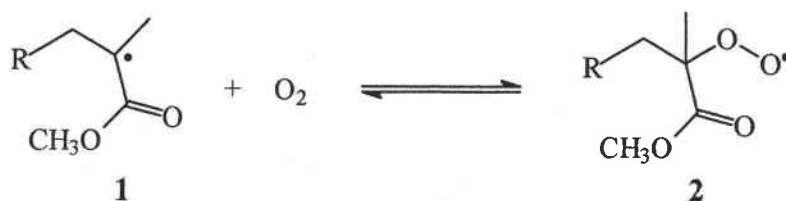


Schéma 45 : Formation du radical péroxy

II. Dégradation thermique des homopolymères et copolymères phosphonés

Comme pour le PMMA, les polymères synthétisés au chapitre II ont été étudiés par analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie infrarouge, sous atmosphère inerte et sous air. Une étude en Py-GC-MS, effectuée à chaque maximum des courbes DTG, a été réalisée afin d'identifier plus précisément les gaz émis lors de leur dégradation. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux homopolymères et copolymères phosphonés.

1. Analyses thermogravimétriques des polymères phosphonés sous atmosphère inerte^[84]

1.1. Les homopolymères phosphonés

La température à laquelle la vitesse de dégradation atteint un maximum sera désignée par T_{max}.

Les courbes thermogravimétriques (TG) enregistrées pour les homopolymères préparés sont données dans la figure 32 avec les courbes DTG correspondantes.

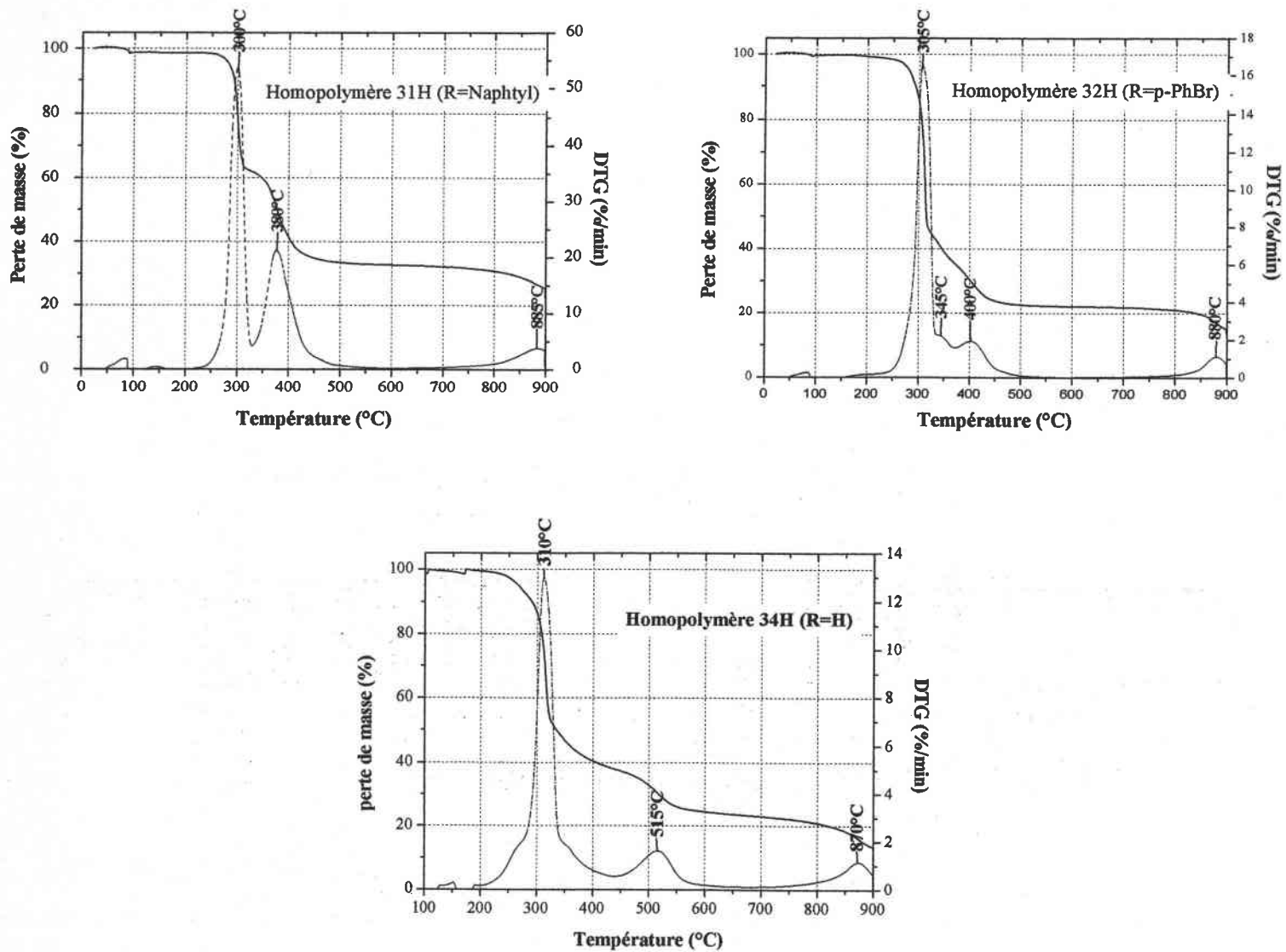


Figure 32 : Courbes TG et DTG pour les homopolymères phosphonés sous atmosphère inerte

On constate que la dégradation thermique de ces homopolymères phosphonés comporte 3 ou 4 étapes dont la principale est comprise entre 300 et 310°C. Le tableau 21 rassemble les valeurs des pertes de masse enregistrées pour chaque étape se manifestant.

Tableau 21 : Pertes de masse pour les homopolymères phosphonés

	Polymère 31H	Polymère 32H	Polymère 34H
Masse initiale	21,1mg	27,9mg	33,9mg
1^{ère} perte de masse	300°C (37,9%)	305°C (48,3%)	310°C (61,7%)
2^{nde} perte de masse		345°C (7,4%)	
3^{ème} perte de masse	380°C (30,1%)	400°C (11,2%)	515°C (15,2%)
4^{ème} perte de masse	885°C (9,5%)	880°C (5,3%)	870°C (14,3%)
% de résidus	22,5%	27,8%	8,8%

1.2. Les copolymères phosphonés

Les courbes TG enregistrées pour les différents copolymères étudiés sont données dans les figures 33 et 34 avec les courbes DTG correspondantes. Les courbes DTG indiquent que la dégradation thermique des copolymères s'effectuent principalement en 2 ou 3 étapes. On constate également que tous les copolymères présentent une étape importante vers 290-300°C.

Le tableau 22 donne les valeurs des pertes de masse enregistrées pour chaque étape.

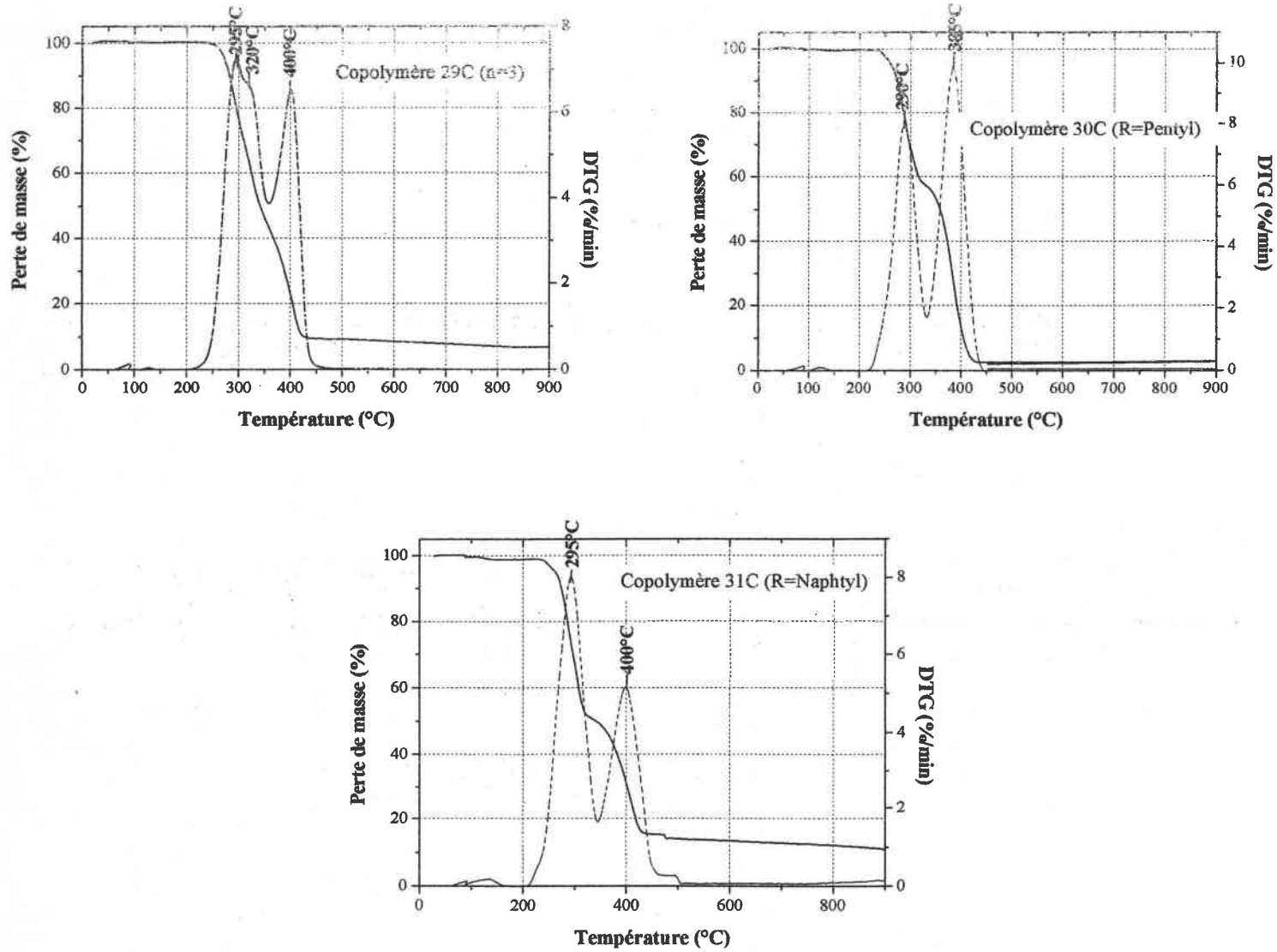


Figure 33 : Courbes TG et DTG des copolymères phosphonés sous atmosphère inerte

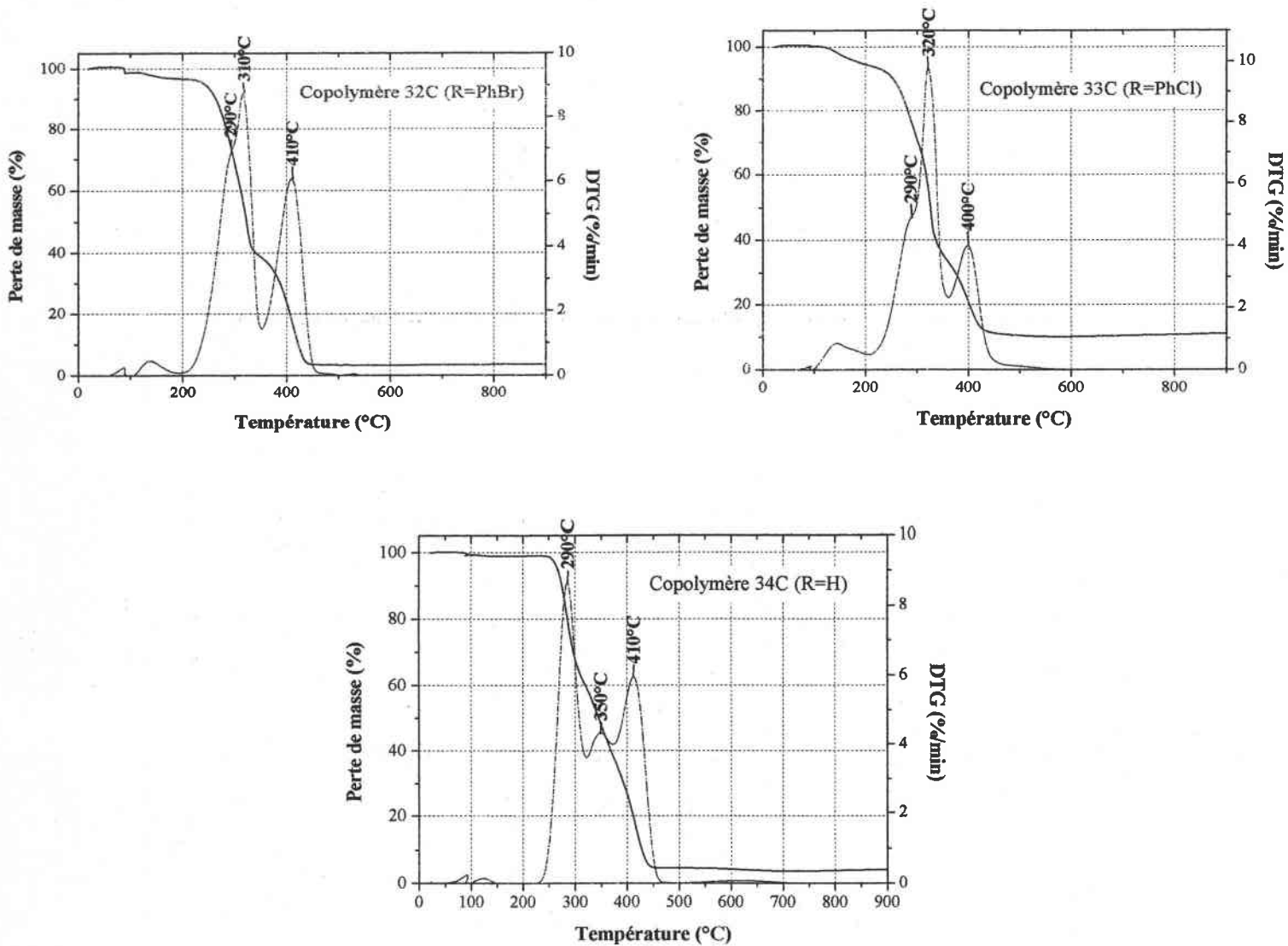


Figure 34 : Courbes TG et DTG des copolymères phosphonés sous atmosphère inerte

Tableau 22 : Température maximales et pourcentage de perte de masse des copolymères phosphonés sous atmosphère inerte

Perte de masse	Polymère	Polymère	Polymère
	29C	30C	31C
Masse initiale	23,6 mg	22,0 mg	24,4 mg
1 ^{ère} perte de masse	295°C	290°C	295°C
	(33,6%)	(41,7%)	(50,0%)
2 ^{nde} perte de masse	320°C		
	(21,8%)		
3 ^{ème} perte de masse	400°C	385°C	400°C
	(38,4%)	(54,8%)	(39,24%)
% de résidus	6,92%	3,52%	10,8%
Perte de masse	Polymère	Polymère	Polymère
	32C	33C	34C
Masse initiale	23,1 mg	23,3 mg	22,6 mg
1 ^{ère} perte de masse	295°C	290°C	290°C
	(30,2%)	(22,6%)	(39,4%)
2 ^{nde} perte de masse	318°C	320°C	350°C
	(30,0%)	(37,8%)	(23,3%)
3 ^{ème} perte de masse	410°C	400°C	410°C
	(31,7%)	(6,4%)	(33,5%)
10,2%	6,1%	10,2%	3,9%

Nous observons :

- 1)- que la présence de groupements aromatiques dans la chaîne de polymère tend à augmenter la quantité de résidu obtenu en fin de dégradation thermique si on compare les valeurs de résidu pour les polymères 31C, 32C et 33C à celles obtenues pour les polymères 30C et 34C.
- 2)- que l'introduction de MAM dans le polymère tend à réduire le taux de résidu si on compare respectivement les valeurs obtenues pour les copolymères à celles obtenues pour les homopolymères.

1.3. Analyse par spectrométrie infrarouge des gaz émis lors de la dégradation des polymères phosphonés

Afin d'identifier les gaz émis lors de la dégradation thermique des polymères phosphonés, nous avons réalisé un suivi de celle-ci en couplant l'ATG à un spectrophotomètre infrarouge. Le profil infrarouge de ces gaz, obtenu par la technique de reconstruction de Gram-Schmidt (chromatogramme correspondant à l'absorbance totale en fonction du temps) permet de déterminer la nature des gaz à chaque étape de la dégradation thermique.

1.3.1. Les homopolymères

Durant la dégradation thermique des homopolymères phosphonés (tableau 23), nous avons pu identifier lors de la première perte de masse ($\sim 305^\circ\text{C}$) : l'éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (bandes à 945, 1445, 1883, 2988, 3012, 3131 cm^{-1}), du dioxyde de carbone CO_2 (bandes à 2357 et 2315 cm^{-1}), des dérivés phosphatés ou phosphonés $\text{RP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (R pouvant être un groupement alkyl, un hydrogène ou $-\text{OR}'$) (bandes à 1280, 1163, 1040, 960 cm^{-1}), pour certains de l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (bandes à 3660, 2963, 2920, 1390, 1230, 1065 et 880 cm^{-1}) et enfin un aldéhyde RCHO correspondant à celui utilisé pour leur synthèse :

- pour le polymère 31H, (bandes à 2765 et 1745 cm^{-1}),
- pour le polymère 32H, (bandes à 2824, 2718 et 1725 cm^{-1}),
- pour le polymère 34H, (bandes à 2875 et 1744 cm^{-1})

Lors des seconde ($\sim 345^\circ\text{C}$) et troisième ($\sim 390^\circ\text{C}$) pertes de masse, nous avons pu identifier les mêmes produits que ceux émis lors de la première étape, mais les bandes relatives à l'éthylène et l'éthanol n'étaient plus présentes.

Lors de la dernière étape ($\sim 880^\circ\text{C}$), uniquement du monoxyde de carbone CO (bandes à 2184 et 2100 cm^{-1}) et du dioxyde de carbone CO_2 ont été identifiés sur le spectre infrarouge.

Tableau 23 : Identification par infrarouge des gaz émis lors de la dégradation thermique des homopolymères phosphonés sous atmosphère inerte

Noms	1 ^{ère} perte de masse ~305°C	2 nd e perte de masse ~345°C	3 ^{ème} perte de masse ~390°C	4 ^{ème} perte de masse ~880°C
31H	C ₂ H ₄			
	RCHO	RCHO		
	RP(O)(OC ₂ H ₅) ₂	RP(O)(OC ₂ H ₅) ₂		CO
	CO ₂	CO ₂		CO ₂
	C ₂ H ₅ OH			
32H	C ₂ H ₄			
	RCHO	RCHO	RCHO	
	RP(O)(OC ₂ H ₅) ₂	RP(O)(OC ₂ H ₅) ₂	RP(O)(OC ₂ H ₅) ₂	CO
	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂
	C ₂ H ₅ OH			
34H	C ₂ H ₄		(~515°C)	
	RCHO		RCHO	CO
	RP(O)(OC ₂ H ₅) ₂		RP(O)(OC ₂ H ₅) ₂	CO ₂
	CO ₂		CO ₂	
			CO	

1.3.2. Les copolymères

Lors des première (290°C) et seconde (330°C) étapes de dégradation thermique des copolymères phosphonés, nous avons pu identifier sur les spectres infrarouge : le MAM et du dioxyde de carbone (tableau 24).

Et durant la dernière étape, nous avons pu identifier les gaz émis lors de la première perte de masse des homopolymères phosphonés, les aldéhydes dégagés étant probablement relatifs à ceux utilisés pour la synthèse des monomères phosphonés.

Tableau 24 : Identification par infrarouge des gaz émis lors de la dégradation thermique des copolymères phosphonés sous atmosphère inerte

Noms	1 ^{ère} perte de masse ~290°C	2 ^{ème} perte de masse ~330°C	3 ^{ème} perte de masse ~400°C
29C	MAM CO ₂	MAM CO ₂	C ₂ H ₄ RCHO RP(O)(OC ₂ H ₅) ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ OH CO Plusieurs autres composés phosphonés
			30C
31C	MAM CO ₂		C ₂ H ₄ RCHO RP(O)(OC ₂ H ₅) ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ OH CO
32C	MAM CO ₂	MAM CO ₂	C ₂ H ₄ RCHO RP(O)(OC ₂ H ₅) ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ OH CO
33C	MAM CO ₂	MAM CO ₂	C ₂ H ₄ RCHO RP(O)(OC ₂ H ₅) ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ OH CO
34C	MAM CO ₂	MAM CO ₂	C ₂ H ₄ RCHO RP(O)(OC ₂ H ₅) ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ OH CO

Cependant certains gaz restent difficilement identifiables, notamment les aldéhydes et les composés phosphorés. C'est pourquoi nous avons complété cette étude avec des analyses en Py-GC-MS.

1.4. Analyses par Py-GC-MS des gaz émis durant la dégradation thermique des polymères phosphonés

Un exemple de chromatogramme et des spectres de masse obtenus sont donnés en figure 35.

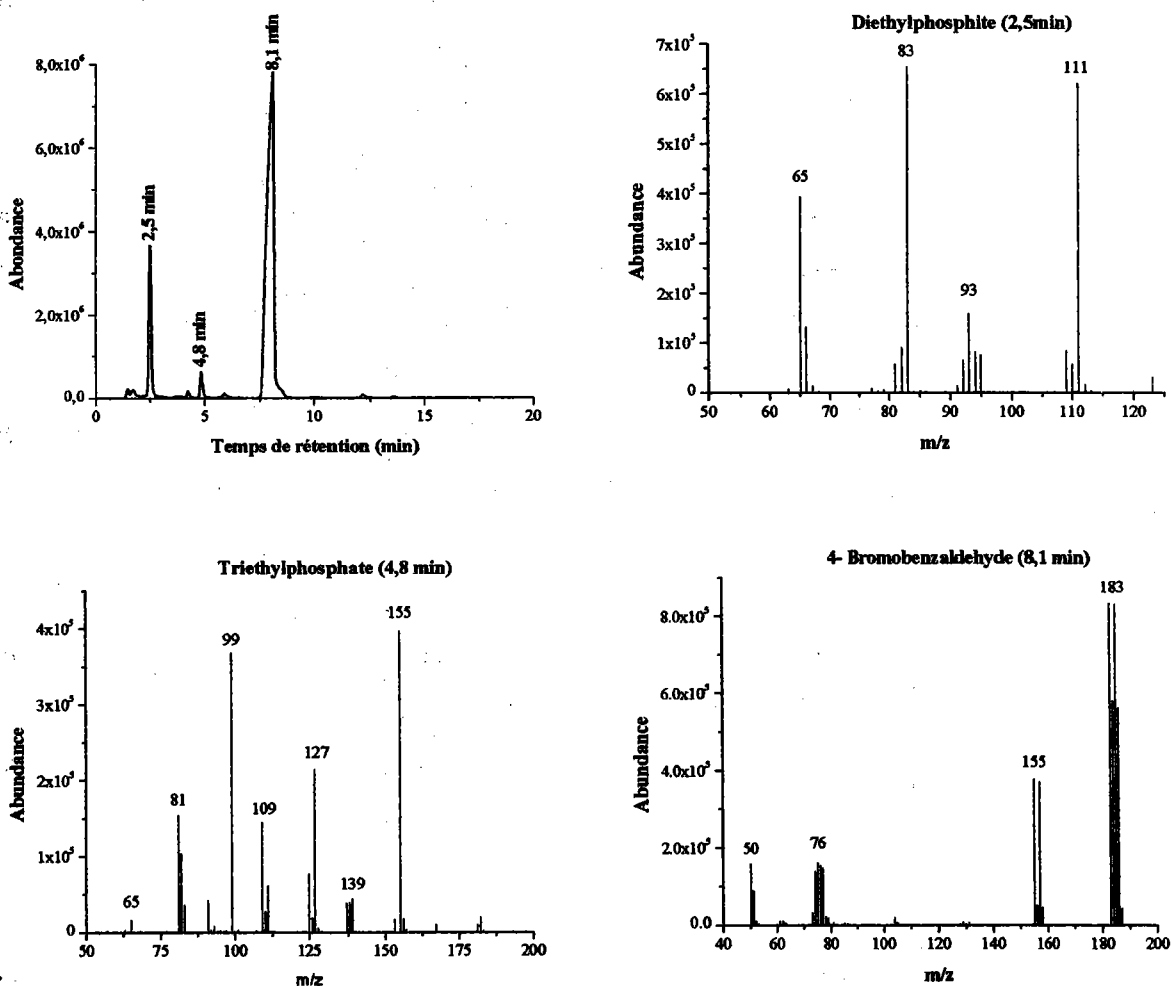


Figure 35 : Pyrochromatogramme et spectres de masse obtenus pour le polymère 32H lors de sa seconde étape de dégradation.

Avec cette technique, nous avons pu mettre en évidence les gaz difficilement identifiables par spectroscopie infrarouge.

Pour les homopolymères, nous avons pu mettre en évidence, lors de la première perte de masse (305°C), le dioxyde de carbone CO₂ (tr=0,9min, m/z=44, 28) ; l'éthanol C₂H₅OH (tr=1,5min, m/z=46, 31, 14), le phosphite de diéthyle HP(O)(OC₂H₅)₂ (tr=2,3min, m/z=111(95%), 93(24%), 83(100%), 65(60%)) et un aldéhyde correspondant à celui utilisé pour la synthèse :

- pour le polymère 31H, le 1-Naphtaldéhyde (tr=34,1min, m/z=156(100%), 128(80%), 101(8%), 87(2%), 77(10%), 63(8%), 51(6%))

- pour le polymère 32H, le 4-Bromobenzaldéhyde (tr=7,9min, m/z=183(100%), 155(45%), 76(19%), 50(19%))

- pour le polymère 34H, le paraformaldéhyde (tr=0,6min, m/z=29(100%))

Lors des seconde (345°C) et troisième (400°C) pertes de masse, nous avons identifié les mêmes gaz, mis à part l'éthanol. Le phosphate de triéthyle est également observé (tr=5,1min, m/z=155(100%), 139(11%), 127(54%), 109(36%), 99(93%), 81(39%), 65(4%)).

Enfin, durant la dernière étape (880°C), nous observons seulement des recombinaisons de composés aromatiques, probablement dues à la dégradation du résidu carboné formé.

Sur les chromatogrammes des copolymères phosphonés, nous avons pu identifier lors de la première perte de masse, essentiellement du MAM (tr=1,3min, m/z=100(93%), 85(17%), 69(100%), 41(99%), 29(10%)) et durant la deuxième, le phosphite de diéthyle, le phosphate de triéthyle, l'aldéhyde correspondant au polymère.

Les résultats obtenus par Py-GC-MS confirment bien ceux obtenus par ATG-IRTF. Ils ont permis de caractériser plus précisément les gaz phosphorés et les aldéhydes volatils libérés durant la dégradation thermique des polymères phosphorés.

2. Analyse thermogravimétrique des polymères phosphonés sous air

2.1. Homopolymères phosphonés

Les courbes TG enregistrées pour les homopolymères 31H, 32H et 34H sont données dans la figure 36 avec les courbes DTG correspondantes.

En règle générale, les deux premières pertes de masse enregistrées semblent relativement semblables à celle enregistrées sous atmosphère inerte. Par contre, des étapes supplémentaires se manifestent entre 400 et 800°C environ, tandis que l'étape observée vers 880°C en atmosphère inerte soit disparaît, soit est décalée vers des températures plus basses.

Le tableau 25 résume les valeurs des pertes de masse enregistrées pour chaque étape.

Tableau 25 : Pertes de masse et pourcentages de résidus des homopolymères phosphonés sous air

	Polymère 31H	Polymère 32H	Polymère 34H
Masse initiale	23,7mg	23,2mg	28,5mg
1^{ère} perte de masse	290°C (35,2%)	300°C (52,3%)	280°C (28,3%)
2^{nde} perte de masse		335°C (9,4%)	305°C (35,7%)
3^{ème} perte de masse	370°C (14,2%)	390°C (6,1%)	405°C (31,8%)
4^{ème} perte de masse	542°C (17,7%)	560°C (6,9%)	
5^{ème} perte de masse	725°C (26,6%)	735°C (17,7%)	
% de résidus	6,3%	7,6%	4,2%

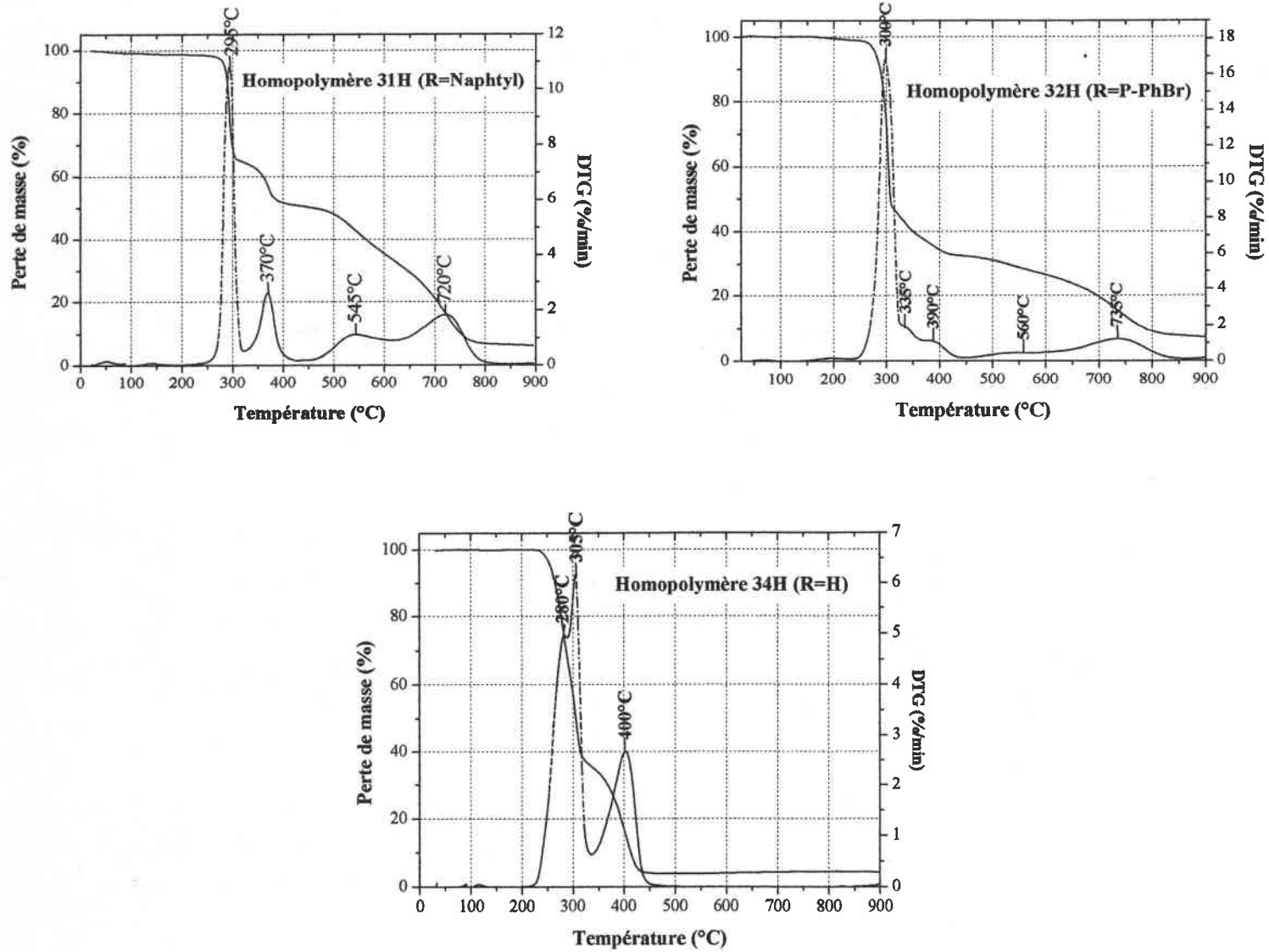


Figure 36 : Courbes TG et DTG des homopolymères phosphonés sous air.

2.2. Les copolymères

Les courbes TG enregistrées pour les copolymères 29C à 34C et les courbes DTG correspondantes sont données dans les figures 37 et 38.

Le comportement thermique sous air des copolymères apparaît ainsi proche de celui observé sous atmosphère inerte avec toutefois une perte de masse supplémentaire vers 520°C correspondant à l'émission de CO et CO₂.

Le tableau 26 rassemble les valeurs des différentes pertes de masse observées. On constate aussi que les taux de résidu sont plus faibles que sous atmosphère inerte comme on pouvait s'y attendre.

Tableau 26 : Températures maximales et pourcentages de résidus des copolymères phosphonés sous air

	Polymère 30C	Polymère 31C	Polymère 32C	Polymère 33C	Polymère 34C
Masse initiale	24,8mg	21,7mg	24,3mg	26,7mg	24,5mg
1^{ère} perte de masse	290°C (50,3%)	300°C (42,0%)	303°C (63,7%)	290°C (30,4%)	295°C (37,3%)
2^{nde} perte de masse				322°C (30,0%)	335°C (32,1%)
3^{ème} perte de masse	380°C (46,4%)	385°C (36,5%)	377°C (25,3%)	395°C (25,7%)	385°C (17,2%)
3^{ème} perte de masse		525°C (17,9%)	520°C (7,6%)	501°C (8,0%)	520°C (11,1%)
% de résidus	3,3%	3,6%	3,4%	5,4%	2,4%

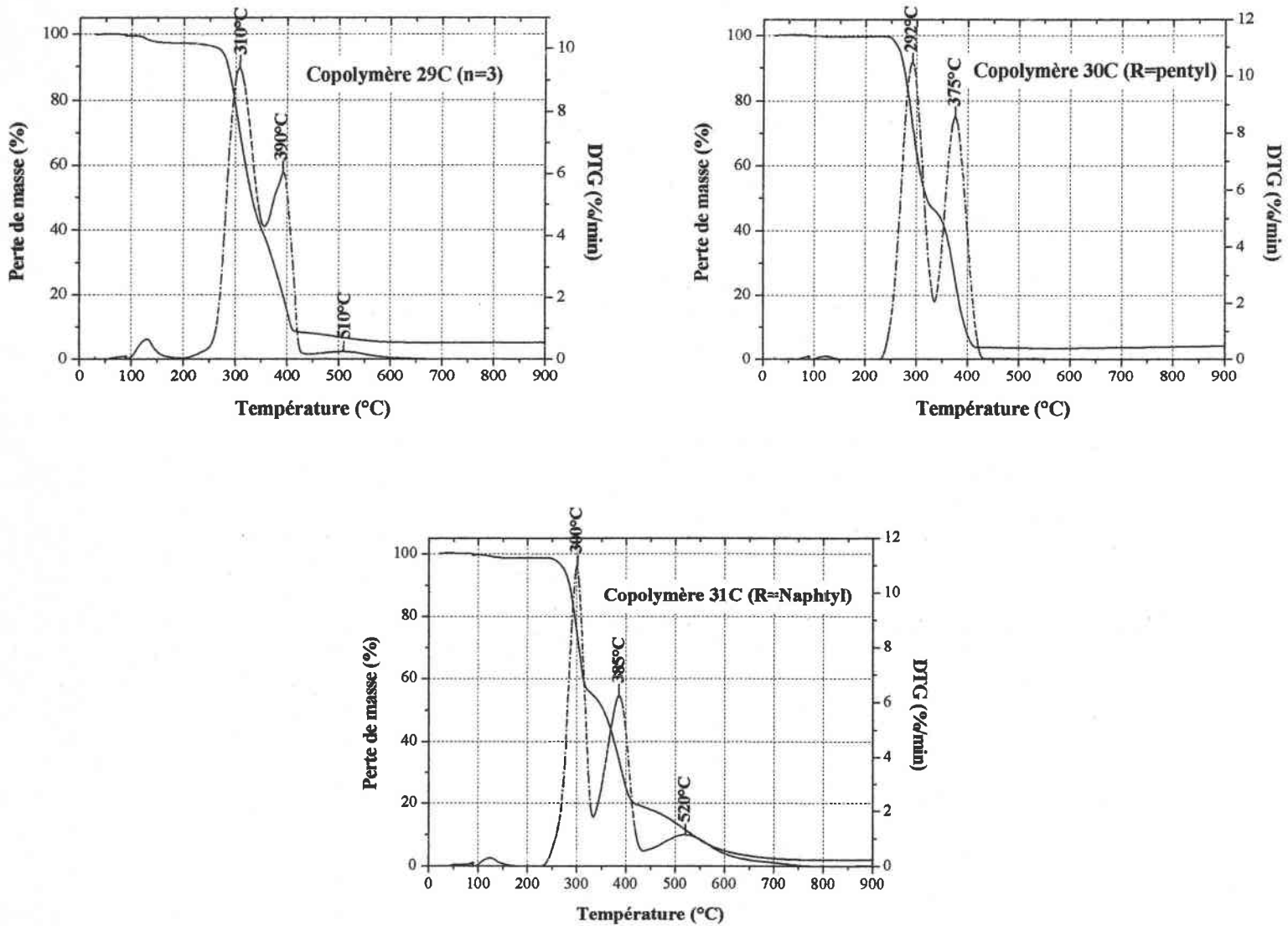


Figure 37 : Courbes TG et DTG des copolymères phosphonés sous air

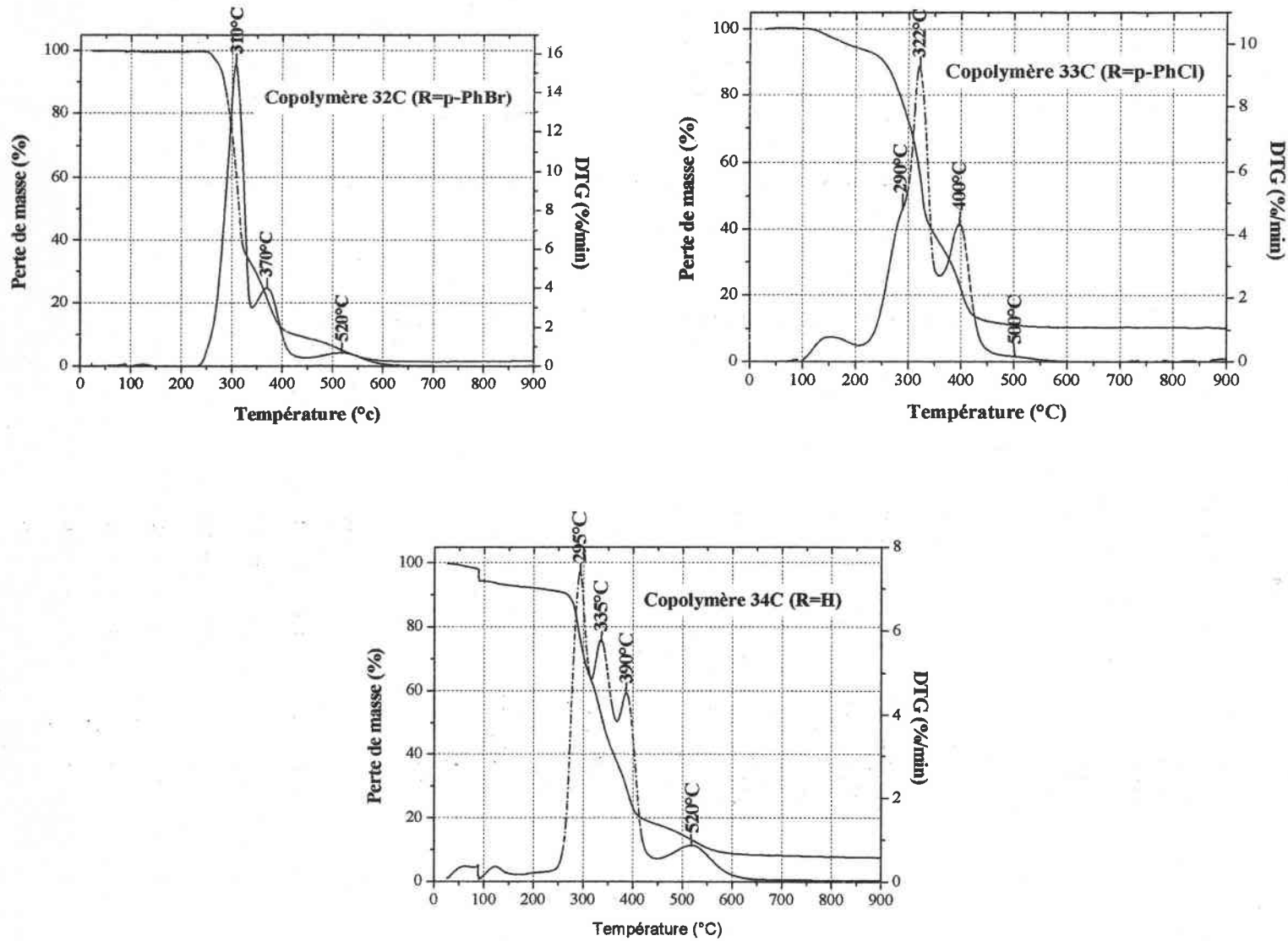


Figure 38 : Courbes TG et DTG des copolymères phosphonés sous air

3. Conclusions

La dégradation thermique des polymères phosphonés apparaît être plus complexe que celle du PMMA. Leur comportement sous air diffère assez peu de leur comportement sous atmosphère inerte, montrant que l'oxygène affecte principalement la formation de résidu.

Les homopolymères se dégradent par leurs chaînes latérales pour donner de l'éthylène, de l'éthanol, du phosphite diéthyle, du phosphate de triéthyle, un aldéhyde correspondant à celui utilisé pour leur synthèse, du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone.

Les copolymères se dégradent essentiellement en deux grandes étapes :

- la première, correspond à la dépolymérisation des parties coMAM du copolymère,
- la seconde, à la dégradation des parties coMAP, par leurs chaînes latérales, comme leurs homologues homopolymères.

III. Les résidus de dégradation thermique

Afin de mieux comprendre les phénomènes ayant lieu durant la dégradation thermique des polymères phosphonés, il était intéressant d'étudier les résidus. Pour cela nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge par réflexion diffuse (DRIFT) et la spectroscopie Raman. Notre étude a été limitée aux copolymères 31C, 32C et 34C qui présentent les IOL les plus importants, et donc, à priori, les meilleures propriétés retardatrices de flamme (voir partie V de ce chapitre).

1. Techniques expérimentales

1.1. Spectrophotométrie infrarouge par réflexion diffuse (DRIFT)

C'est une technique particulièrement utile pour l'analyse d'échantillons en poudre. Elle est basée sur les phénomènes intervenant quand un rayonnement lumineux frappe une surface rugueuse :

- réflexion à la surface dite «spéculaire» (réflexion par un miroir),
- diffusion,
- absorption,
- transmission.

La lumière diffusée est collectée par le dispositif optique représenté dans le schéma 46 et dirigée vers le détecteur du spectrophotomètre pour donner le spectre infrarouge de l'échantillon. Seule la partie diffusée du faisceau a une signification en DRIFT. Il faut donc optimiser la diffusion par rapport à la réflexion afin d'éviter de trop perturber les bandes d'absorption de l'échantillon, perturbations pouvant aller jusqu'à une inversion des bandes. Cette optimisation est réalisée en diluant l'échantillon à analyser dans une matrice non absorbante comme KBr. L'appareillage utilisée est un spectrophotomètre BIORAD FTS-185 équipé de l'accessoire DRIFT.

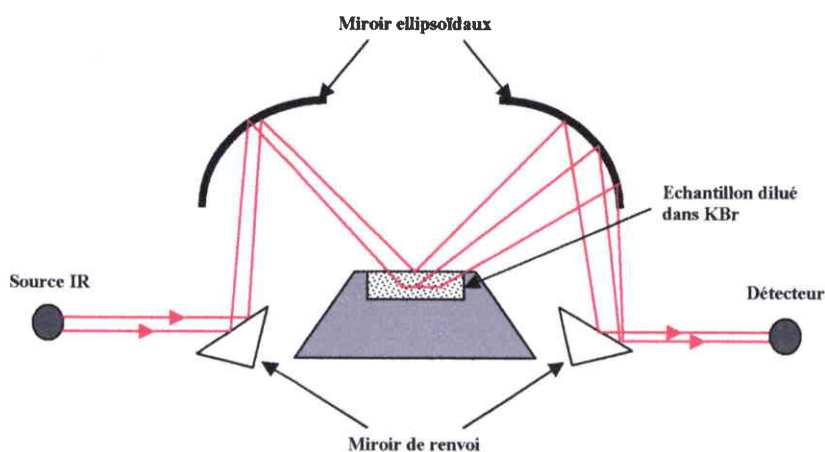


Schéma 46 : Principe de la DRIFT

Les analyses ont été réalisées entre 4000 et 700 cm^{-1} . Pour chaque spectre, 32 balayages ont été effectués avec une résolution de 4 cm^{-1} .

1.2. Spectroscopie micro-Raman

La spectroscopie Raman est une spectroscopie moléculaire basée sur la diffusion inélastique de la lumière. Quand un rayonnement monochromatique frappe un échantillon, une partie de l'énergie lumineuse est utilisée pour créer des ondes vibrationnelles dont les

fréquences sont caractéristiques des liaisons existant dans les molécules constituant l'échantillon. Ainsi, le spectre de la lumière diffusée comprend, outre la fréquence du rayonnement incident (diffusion Rayleigh), l'ensemble des fréquences de vibration des liaisons moléculaires. C'est donc une technique complémentaire de la spectroscopie infrarouge qui, de plus, ne nécessite aucune préparation de l'échantillon.

L'appareillage utilisé est un spectrophotomètre de type micro-Raman : LabRam Jobin-Yvon dont le rayonnement source est un laser He-Ne ($\lambda=632,8$ nm).

Les analyses ont été réalisées entre 5000 et 50 cm^{-1} .

2. Etude des résidus de dégradation thermique des copolymères phosphonés en DRIFT

Les échantillons étudiés sont les résidus obtenus après la combustion des copolymères phosphonés 31C, 32C et 34C dans un four à 650°C sous air.

Ils ont été préalablement dilués à 5% dans 200mg de KBr.

La figure 39 montre les spectres infrarouges obtenus pour ces copolymères.

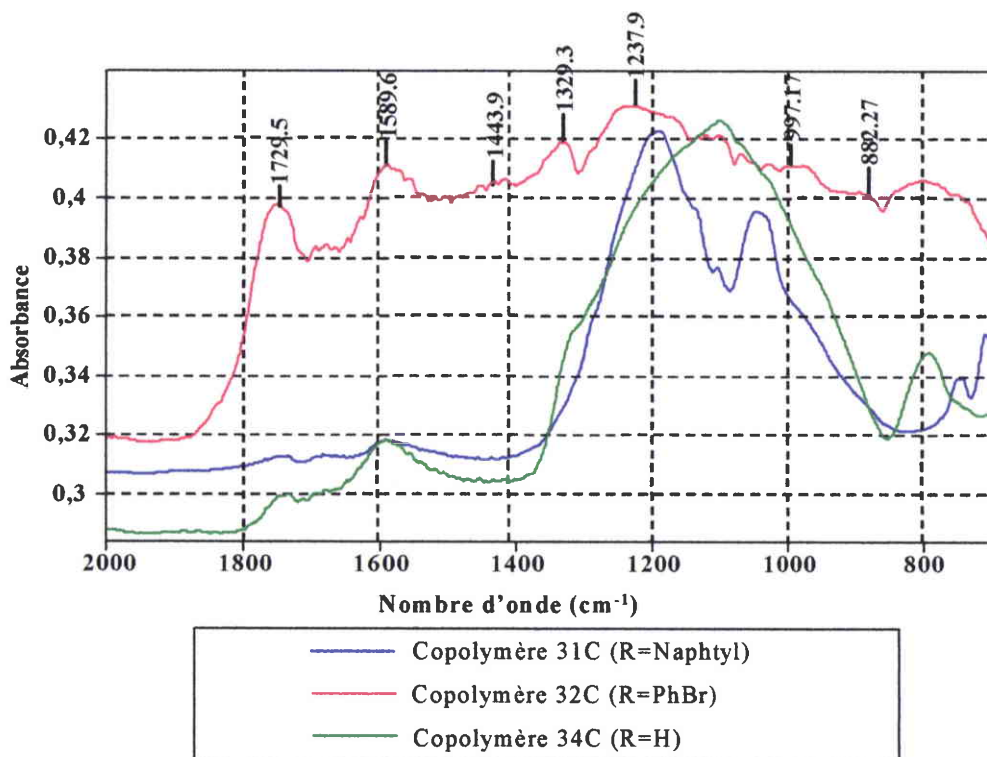


Figure 39 : Spectres infrarouge des copolymères phosphonés 34C (R=H), 32C (R=PhBr), 31C (R=Naphtyl).

Les spectres apparaissent assez mal définis et leur interprétation reste difficile. Néanmoins, pour les trois copolymères, on constate une absorption importante dans le domaine 900-1300 cm^{-1} , résultat probable de la contribution des vibrations suivantes⁸⁵ :

- élongation asymétrique de la liaison P-O dans P-O-P à 950 cm^{-1} ,
- élongation symétrique de PO_3 dans des complexes phosphate-carbone à 1000 cm^{-1} ,
- élongation symétrique de la liaison P-O dans P-O-P à 1090 cm^{-1} ,
- déformation de P-O-C dans les complexes phosphate-carbone (P-O- C_6H_5) entre 1150 et 1300 cm^{-1} .

Le spectre du résidu du copolymère 32C montre également la présence de bandes correspondant à des fonctions carbonyle (bandes à 1600 et 1730 cm^{-1}) et à des fonctions aromatiques (bandes à 880, 1330 et 1440 cm^{-1}) que l'on ne retrouve pas ou très peu dans les résidus des copolymères 31C et 34C. Quoi qu'il en soit, l'absorption significative dans le domaine 900-1300 cm^{-1} prouve la formation d'une structure phosphocarbonée aromatique dans les trois copolymères étudiés.

3. Etude des résidus par spectroscopie micro-Raman

La figure 40 donne les spectres Raman enregistrés pour les résidus des trois copolymères 31C, 32C et 34C. On constate la présence de deux bandes à 1326 et 1593 cm^{-1} . Des résultats similaires ont été obtenus très récemment par Zhu et Shi^[37] dans le cas de la dégradation thermique d'un copolymère MAM/Méthacrylate de 3-diéthylphosphonoxy-2-hydroxypropyle.

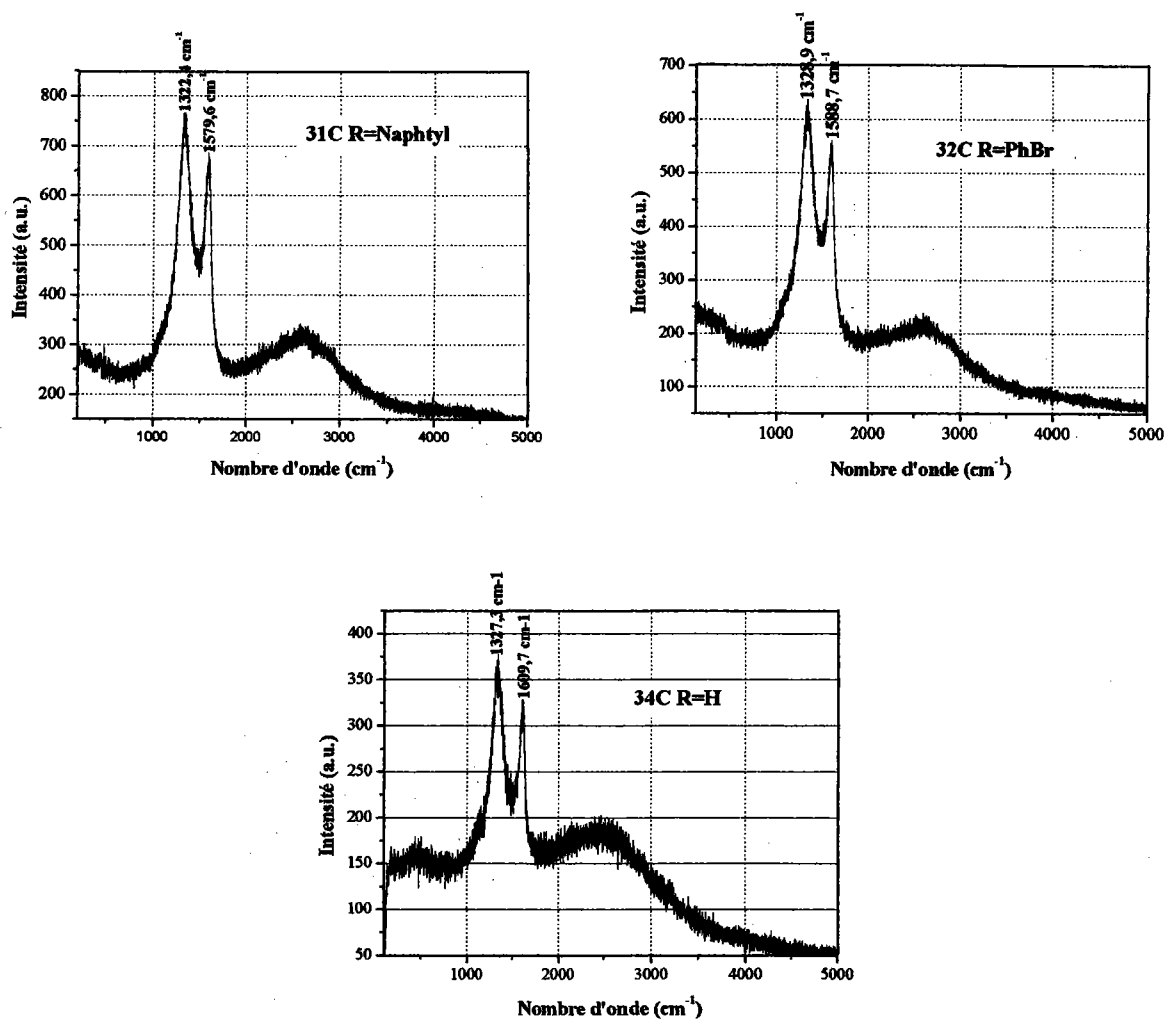


Figure 40 : Spectres obtenus en microscopie RAMAN pour les résidus des copolymères 31C, 32C et 34C

D'après ces auteurs, la bande Raman à 1326 cm⁻¹ représenterait la vibration de déformation du cycle benzénique ou de clusters aromatiques^[86-87] tandis que la bande à 1593 cm⁻¹ correspondrait soit à la vibration de déformation de C=C (sp²) observée vers 1620 cm⁻¹ dans les chaînes carbonées conjuguées, soit à un décalage des modes 2E_{2g} des vibrations de C-C du graphite, décalage du aux vibrations de déformation de C=C (sp²) des noyaux ou clusters aromatiques^[88].

On peut néanmoins conclure que des structures aromatiques polynucléaires de type graphite sont présentes dans les résidus étudiés.

IV. Mécanisme de dégradation thermique des polymères phosphonés.

A partir des résultats obtenus en ATG-IR, Py-GC-MS, DRIFT et RAMAN, nous avons pu définir un mécanisme de dégradation thermique des polymères phosphonés^[89]. Il semblerait que les polymères phosphonés se dégradent le long de la chaîne latérale. Le mécanisme peut être ionique ou radicalaire. Lors de la première étape de dégradation à 300°C pour les homopolymères et de la seconde à 400°C pour les copolymères, l'éthylène est détecté. Sa formation peut s'expliquer par un réarrangement de type Mc Lafferty^[33-35] (schéma 47) :

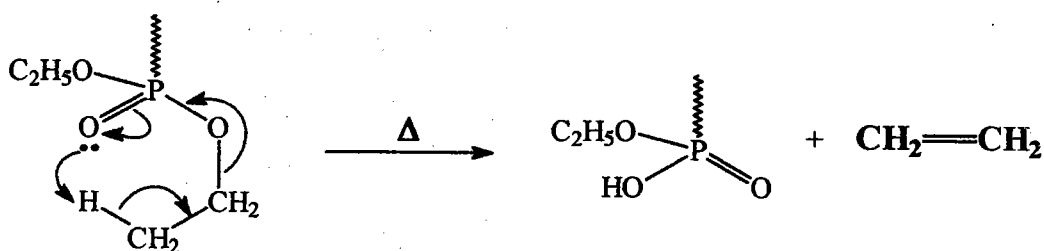


Schéma 47 : Formation d'éthylène par réarrangement de Mc Lafferty

L'éthanol est également détecté et sa formation peut s'expliquer par l'établissement de ponts intra ou intermoléculaires anhydrides entre deux fonctions phosphorées. Cette réaction utilise la molécule phosphorée comportant une fonction hydroxylée formée lors de la libération de l'éthylène (schéma 48) :

Enfin, la formation de phosphate de triéthyle coïncide avec celle de l'éthanol et peut s'expliquer par une réaction en phase gazeuse entre deux radicaux phosphite de diéthyle et un radical éthoxy, conduisant à la formation du phosphate de triéthyle et au phosphite de diéthyle (schéma 51) :

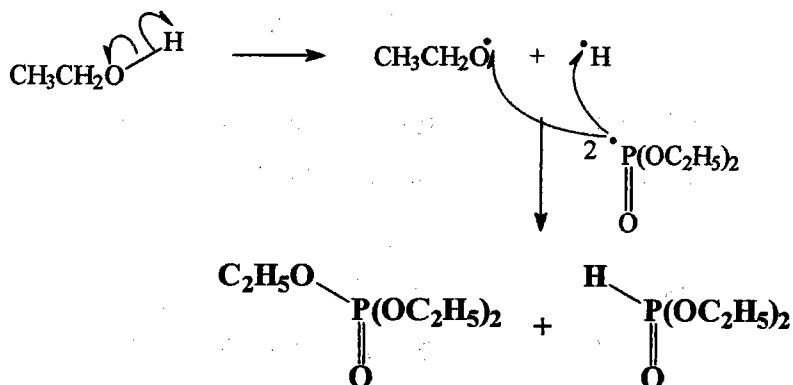


Schéma 50 : Formation du phosphate de triéthyle

A la fin de la dégradation thermique, le résidu est composé d'une chaîne polymérique constituée de doubles liaisons, qui par chauffage s'aromatise pour donner un résidu carboné. Cette matière carbonée peut contenir des molécules phosphorées et carbonylées, pouvant s'expliquer par une dégradation non complète de toutes les chaînes latérales ou par le piégeage des gaz émis par le résidu carboné.

Les copolymères ont un premier stade de dégradation thermique correspondant à la dépolymérisation des parties PMMA contenues dans la chaîne polymérique et un second où le mécanisme est le même que celui décrit pour les homopolymères.

V. Comportement au feu

1. Les techniques expérimentales

1.1. Mesure de l'indice d'oxygène limite (IOL)

Ce test a été inventé en 1966 par Fenimore et Martin et sert à illustrer l'inflammabilité relative des matériaux.^[90] Normalisé en France (NF T 51-071) et aux Etats Unis (ASTM D 2863), l'IOL constitue de nos jours une norme internationale (ISO 4589). L'IOL est le taux d'oxygène limite dans un mélange oxygène-azote au delà duquel la combustion, après amorçage, se propage. Le taux d'oxygène dans l'air étant de 21%, les matériaux ayant un IOL inférieur à 21 seront classés "combustibles" alors que les matériaux ayant un IOL supérieur à 21 seront classés "auto-extinguibles", car leur combustion ne peut se propager sans apport externe d'énergie.

L'IOL est la concentration minimale d'oxygène dans un mélange d'oxygène-azote qui permet d'entretenir la combustion avec flamme d'un matériau dans des conditions d'essai spécifiées :

$$IOL = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]} * 100$$

1.1.1. Principe et appareillage

Le principe consiste à déterminer la concentration d'oxygène, dans un mélange oxygène-azote, permettant de maintenir la combustion d'un matériau pendant une durée donnée (3 minutes) ou une longueur donnée (5cm).

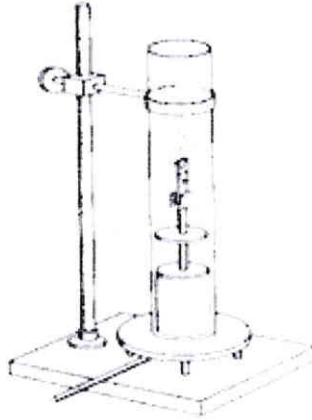


Figure 41 : Appareil de mesure de l'IOL

L'échantillon (éprouvette de 70 à 150 mm de longueur, 6,5 mm de largeur et 3 mm d'épaisseur) est placé verticalement au centre d'une cheminée en verre de 75mm de diamètre et 450 mm de hauteur. Le mélange de gaz est effectué en amont de cette cheminée et est homogénéisé par passage à travers un lit de billes de verre disposées à sa base. Après une purge de la colonne pendant 30 secondes, la partie de l'éprouvette est enflammée à l'aide d'un chalumeau. La teneur du mélange gazeux en oxygène correspond à l'indice limite du matériau lorsque la combustion se maintient pendant 3 minutes ou se propage sur une longueur de 50 mm (figure 41).

La concentration en oxygène est mesurée à l'aide d'un débitmètre CALIBRAGE DGM (débitmètre en masse BROOKS 5850 TR à température ambiante, pression d'entrée : 2 bar et pression de sortie : atmosphérique).

1.1.2. Avantages et inconvénients

Cette technique a pour avantage d'exprimer de façon quantitative le comportement d'un matériau du point de vue de sa combustibilité. Il devient alors possible de comparer, de classer entre eux des produits différents et d'établir une échelle d'inflammabilité relative, mais en aucun cas les concentrations d'oxygène obtenues ne pourront être considérées comme absolues.

D'autre part, l'IOL est un test industriel et nécessite des quantités importantes de matière. Il est donc peu adapté aux possibilités d'un laboratoire de synthèse. C'est pourquoi nous avons fait appel à la notion d'IOL modifié.

L'IOL modifié utilise l'appareil standard de mesure de l'IOL avec un porte échantillon réalisé en aluminium sur lequel le polymère à analyser est placé à sa surface sous forme de pastilles de 200 mg légèrement superposées (figure 42).

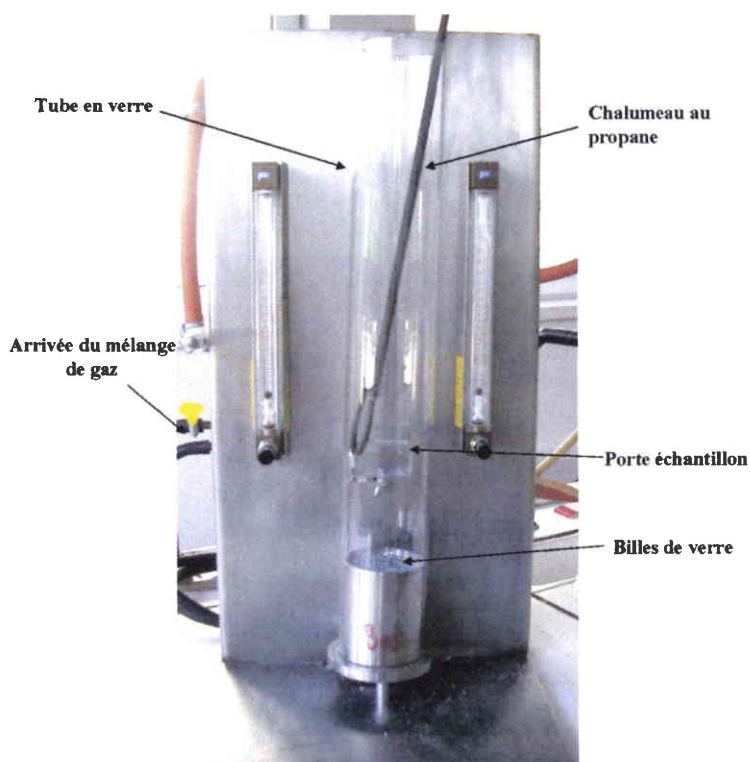


Figure 42 : Image de l'appareil IOL modifié

Pour étalonner cet appareil, nous nous sommes servis de valeurs existantes dans la littérature pour certains polymères, selon Van Krevelen^[91-92]. Les valeurs obtenues sont répertoriées dans le tableau 27.

Tableau 27 : IOL de polymères pour l'étalonnage de l'appareil

Polymère	IOL	IOL Van Krevelen
PMMA	18	17
Polystyrène	19	18,5
Polyvinylalcool	21,5	22
PVC	40,5	42
Polysulfone	30,5	30
Nylon	23	23

Au vue de la courbe d'étalonnage (figure 41), les valeurs des IOL sont précises à $\pm 0,1$ et données avec un pas de 0,5.

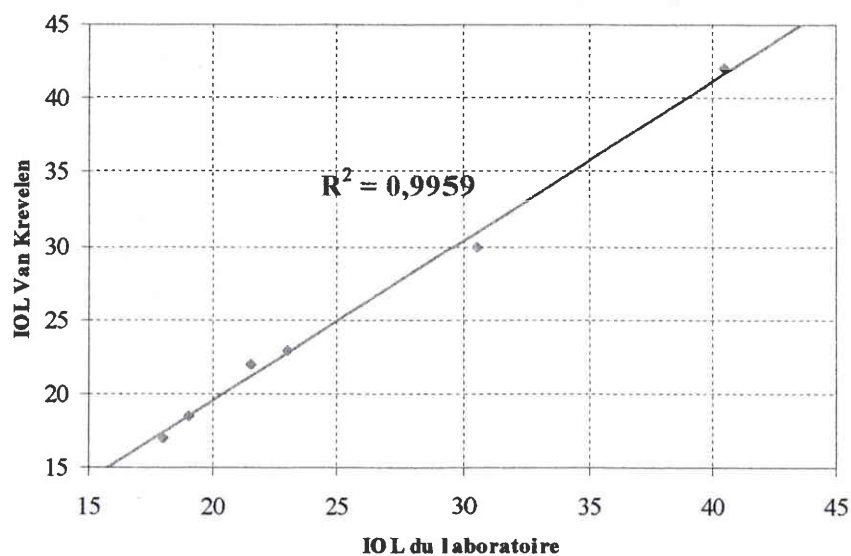


Figure 43 : Courbe d'étalonnage de l'appareil IOL

1.2. Le cône calorimètre

Parmi les tests de comportement au feu, un des mieux établis à l'heure actuelle est celui du cône calorimètre conçu au début des années 1980 par V. Babraukas^[93].

Les expériences de cône calorimètre reposent sur le principe de la mesure de la diminution de la concentration en oxygène dans les gaz de combustion d'un échantillon soumis à un flux thermique donné (en général de 10 à 100 kW.m⁻²).

La figure 42 illustre le schéma de l'appareillage. L'échantillon (100*100*4 mm) est placé sur le support d'une balance permettant de suivre l'évolution de la masse durant l'expérience. Un radiateur électrique de forme tronc conique permet d'irradier l'échantillon de façon uniforme. La combustion est amorcée par une étincelle électrique. Les gaz émis traversent le cône chauffant et sont collectés par une hotte, puis aspirés dans un conduit dans lequel sont mesurés le débit gazeux, la concentration en oxygène ainsi que celle en CO et CO₂ et la densité des fumées.

A partir de la mesure du débit gazeux et de la concentration en oxygène, on calcule la quantité de chaleur dégagée par unité de temps et de surface : RHR (Rate of Heat Release) exprimé en kW.m⁻². Ce calcul est basé sur l'observation que la plupart des matériaux organiques dégagent en brûlant une quantité de chaleur pratiquement proportionnelle à la quantité d'oxygène consommé. Le coefficient de proportionnalité est constant d'un matériau à l'autre et égal à 13,1 kJ.g⁻¹ d'oxygène consommé^[94].

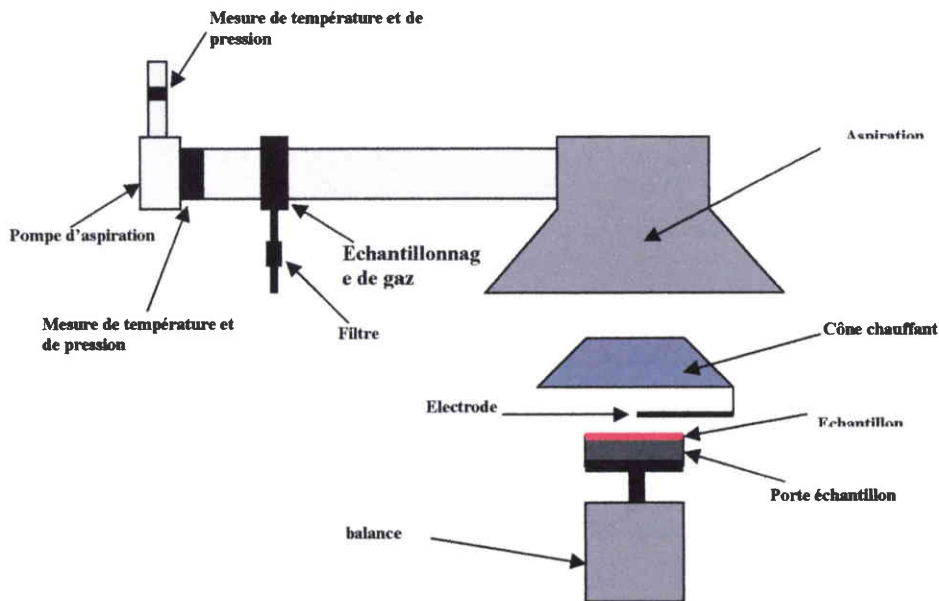


Figure 44 : Schéma du cône calorimètre

2. Comportement au feu des polymères phosphorés

2.1. L'indice d'oxygène limite

Ayant peu de matière pour effectuer nos test IOL, nous avons utilisé la mesure d'IOL modifié décrite au paragraphe 2.2.2..

Ce test étant la première évaluation des propriétés ignifugeantes d'un matériau, nous avons donc mesuré l'IOL de nos polymères phosphorés. Les indices d'oxygène limite et le pourcentage de résidu ainsi que le taux de phosphore contenu dans le polymère sont répertoriés dans le tableau 28.

Tableau 28 : Indices d'oxygène limite des polymères phosphorés

*** mesurés à partir des courbes ATG**

Noms	IOL	Taux de Phosphore	%Résidu* Sous Air
PMMA			
PMMA 350.000	18	0	2,14
PMMA 996.000	18	0	2,83
HOMOPOLYMERES			
31H (R=Naphtyl)	25	8,56	6,30
32H (R=p-Phényl-Br)	30,5	7,93	7,60
34H (R=H)	32,5	13,24	4,33
COPOLYMERES			
8C (Phosphate n=3)	20,5	2,42	3,61
30C (R=pentyl)	23	2,55	3,34
31C (R=Naphtyl)	26	2,87	3,62
32C (R=p-Phényl-Br)	27,5	2,92	3,36
33C (R=p-Phényl-Cl)	24,5	2,62	5,43
34C (R=H)	26	2,51	2,38
27C (HEMA n=1)	22	-	2,55
29C (HEMA n=3)	22	-	3,36

Nous pouvons observer que les IOL de nos polymères sont plus élevés que celui du PMMA. Et étant supérieur à 21%. Ces matériaux peuvent être considérés comme auto-extinguibles.

Les homopolymères ont généralement un IOL plus élevé que les copolymères correspondants étant donné qu'ils contiennent plus de phosphore. D'autre part, on observe bien un phénomène de synergie phosphore/halogène quand on compare les valeurs d'IOL des copolymères halogénés (32C et 33C) et non-halogénés.

La figure 45 représente l'évolution des IOL en fonction du taux de résidu déterminé à partir des analyses thermogravimétriques. Contrairement à ce que l'on aurait pu attendre, il n'existe aucune corrélation entre IOL et taux de résidu, phénomène déjà observé par Ebdon et coll.^[31]. Il peut être interprété en considérant qu'il y a compétition entre inflammabilité et quantité de gaz émis.

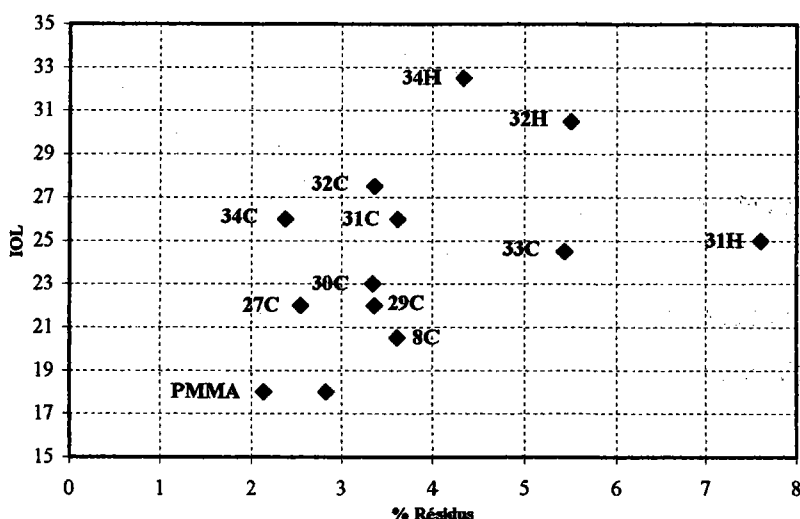


Figure 45 : IOL en fonction du pourcentage de résidus sous air

De plus, nous pouvons constater que la présence de groupements aromatiques dans la molécule (31H et 31C, 32H et 32C, 33C) augmente fortement le pourcentage de résidus sous air, ceci est également remarquable pour les copolymères synthétisés avec l'HEMA (27C et 29C).

La longueur de la chaîne du groupement phosphoré latéral ne semble pas jouer car pour le polymère 27C (n=1) et 29C (n=3) qui présentent le même IOL, la longueur de chaîne du groupement phosphoré latéral est différente.

Plusieurs copolymères ont des IOL très élevés (>25), très intéressants au point de vue ignifugation. Nous avons donc sélectionné les copolymères correspondants, c'est à dire : 31C, 32C et 34C pour les études ultérieures au cône calorimètre.

2.2. Etude au cône calorimètre

Les échantillons ont été préparés par compression (sous une presse dont les plaques ont été chauffées à 200°C), avec 40 g de poudre de polymère préalablement ramolli dans un four à 200°C sous vide. Nous avons ainsi obtenu des feuilles de polymères (~1 mm *100 mm *100 mm), utilisées par 4 afin d'obtenir des échantillons de dimensions standards (4 mm *100 mm *100mm) avec une masse d'environ 40g. Pour nous assurer que l'utilisation de feuilles plutôt qu'une plaque n'entraînait pas de variations, nous avons comparé un échantillon de PMMA préparé de cette manière avec un échantillon de PMMA moulé (100*100*4 mm).

2.2.1. Le PMMA en feuilles

Les résultats obtenus durant la combustion du PMMA sont fournis en figure 46. Ils ont été obtenus avec une irradiation de 30 kW.m⁻².

Nous pouvons constater que l'utilisation de feuilles influe très peu sur la combustion du PMMA. Le tableau 29 répertorie les valeurs caractéristiques des expériences de combustion.

Tableau 29 : Valeur obtenues par le cône calorimètre durant la combustion du PMMA

Noms	Maximum de RHR (kW/m ²)	Temps d'ignition (s)	Durée de combustion (s)	THR MJ/m ²	Résidu (%)	CO ₂ produit (g/s)	CO produit (g/s)	CO/CO ₂
PMMA Plaque	447,4	52	322	114,7	6,22	0,34	1,04.10 ⁻³	3,07.10 ⁻³
PMMA Films	429,3	38	330	110,9	7,90	0,33	9,93.10 ⁻⁴	3,01.10 ⁻³

D'après le tableau 29, nous pouvons constater que les différentes grandeurs caractéristiques de la combustion du PMMA varient très peu, sauf pour le temps d'ignition et la masse de résidu, ceci étant probablement dû à la masse de départ qui était légèrement différente.

La différence de morphologie des échantillons n'influe donc pas ou très peu sur les résultats obtenus au cône calorimètre.

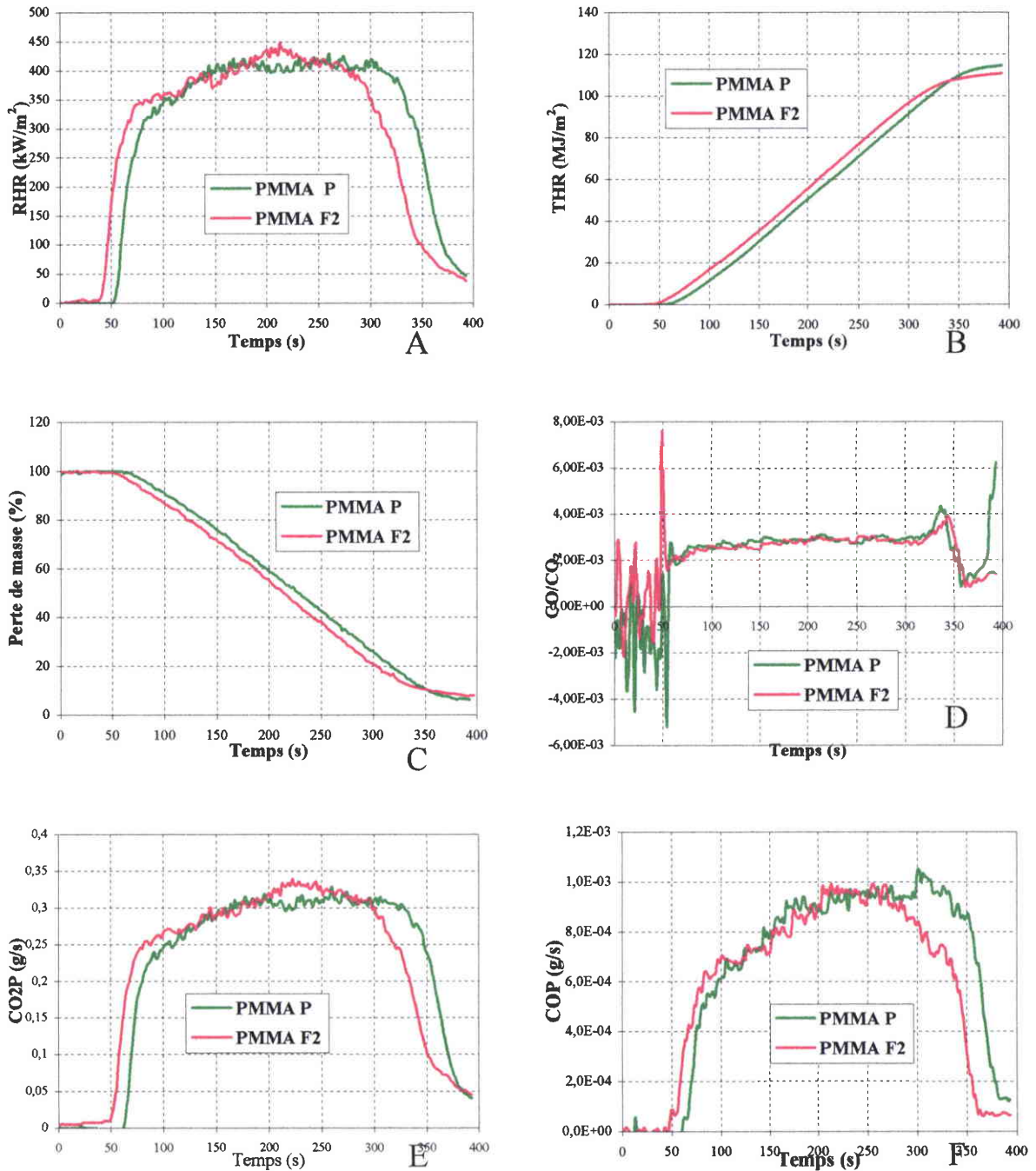


Figure 46 : Comparaison du PMMA moulé et du PMMA en feuilles A- RHR : quantité instantanée de chaleur dégagée, B- THR : quantité totale de chaleur dégagée, C- Perte de masse en %, D- rapport COP/CO₂P produits, E- CO₂ produit durant la combustion, F- CO produit durant la combustion.

2.2.2. Les copolymères phosphonés

Nos échantillons ont été préparés par superposition de feuilles afin d'obtenir une épaisseur d'environ 4 mm mais également une masse approchant ou égale à 40 g.

Pour s'assurer de la reproductibilité des mesures nous avons procédé à plusieurs tests en cône calorimètre pour chaque échantillon. Les résultats obtenus pour nos polymères sont comparés au PMMA et répertoriés dans la figure 47 et dans le tableau 30.

Tableau 30 : Valeurs obtenues par le cône calorimètre durant la combustion du PMMA et de nos polymères phosphonés

Noms	Maximum de RHR (kW/m ²)	Temps d'ignition (s)	Durée de combustion (s)	THR MJ/m ²	résidu (%)
PMMA	429,3	38	330	110,9	7,90
31C (R=Naphtyl)	282,2	16	334	51,9	6,74
32C (R=PhBr)	252,7	28	283	45,1	6,79
34C (R=H)	353,7	14	282	72,0	5,89
Noms	CO ₂ produit (g/s)	CO produit (g/s)	CO/CO ₂	Maximum De RSR (s ⁻¹)	TSR
PMMA	0,33	9,93.10 ⁻⁴	3,01.10 ⁻³	2,4	564
31C (R=Naphtyl)	0,19	3,50.10 ⁻²	0,18	14,6	2589
32C (R=PhBr)	0,17	3,26.10 ⁻²	0,19	18,2	2982
34C (R=H)	0,26	1,97.10 ⁻²	7,04.10 ⁻²	9,3	1734

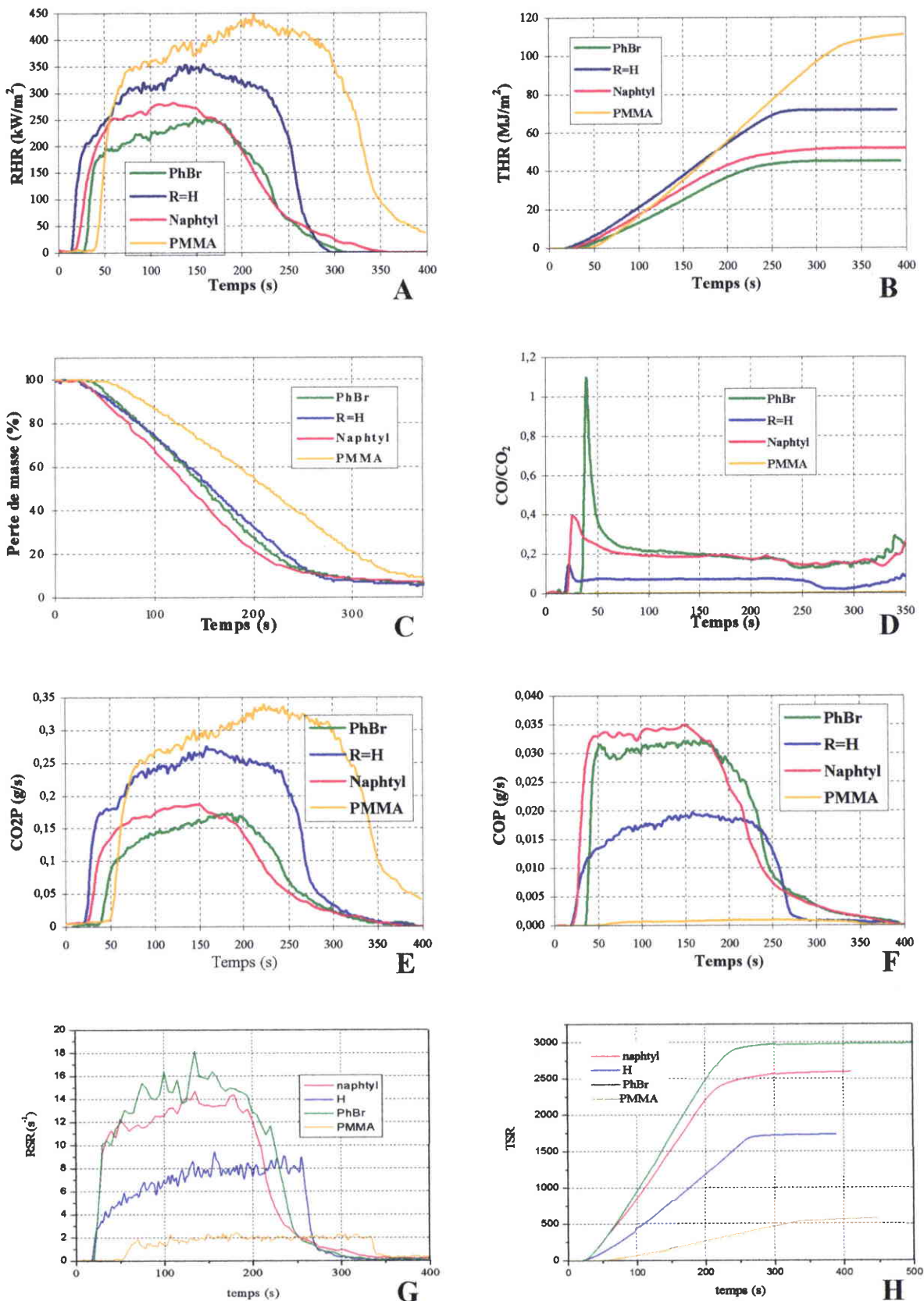


Figure 47 : Comparaison du PMMA en feuilles avec nos polymères phosphonés en films A- RHR : quantité instantanée de chaleur dégagée, B- THR : quantité totale de chaleur dégagée, C- Perte de masse en %, D- rapport CO/CO₂ produits, E- CO₂ produit durant la combustion, F- CO produit durant la combustion, G- Taux de fumées dégagées, H- Quantité totale de fumées dégagées.

Les résultats obtenus montrent une importante diminution du pic de RHR (de 18 à 40% par rapport au PMMA). Pour la quantité totale de chaleur dégagée (THR), les résultats sont encore plus nets : 35% pour le 34C, 53% pour le 31C et 60% pour le 32C. Par contre, il est difficile de tirer des conclusions sur le temps d'ignition dans la mesure où les échantillons de copolymères avaient des masses de 35 g au lieu de 45 g pour le PMMA. On note une diminution du taux de CO₂ émis, mais corrélativement une augmentation importante du taux de CO. La figure 47-F montre que ce sont les copolymères contenant des noyaux aromatiques qui produisent le plus de CO. Le rapport CO/CO₂ est plus élevé que pour le PMMA ce qui indique une combustion incomplète.

Par ailleurs, nos résultats indiquent une production plus importante de fumées pour les copolymères que pour le PMMA non modifié (figure 47-G). Là encore, ce sont les copolymères comportant des noyaux aromatiques qui produisent le plus de fumées : environ 6 fois plus pour le copolymère 32C, 5 fois plus pour le 31C et 3 fois plus pour le 34C que pour le PMMA (figure 47-H).

Le comportement observé au cône calorimètre pour nos 3 copolymères est comparable à celui décrit par Price et coll.^[30] pour la série de copolymères qu'ils ont étudiés dans des conditions similaires de flux (35 kW.m⁻²) :

- MAM/Méthacrylate de diéthylphosphonométhyle,
- MAM/Acrylate de diéthylphosphonométhyle,
- MAM/Méthacrylate de diéthylphosphonoxyéthyle,
- MAM/Acrylate de diéthylphosphonoxyéthyle.

En comparant le comportement de ces copolymères et des système PMMA + additifs retardateurs phosphorés, Price et coll. ont montré que la vitesse de dégradation était réduite de manière significative pour les copolymères. Ceci indique clairement que la copolymérisation affecte la phase condensée lors de la dégradation du PMMA alors que les additifs n'ont pas d'influence au niveau de la phase condensée.

Ces conclusions peuvent tout à fait être partagées par nos propres résultats dans la mesure où les polymères phosphorés ont un taux de résidu beaucoup plus élevé que pour le PMMA et que le mécanisme de dégradation que nous proposons permet d'envisager la formation de ce résidu (schéma 50).

3. Caractérisation des résidus obtenus au cône calorimètre

3.1. Etude morphologique

Elle a été réalisée par microscopie électronique à balayage (JEOL 35 CF). La figure 48 donne des exemples de la morphologie observée pour les résidus des trois copolymères testés au cône calorimètre.

Ils ont un aspect assez "mousseux" et la couche carbonée qui apparaît durant la combustion semble donc plutôt perméable aux gaz et relativement peu efficace comme couche protectrice.

L'analyse chimique élémentaire des résidus par microsonde électronique montre qualitativement qu'ils sont très riches en phosphore, carbone et oxygène.

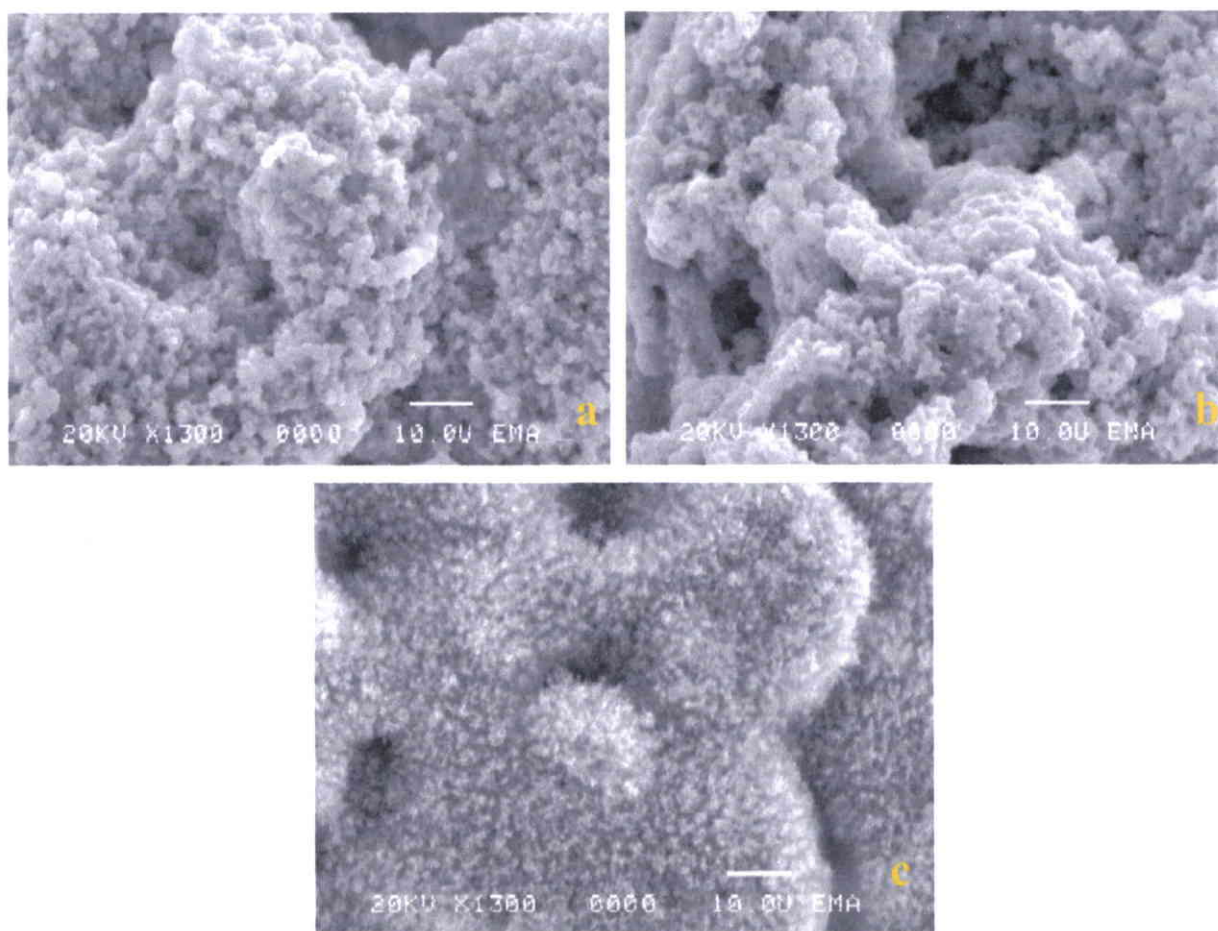


Figure 48 : Photos des résidus des copolymères phosphonés après leur combustion en cône calorimétrique
a- 34C R=H, b- 32C R=PhBr, c- 31C R=Naphtyl

3.2. Etude par spectroscopie infrarouge (DRIFT)

Les spectres infrarouge des résidus sont donnés dans la figure 49 comparés aux spectres des résidus obtenus par dégradation sous air dans un four à 650°C (voir partie III). Ils ont été obtenus après dilution à 5% dans 200mg de KBr.

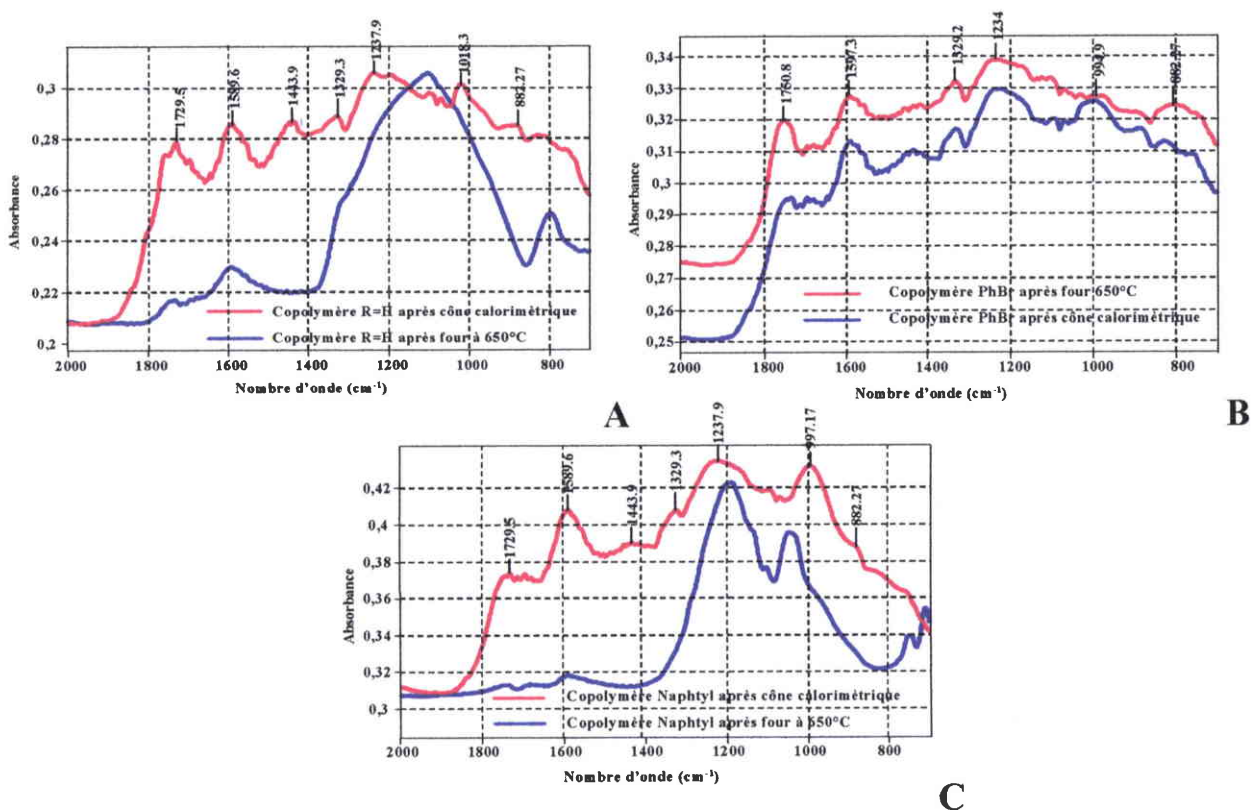


Figure 49 : Spectres infrarouge des copolymères phosphonés. A- 34C (R=H), B- 32C (R=PhBr), C- 31C (R=Naphtyl).

Les spectres des trois résidus du cône calorimètre apparaissent assez similaires et montrent bien l'existence de structures phosphocarbonées (domaine 900-1300 cm⁻¹) et la présence de noyaux aromatiques (bandes à 1440, 1330 et 880 cm⁻¹) et de fonctions carbonyles (1730, 1600 cm⁻¹) corroborant la combustion incomplète du matériau.

On note la similitude des spectres des résidus du copolymère 32C (figure 49-B) alors qu'il y a une différence notable dans les spectres des résidus obtenus au cône calorimètre et dans le four à 650°C pour les copolymères 34C (figure 49-A) et 31C (figure 49-C). Cette différence ne peut pas être actuellement expliquée.

3.3. Etude par spectroscopie micro-Raman

La figure 50 rassemble les spectres RAMAN des résidus obtenus après le cône calorimètre. Les bandes situées à 1337 cm^{-1} et 1588 cm^{-1} sont similaires à celle observées pour les résidus obtenus après dégradation des polymères dans un four à 650°C .

Les spectres comparables à ceux obtenus pour les résidus obtenus par dégradation dans un four à 650°C confirment l'existence d'une structure phosphocarbonée aromatique.

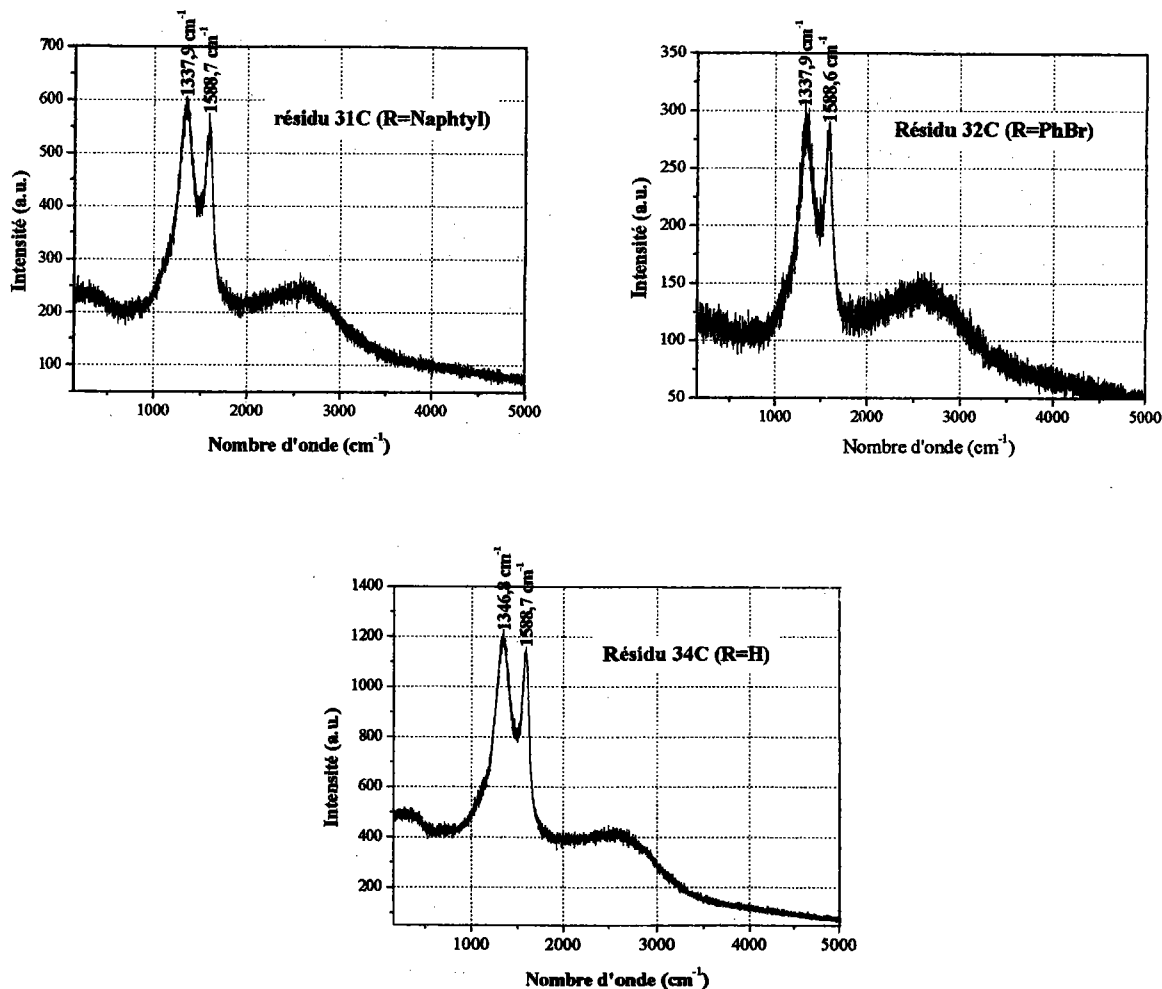


Figure 50 : Spectres obtenus en spectroscopie RAMAN pour les résidus des copolymères 31C, 32C et 34C.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail a été de synthétiser et de polymériser des monomères de type méthacrylate de méthyle comportant des groupements phosphorés, en vue d'obtenir des macromolécules présentant des propriétés retardatrices de flamme.

Tout d'abord, nous avons rappelé les différentes étapes ayant lieu lors de la polymérisation du PMMA et les principes des méthodes utilisées afin d'ignifuger les matériaux polymères et plus particulièrement le PMMA. Ceci a permis d'approcher les divers mécanismes prenant place lors de leur combustion et ainsi, de mieux comprendre l'action et l'utilisation des composés ignifugeants.

Dans un second temps, la synthèse de différents dérivés halogénés, phosphorés et/ou méthacrylique a été entreprise afin de préparer une quinzaine de monomères méthacrylates phosphatés et phosphonés. Certains ont d'ailleurs été fonctionnalisés par des groupement chloro- ou bromo- en vue de vérifier une synergie possible phosphore/halogène au niveau de l'ignifugation. La polymérisation a été effectuée et les homopolymères et les copolymères (MAM/MAP) correspondants ont été obtenus avec de bons rendements. L'ensemble des dérivés et des macromolécules synthétisés ont été caractérisés par les techniques analytiques usuelles : RMN, IRFT, GC/MS, CPG, AED... Nous avons montré que ces polymères ont une température de transition vitreuse très proche de celle du PMMA (110°C-130°C), que leur tacticité et leur indice de polydispersité sont en accord avec les caractéristiques d'une polymérisation radicalaire. Leurs masses molaires, très voisines, permettent d'écarter l'influence de la longueur de chaîne sur le pouvoir ignifugeant des macromolécules. Par ailleurs, nous avons vérifié que le pourcentage de phosphore contenu dans les copolymères était égal à celui fixé au début de la polymérisation. Enfin, nous avons montré que la répartition des motifs phosphorés au sein des copolymères était homogène.

La dégradation thermique étant le premier stade de la combustion, nous avons étudié le comportement thermique des polymères synthétisés par ATG afin de définir un mécanisme de dégradation et plus particulièrement, des macromolécules comportant une fonction phosphonée. Les cinétiques de dégradation thermique ont également été étudiées. Un modèle, basé sur l'existence de plusieurs étapes indépendantes a été établi. Sa validité a été testée sur le PMMA et il a permis d'obtenir l'énergie d'activation et l'ordre de chacune des étapes se manifestant. Les produits de dégradation ont, quant à eux, été identifiés par spectroscopie infrarouge et Py-GC-MS. Cette étude a ainsi permis de proposer un mécanisme réactionnel probable.

Nous avons ainsi montré que les polymères comportant une fonction phosphorée présentent un comportement thermique beaucoup plus complexe que celui du PMMA. En effet, les homopolymères commencent à se dégrader à une température plus élevée d'environ 130°C et leur dégradation comporte trois ou quatre étapes. Contrairement au PMMA, ils ne se dépolymérisent pas, mais se dégradent par les chaînes latérales, en libérant les gaz suivants : éthylène, éthanol, phosphite de diéthyle, phosphate de triéthyle, l'aldéhyde correspondant à celui utilisé lors de la synthèse du monomère, monoxyde de carbone et dioxyde de carbone.

Les copolymères, quant à eux, présentent un comportement thermique légèrement différent de leurs homologues homopolymères et se décomposent en deux ou trois étapes. La première correspond à la dépolymérisation des parties MAM contenues dans la macromolécule et la seconde à la dégradation de leurs parties MAP, d'une façon similaire à leurs homologues homopolymères. Il apparaît également que leur dégradation est sensiblement identique sous air et sous argon, avec cependant une étape supplémentaire à environ 550°C, correspondant à la combustion du résidu carboné formé, ainsi que la quantité de fumées.

Nous avons également étudié la réaction à l'inflammation des polymères synthétisés par mesure de leur indice d'oxygène limite (IOL) qui est toujours supérieur à celui du PMMA. Des tests au cône calorimètre ont été réalisés sur les trois copolymères présentant le meilleur IOL. Ils ont montré que la présence de groupes phosphorés diminue notamment la quantité de chaleur dégagée lors de la combustion. La présence de groupements aromatiques

dans le polymère favorise ce phénomène mais augmente la quantité de monoxyde de carbone formé.

En conclusion, La stratégie qui consiste à synthétiser un monomère méthacrylate phosphoré puis à le copolymériser avec le MAM, conduit à l'obtention d'un polymère présentant des propriétés retardatrices de flamme intéressantes. Si cette voie est prometteuse, elle nécessite encore différents travaux afin de répondre aux principales applications du PMMA. Nous pouvons citer pour exemple :

- recherche d'additifs afin de réduire l'émission de monoxyde de carbone,
- recherche de synergies avec des nanocharges minérales et/ou des additifs azotés afin d'améliorer encore les propriétés retardatrices de flamme,
- étude des propriétés mécaniques et optiques des matériaux obtenus afin de contrôler leur compatibilité avec les applications auxquelles ils sont destinés.

Une autre perspective est la copolymérisation de ces monomères méthacrylates phosphorés avec des monomères autres que le MAM.

PARTIE EXPERIMENTALE

I. SYNTHESES DES MONOMERES METHACRYLIQUES PHOSPHATES.....	143
1. Synthèse du chlorophosphate de diéthyle (1)	143
2. Synthèse du (3 ou 2)-Bromo-(2 ou 3)-hydroxypropylphosphonate de diéthyle (3a-3b)	144
2.1. Synthèse de phosphate d'allyle et de diéthyle (2)	144
2.2. Synthèse du phosphate de (3 ou 2)-Bromo-(2 ou 3)-hydroxypropyle et de diéthyle (3a et 3b)	145
3. Synthèse de méthacrylates (4-5-6-7a-7b)	146
3.1. Synthèse du méthacrylate 2-bromo-3-diéthylphosphonoxypropyle et du méthacrylate 2-bromométhyl-2-diéthylphosphonoxyéthyle (7a-7b)	147
3.2. Synthèse de méthacrylate de 2,3-époxypropyle (4).....	148
3.3. Synthèses des méthacrylates ω -hydroxyalkyle (5-6)	148
4. Synthèse avec le chlorophosphate (8-9-10a-10b)	150
4.1. Synthèse des méthacrylates ω -diéthylphosphonoxyalkyle (8-9).....	150
4.2. Synthèse du méthacrylate de 2-chloro-3-diéthylphosphonoxypropyle et du méthacrylate de 2-chlorométhyl-2-propyle phosphonoxyéthyle (10a-10b)	151
II. SYNTHESES DES MONOMERE COMPORTANT UNE FONCTION PHOSPHONATE.....	152
1. Synthèse des α -hydroxyalkylphosphonates de diéthyle (11-15)	152
2. Synthèse des α -hydroxybisphosphonates (17).....	155
2.1. Synthèse du 1-oxoéthylphosphonate de diéthyle (16).....	155
2.2. 2 - Synthèse du 1-hydroxy-1,1-éthylènebisphosphonate de tétraéthyle (17).....	156
3. synthèse des chlorures d'acide phosphonés	157
3.1. Synthèse des ω -phosphonoalcanoate de triéthyle (18-19-20).....	157
3.2. Synthèse des acides ω -diéthylphosphonoalcanoïques (21-22-23)	158
3.3. Synthèse des ω -chlorocarbonylphosphonate de diéthyle (24-25-26)	160
4. Synthèse des monomères phosphonés (27 à 35).....	161
4.1. Synthèse avec HEMA (Méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) (27-28-29).....	161
4.2. Synthèse avec le CMAO (30 à 35)	163
III. SYNTHESES DES POLYMERES METHACRYLIQUES PHOSPHORES.....	166
1. Synthèses des homopolymères phosphorés	166
2. Synthèses des copolymères phosphorés.....	166
2.1. Polymérisation en masse.....	166
2.2. Polymérisation en solution.....	166

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN (^1H , ^{13}C , ^{31}P) ont été enregistrés sur un appareil BRUCKER AC 250. Le solvant utilisé est le chloroforme. Le tétraméthyle silane (TMS) est utilisé comme référence pour les spectres de RMN ^1H et de RMN ^{13}C , et l'acide phosphorique pour les spectres de RMN ^{31}P . Les déplacements chimiques δ sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport à la référence, les constantes de couplages J en Hz, et la multiplicité des signaux est indiquée par les abréviations suivantes : s (singulet), sl (singulet large), d (doublet), dd (doublet de doublets), t (triplet), q (quadruplet), qu (quintuplet), m (multiplet).

Les spectres infrarouges IR sont obtenus en films liquides avec un spectrophotomètre PERKIN ELMER, les longueurs ν sont données en cm^{-1} .

Les chromatographies sur couche mince (ccm) ont été effectuées sur des plaques de silice KIESELGEL 60 F254 MERCK et observées à la lumière UV.

Les chromatographies sur colonne ont été réalisées à pression normale avec de la silice KIESELGEL60.

Les spectres de masses basse résolution (SM) ont été enregistrés avec un appareil HEWLETT PACKARD HP GC/MS : une Chromatographie en phase gazeuse HP 5890 (la colonne HP-1 est en gomme de méthyle silicone réticulé 50m*0,2mm, 0,5 μm d'épaisseur de film, le gaz vecteur est l'hélium, et le programme de température est le suivant : $T_i = 60^\circ\text{C}$ durant 3 minutes puis $4^\circ\text{C}/\text{min}$) couplée à un détecteur de masse sélectif HP 5971A.

Les spectres de masse haute résolution (HRSM) ont été obtenus selon la technique MALDI avec un spectromètre muni d'une microsonde laser à transformée de FOURIER.

Les masses moléculaires des polymères ont été déterminées à l'aide d'un appareillage GPC WATERTM600, très semblable à un appareillage de chromatographie liquide classique. Il est constitué d'un réservoir de solvant, d'un système de pompage, d'un

injecteur, d'une colonne SHODEX GPC KF800 (5.000 à 2.000.000 g.mol⁻¹) et d'un réfractomètre WATER 410.

L'appareil utilisé pour mesurer la température de transition vitreuse des polymères est un calorimètre DSC SETARAM 92. Il est constitué de deux enceintes calorimétriques identiques contenant respectivement l'échantillon et la référence, dans notre cas l'alumine calcinée à 800°C (Figure 51).

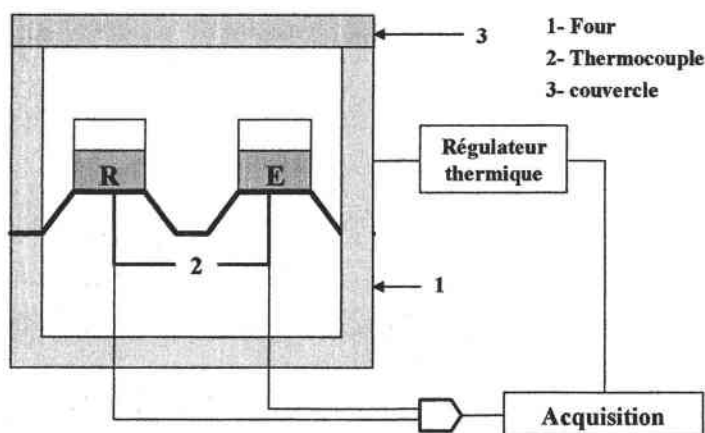


Figure 51 : Schéma du calorimètre différentiel à balayage

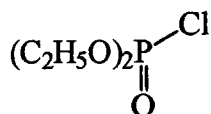
Le dispositif de chauffage est unique et couvre une gamme de température allant de l'ambiante à 550°C. On mesure alors la différence de quantité de chaleur absorbée par unité de temps par les deux enceintes. Avant de procéder à nos mesures, nous avons étalonné ce dispositif à l'aide de l'indium dont l'enthalpie et la température de fusion sont connues.

I. Synthèse des monomères méthacryliques phosphatés

1. Synthèse du chlorophosphate de diéthyle (1)

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, sous atmosphère inerte, on introduit 1 équivalent de phosphite de diéthyle dans 100ml de tétrachlorure de carbone. Le mélange est refroidi à 0°C. On ajoute ensuite goutte à goutte 1,1 équivalent de chlorure de thionyle (durant 30

minutes) tout en maintenant la température à 0°C. On procède alors à un bullage d'azote dans la solution afin d'éliminer l'acide chlorhydrique produit durant la réaction. La solution est agitée à température ambiante sous atmosphère inerte durant 2 heures. Le solvant est alors évaporé. Le mélange obtenu est ensuite distillé sous pression réduite.



Formule 1 : Chlorophosphate de diéthyle

1- Chlorophosphate de diéthyle

Rdt=90%.

Eb=100°C/4.10⁻²mbar.

RMN¹H : (CDCl₃) (δ, ppm) : 1,3 (6"H", t, J=7,0Hz, CH₃) ; 4,2 (4"H", qu, J=7,0Hz, CH₂).

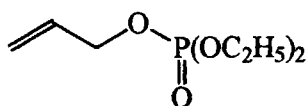
RMN³¹P : (CDCl₃) (δ, ppm) : 3,8.

RMN¹³C : (CDCl₃) (δ, ppm) : 14,9 (2CH₃, J=7,6Hz) ; 65,2 (2CH₂, J=10,4Hz).

2. Synthèse du (3 ou 2)-Bromo-(2 ou 3)-hydroxypropylphosphonate de diéthyle (3a-3b)

2.1. Synthèse de l'allylphosphate de diéthyle (2)

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, sous atmosphère inerte, on introduit 1 équivalent d'allylalcool avec 1 équivalent de triéthylamine anhydre dans 100ml de toluène anhydre. Le mélange est refroidi à -10°C et on ajoute progressivement 0,1 équivalent de chlorure d'aluminium (durant 15 minutes). On ajoute ensuite 1 équivalent de chlorophosphate de diéthyle tout en maintenant la température à -10°C. Le mélange est alors agité 12 heures à température ambiante. Après filtration, le solvant est évaporé sous pression réduite.



Formule 2 : Allylphosphate de diéthyle

2- Allylphosphate de diéthyle

Rdt=70%.

RMN¹H : (CDCl₃) (δ, ppm) : 1,3 (6"H", t, J=7,3Hz, CH₃) ; 4,2 (4"H", qu, J=7,3Hz, CH₂) ; 4,5 (2"H", m, =CH-CH₂) ; 5,3 (2"H", dd, J=14,4Hz, =CH₂) ; 5,9 (1"H", dq, J=15,9Hz, =CH-). 5,3 (2"H", dd, J=14,4Hz, =CH₂).

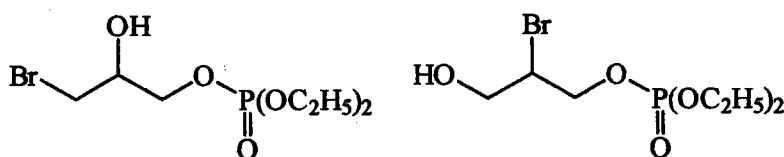
RMN³¹P : (CDCl₃) (δ, ppm) : -1,2.

RMN¹³C : (CDCl₃) (δ, ppm) : 15,2 (2CH₃, J=6,4Hz) ; 62,8 (2CH₂, J=6,0Hz) ; 67,0 (CH₂, J=5,2Hz) ; 117,0 (CH₂=) ; 131,9 (-CH=).

GC/MS (70eV) : 30min ; m/z(%) : 195[M⁺](2), 167(13), 155(5), 138(29), 125(19), 109(12), 99(100), 81(34), 57(36), 41(53).

2.2. Synthèse du phosphate de (3 ou 2)-Bromo-(2 ou 3)-hydroxypropyle et de diéthyle (3a et 3b)

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, on introduit 1 équivalent de phosphate d'allyle et de diéthyle dans 30ml d'eau distillée, puis on ajoute progressivement 1,05 équivalent de N-bromosuccinimide. Le mélange est alors agité durant 4 heures à température ambiante. Le mélange est ensuite extrait à l'éther, puis séché sur sulfate de sodium. Le solvant est alors évaporé sous pression réduite.



Formule 3 : Phosphate de 3-Bromo-2-hydroxypropyle et de diéthyle et Phosphate de 2-Bromo-3-hydroxypropyle et de diéthyle

3a – Phosphate de 3-Bromo-2-hydroxypropyle et de diéthyle

Rdt=70%.

RMN¹H : (CDCl₃) (δ, ppm) : 1,3 (6"H", t, J=7,1Hz, CH₃) ; 3,5 (2"H", m, -CH₂Br) ; 3,9 (2"H", m, -CH₂O) ; 4,1 (4"H", m, -CH₂O) ; 4,3 (1"H", m, -CH-O) ; 4,7 (1"H", sl, -OH).

RMN³¹P : (CDCl₃) (δ, ppm) : -1,0 (80%).

RMN¹³C : (CDCl₃) (δ, ppm) : 15,8 (2CH₃, J=6,7Hz) ; 31,3 (CH₂-O-P) ; 62,3 (CH₂Br) ; 68,0 (CHOH) ; 65,1 (2O-CH₂).

GC/MS (70eV) : 45min ; m/z(%) : 291[M⁺](0,3), 217(4), 181(68), 165(2), 155(43), 127(46), 109(13), 99(100), 81(33), 57(11), 45(6).

IR (cm⁻¹) : 3370(ν_{O-H}), 1240(ν_{P=O}), 1170(ν_{P-O}), 1005(ν_{P-OEt}), 980(ν_{P-OEt}), 850(ν_{C-Br})

3b-Phosphate de 2-Bromo-3-hydroxypropyle et de diéthyle

Rdt=70%.

RMN¹H : (CDCl₃) (δ, ppm) : 1,3 (6"H", t, J=7,1Hz, CH₃) ; 2,2 (1"H", sl, -OH) ; 4,1 (5"H", m, -CH₂O, -CHBr) ; 4,3 (3"H", m, -CHO).

RMN³¹P : (CDCl₃) (δ, ppm) : -0,6 (20%).

RMN¹³C : (CDCl₃) (δ, ppm) : 15,8 (2CH₃, J=6,7Hz) ; 31,3 (CH₂-O-P) ; 51,0 (-CHBr) ; 68,0 (CH₂OH) ; 65,1 (2O-CH₂).

GC/MS (70eV) : 45min ; m/z(%) : 291[M⁺](0,3), 217(4), 181(68), 165(2), 155(43), 127(46), 109(13), 99(100), 81(33), 57(11), 45(6).

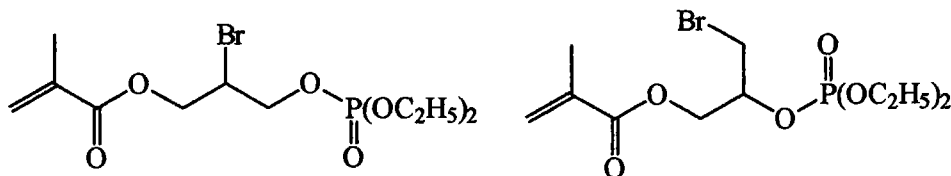
IR (cm⁻¹) : 3370(ν_{O-H}), 1240(ν_{P=O}), 1170(ν_{P-O}), 1005(ν_{P-OEt}), 980(ν_{P-OEt}), 850(ν_{C-Br})

3. Synthèse de méthacrylates (4-5-6-7a-7b)

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, on introduit 1 équivalent d'alcool avec 1,5 équivalent de triéthylamine anhydre dans 30ml de chloroforme. Le mélange est alors refroidi à 0°C. On ajoute ensuite goutte à goutte 1,25 équivalent de chlorure de méthacryloyle dans 30ml de chloroforme, tout en maintenant la température à 0°C. Le mélange est alors agité durant 24 heures à température ambiante, puis lavé successivement avec 150ml d'une solution d'hydroxycarbonate de sodium 10%, 150ml de soude 10%, 150ml d'acide chlorhydrique 1N

et 150ml d'eau distillée, puis séché sur sulfate de soude. Le solvant est évaporé sous pression réduite.

3.1. Synthèse du méthacrylate 2-bromo-3-diéthylphosphoxypropyle et du méthacrylate 2-bromométhyl-2-diéthylphosphoxyéthyle (7a- 7b)



Formule 4 : Synthèse du méthacrylate 2-bromo-3-diéthylphosphoxypropyle et du méthacrylate 2-bromométhyl-2-diéthylphosphoxyéthyle

7a- Synthèse du méthacrylate 2-bromo-3-diéthylphosphoxypropyle

Rdt=45%

RMN¹H : (CDCl₃) (δ, ppm) : 1,4 (6"H", t, J=7,6Hz, CH₃) ; 1,9 (2"H", d, J=6,0Hz, CH₂-O-P) ; 2,0 (3"H", s, CH₃acryl) ; 3,9 (1"H", d, CHBr); 4,2 (4"H", qu, J=6,9Hz, CH₂-O) ; 4,5 (1"H", m, CH₂-O) ; CH₂= : 5,8 (1"H", s) ; 6,2 (1"H", s).

RMN¹³C : (CDCl₃) (δ, ppm) : 16,0 (2CH₃, J=6,5Hz) ; 19,0 (CH₃acryl) ; 45,8 (CHBr) ; 51,1 (CH-O, J=5,8Hz) ; 64,0 (2CH₂, J=4,7) ; 66,6 (CH₂-O-P, J=37,2) ; 67,8 (CH₂-O-CO, J=5,8Hz) ; 128,8 (CH₂=) ; 135,7 (C=) ; 170,0 (C=O).

GC/MS (70eV) : 51min ; m/z(%) : 279(1), 223(3), 204(18), 193(6), 155(6), 137(17), 125(20), 109(12), 99(22), 85(21), 69(100), 57(7), 41(51).

7b- Synthèse du méthacrylate 2-bromométhyl-2-diéthylphosphoxyéthyle

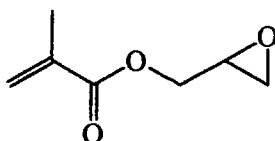
Rdt=45%

RMN¹H : (CDCl₃) (δ, ppm) : 1,4 (6"H", t, J=7,6Hz, CH₃) ; 2,0 (3"H", s, CH₃acryl) ; 4,2 (4"H", qu, J=6,9Hz, CH₂-O) ; 4,3 (2"H", m, CH₂Br) ; 4,5 (1"H", m, CH-O) ; CH₂= : 5,8 (1"H", s) ; 6,2 (1"H", s).

RMN¹³C : (CDCl₃) (δ, ppm) : 16,0 (2CH₃, J=6,5Hz) ; 19,0 (CH₃acryl) ; 51,1 (CH-O, J=5,8Hz) ; 62,6 (CH₂Br) ; 64,0 (2CH₂, J=4,7) ; 67,8 (CH₂-O-CO, J=5,8Hz) ; 128,8 (CH₂=) ; 135,7 (C=) ; 170,0 (C=O).

GC/MS (70eV) : 51min ; m/z(%) : 279(1), 223(3), 204(18), 193(6), 155(6), 137(17), 125(20), 109(12), 99(22), 85(21), 69(100), 57(7), 41(51).

3.2. Synthèse du méthacrylate de 2,3-époxypropyle (4)



Formule 5 : Méthacrylate de 2,3-époxypropyle

4- Méthacrylate de 2,3-époxypropyle

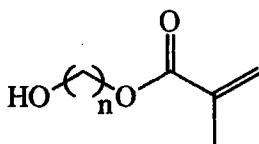
Rdt=72%

RMN¹H : (CDCl₃) (δ, ppm) : 1,9 (3"H", s, CH₃acryl) ; 2,5 (1"H", m, CH₂époxyde) ; 2,8 (1"H", m, CH₂époxyde) ; 3,2 (1"H", m, CHépoxyde) ; 3,9 (1"H", dd, CH₂) ; 4,4 (1"H", dd, CH₂) ; CH₂= : 5,5 (1"H", s) ; 6,1 (1"H", s).

RMN¹³C : (CDCl₃) (δ, ppm) : 19,3 (CH₃acryl) ; 44,0 (CH₂époxyde) ; 58,3 (CHépoxyde) ; 71,5 (CH₂-O) ; 125,8 (CH₂=) ; 135,3 (C=) ; 166,8 (C=O)

3.3. Synthèses des méthacrylates ω-hydroxyalkyle (5-6)

Lors de la synthèse, l'alcool sera remplacé par un diol qu'on utilisera en large excès (5 équivalents).

Formule 6 : Méthacrylate ω -hydroxyalkyle**5- Méthacrylate de 3-hydroxypropyle**

Rdt=70%

RMN¹H : (CDCl₃) (δ , ppm) : 1,9 (3"H", s, CH₃acryl) ; 2,0 (2"H", qu, J=6,4Hz, CH₂-CH₂-CH₂); 2,2 (1"H", sl, -OH) ; 3,7 (2"H", t, J=6,1Hz, CH₂-OH) ; 4,3 (2"H", t, J=6,4Hz, CH₂O-CO) ; CH₂= : 5,6 (1"H", s) ; 6,1 (1"H", s).

RMN¹³C : (CDCl₃) (δ , ppm) : 17,8 (CH₃acryl) ; 27,7 (CH₂) ; 31,4 (CH₂) ; 45,6 (CH₂) ; 59,9 (CH₂-O-CO, J=183,3Hz) ; 61,0 (CH₂-OH) ; 125,1 (CH₂=, J=11,6Hz) ; 135,9 (C=) ; 167,1 (C=O, J=20,0Hz).

GC/MS (70eV) : 27min ; m/z(%) : 126(7), 114(6), 99(4), 87(69), 69(100), 58(18), 41(57).

IR (cm⁻¹) : 3450(ν_{O-H}), 1710($\nu_{C=O}$), 1620($\nu_{C=C}$).

6- Méthacrylate de 5-hydroxypentyle

Rdt=82%

RMN¹H : (CDCl₃) (δ , ppm) : 1,4 (2"H", qu, J=7,2Hz, CH₂-CH₂-CH₂) ; 1,5 (2"H", qu, J=7,2Hz, CH₂-CH₂-OH) ; 1,6 (2"H", qu, J=7,2Hz, CH₂-CH₂-O-CO) ; 1,9 (3"H", s, CH₃acryl) ; 2,6 (1"H", sl, -OH) ; 3,6 (2"H", t, J=6,4Hz, CH₂-OH) ; 4,1 (2"H", t, J=6,5Hz, CH₂O-CO) ; CH₂= : 5,5 (1"H", s) ; 6,0 (1"H", s).

RMN¹³C : (CDCl₃) (δ , ppm) : 17,9 (CH₃acryl) ; 22,0 (CH₂) ; 28,0 (CH₂) ; 28,3 (CH₂) ; 31,9 (CH₂) ; 60,3 (CH₂-OH) ; 63,1 (CH₂-O-CO, J=156,6Hz) ; 124,9 (CH₂=, J=3,5Hz) ; 136,1 (C=, J=2,7Hz) ; 167,1 (C=O, J=3,9Hz).

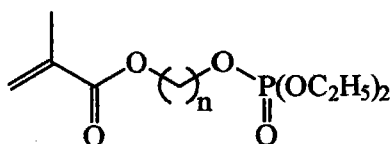
GC/MS (70eV) : 45min ; m/z(%) : 212(1), 172(3), 154(4), 126(11), 108(5), 87(15), 69(100), 41(34).

IR (cm⁻¹) : 3450(ν_{O-H}), 1710($\nu_{C=O}$), 1620($\nu_{C=C}$).

4. Synthèse avec le chlorophosphate (8-9-10a-10b)

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, sous atmosphère inerte, on introduit 1 équivalent de méthacrylate dans 100ml de toluène. Le mélange est refroidi à -10°C , puis on ajoute 0,1 équivalent de chlorure d'aluminium durant 15 minutes, puis 1 équivalent de chlorophosphate de diéthyle tout en maintenant la température à 0°C . Le mélange est ensuite agité pendant 12 heures, puis filtré. Le solvant est évaporé sous pression réduite.

4.1. Synthèse des méthacrylates ω -diéthylphosphonoxyalkyle (8-9)



Formule 7 : Méthacrylates ω -diéthylphosphonoxyalkyle

8- méthacrylate de 3-diéthylphosphoxypropyle

Rdt=91%

RMN¹H : (CDCl_3) (δ , ppm) : 1,3 (6"H", t, $J=7,0\text{Hz}$, CH_3) ; 1,9 (3"H", s, CH_3acryl) ; 2,0 (2"H", qu, $J=6,2\text{Hz}$, CH_2) ; 4,1 (4"H", qu, $J=6,9\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 4,3 (4"H", t, $J=7,2\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-O-CO}$, $\text{CH}_2\text{-O-P}$) ; $\text{CH}_2=$: 5,5 (1"H", s) ; 6,1 (1"H", s).

RMN³¹P : (CDCl_3) (δ , ppm) : -1,39

RMN¹³C : (CDCl_3) (δ , ppm) : 15,2 (2 CH_3) ; 17,3 (CH_3acryl) ; 28,8 (CH_2) ; 59,8 ($\text{CH}_2\text{-O}$) ; 63,1 (CH_2O , $J=8,9\text{Hz}$) ; 125,6 ($\text{CH}_2=$) ; 135,5 (C=) ; 166,1 (C=O).

GC/MS (70eV) : 48min ; m/z(%) : 223(9), 211(2), 181(4), 155(8), 126(100), 99(44), 85(18), 69(58), 41(18).

9- méthacrylate de 5-diéthylphosphoxypentyle

Rdt=92%

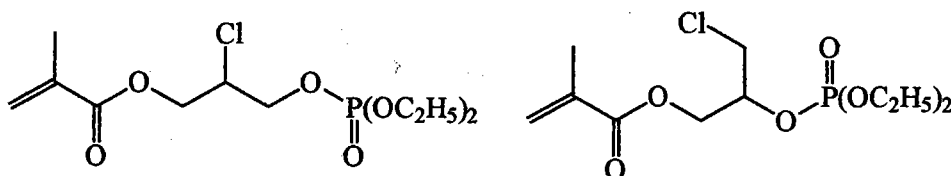
RMN¹H : (CDCl_3) (δ , ppm) : 1,3 (6"H", t, $J=7,0\text{Hz}$, CH_3) ; 1,8 (2"H", m, CH_2) ; 1,9 (3"H", s, CH_3acryl) ; 2,4 (2"H", m, CH_2) ; 4,1 (4"H", m, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 4,3 (4"H", m, $\text{CH}_2\text{-O-CO}$) ; $\text{CH}_2=$: 5,6 (1"H", s) ; 6,1 (1"H", s).

RMN³¹P: (CDCl₃) (δ, ppm): 30,6

RMN¹³C: (CDCl₃) (δ, ppm): **RMN¹³C**: (CDCl₃) (δ, ppm): 15,2 (2CH₃); 18,0 (3CH₂, J=5,0Hz); 18,1 (CH₃acryl); 24,9 (CH₂P, J=141,8Hz); 34,2 (CH₂-CO, J=15,6Hz); 61,5 (2CH₂-O, J=6,5Hz); 62,2 (2CH₂O, J=15,4Hz); 125,9 (CH₂=); 135,9 (C=); 166,1 (C=O).

GC/MS (70eV): 48min; m/z(%): 223(9), 211(2), 181(4), 155(8), 126(100), 99(44), 85(18), 69(58), 41(18).

4.2. Synthèse du méthacrylate de 2-chloro-3-diéthylphosphonoxypropyle et du méthacrylate de 2-chlorométhyl-2-propyle phosphonoxyéthyle (10a-10b)



Formule 8 : Synthèse du méthacrylate de 2-chloro-3-diéthylphosphonoxypropyle et du méthacrylate de 2-chlorométhyl-2-diéthylphosphonoxyéthyle

10a- Synthèse du méthacrylate de 2-chloro-3-diéthylphosphonoxypropyle

Rdt=45%

RMN¹H: (CDCl₃) (δ, ppm): 1,3 (6"H", t, J=7,0Hz, CH₃); 1,9 (3"H", s, CH₃acryl); 4,1-4,4 (9"H", m, CHCl, CH₂-O-P, CH₂-O); CH₂=: 5,6 (1"H", s); 6,1 (1"H", s).

RMN³¹P: (CDCl₃) (δ, ppm): -2,39

RMN¹³C: (CDCl₃) (δ, ppm): 15,6 (2CH₃, J=5,6Hz); 17,8 (CH₃acryl); 63,4 (CH₂-O, J=7,1Hz); 65,6 (CH₂O-CO, J=6,8Hz); 74,4 (CHCl, J=4,8Hz); 126,1 (CH₂=); 135,4 (C=); 166,3 (C=O).

GC/MS (70eV): 50min; m/z(%): 249(2), 223(3), 193(3), 173(2), 160(35), 137(5), 125(6), 99(18), 81(14), 69(100), 41(27).

10b- Synthèse du méthacrylate de 2-chlorométhyl-2-diéthylphosphonoxyéthyle

Rdt=45%

RMN¹H : (CDCl₃) (δ, ppm) : 1,3 (6"H", t, J=7,0Hz, CH₃) ; 1,9 (3"H", s, CH₃acryl) ; 4,1-4,4 (9"H", m, CH₂Cl, CH-O-P, CH₂-O) ; CH₂= : 5,6 (1"H", s) ; 6,1 (1"H", s).

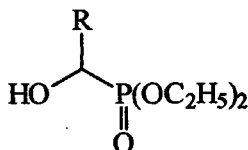
RMN³¹P : (CDCl₃) (δ, ppm) : -2,39

RMN¹³C : (CDCl₃) (δ, ppm) : 15,6 (2CH₃, J=5,6Hz) ; 17,8 (CH₃acryl) ; 43,0 (CH₂Cl) ; 63,4 (CH₂-O, J=7,1Hz) ; 65,6 (CH₂O-CO, J=6,8Hz) ; 70,7 (CH-OP, J=31,3Hz) ; 126,1 (CH₂=) ; 135,4 (C=) ; 166,3 (C=O).

GC/MS (70eV) : 50min ; m/z(%) : 249(2), 223(3), 193(3), 173(2), 160(35), 137(5), 125(6), 99(18), 81(14), 69(100), 41(27).

II. Synthèse des monomère comportant une fonction phosphonate

1. Synthèse des α-hydroxyalkylphosphonates de diéthyle (11-15)



Formule 9 : α-hydroxyalkylphosphonate de diéthyle

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, 0,1 mole de phosphite de diéthyle est mélangée à 0,1 mole de dérivé carbonylé. 5 équivalents de KF (ou 2 équivalents de CsF) sont alors introduits progressivement. Un échauffement plus ou moins prononcé se développe. Après retour à température ambiante, 50 ml de dichlorométhane sont alors ajoutés sous vive agitation. Le mélange est alors filtré, séché sur sulfate de sodium et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit obtenu est conservé brut.

11- 1-hydroxyhexylphosphonate de diéthyle (Formule 9 : R = Pentyl)

Rdt = 74%

RMN¹H (CDCl₃): (δ ; ppm) : 0,9 (3''H'', m, CH₃) ; 1,3 (12''H'', m, CH₃ et CH₂) ; 1,7 (2''H'', m, CH₂) ; 2,5 (1''H'', sl, OH) ; 3,9 (1''H'', m, CH₂-P) ; 4,2 (4''H'', m, CH₂-O);

RMN³¹P (CDCl₃): (δ ; ppm) : 25,9

RMN¹³C (CDCl₃): (δ ; ppm) : 67,1 (CHOH, J = 161,0Hz) ; 62,2 (CH₂-O, J = 6,7Hz) ; 32,8 (CH₂) ; 23,1 (CH₂) ; 22,9 (CH₂) ; 20,5 (CH₂) ; 16,3 (CH₃, J = 54Hz) ; 13,7 (CH₃)

12- 1-hydroxy-1-naphtylméthylphosphonate de diéthyle (Formule 9 : R = Naphtyl)

Rdt = 98 %

RMN¹H (CDCl₃): (δ ; ppm) : 1,1 (3''H'', t, J = 7,1Hz, CH₃) ; 1,3 (3''H'', t, J = 7,1Hz, CH₃) ; 3,0 (1''H'', sl, OH) ; 4,0 (4''H'', m, CH₂-O) ; 5,9 (1''H'', d, J = 11,6Hz, CH-P) ; naphta : 7,5 (3''H'', m), 7,9 (3''H'', m) et 8,1 (1''H'', d, J=7,8Hz)

RMN³¹P (CDCl₃): (δ ; ppm) : 21,3

RMN¹³C (CDCl₃): (δ ; ppm) : 71,0 (CH-P, J = 158,3Hz) ; 63,3 (CH₂-O, J = 5,4Hz) ; 16,4 (CH₃, J = 5,6Hz)

CNaphtyl(+): 133,9 ; 131,1

CHNaphtyl(-) : 128,1 ; 128,0 ; 127,7 ; 126,1 ; 126,0 ; 124,8 ; 124,7

13- 1-(4-bromophényl)-1-hydroxyméthylphosphonate de diéthyle (Formule 9 : R = p-Bromo-phényl)

Rdt = 91 %

RMN¹H (CDCl₃): (δ ; ppm) : 1,3 (6''H'', q, J = 7,2Hz, CH₃) ; 3,9 (1''H'', sl, OH) ; 4,1 (4''H'', m, CH₂-O) ; 5,0 (1''H'', d, J = 10,8Hz, CH-P) ; 7,4-7,5(4''H'', dd, système AA'XX' ; phényle)

RMN³¹P (CDCl₃): (δ ; ppm) : 16,6

RMN¹³C (CDCl₃): (δ ; ppm) : 134,8 (C_{arom}) ; 134,1 (C_{arom}) ; 128,6 (CH_{arom}) ; 128,4 (CH_{arom}) ; 69,8 (CH-P, J = 157,8Hz) ; 63,2 (CH₂-O, J = 7,4Hz) ; 63,1 (CH₂-O, J = 7,2Hz) ; 16,4 (CH₃, J = 5,9Hz) ; 16,3 (CH₃, J = 5,9Hz)

14- 1-(4-chlorophényl)-1-hydroxyméthylphosphonate de diéthyle (Formule 9 : R = p-Chloro-phényl)

Rdt = 93 %

RMN¹H (CDCl₃): (δ ; ppm) : 1,2 (6''H'', q, J = 7,1Hz, CH₃) ; 4,0 (1''H'', sl, OH) ; 4,9 (4''H'', m, CH₂-O) ; 5,6 (1''H'', d, J = 10,8Hz, CH-P) ; 7,4-7,5(4''H'', dd, système AA'XX' ; phényle)

RMN³¹P (CDCl₃)(δ ; ppm) : 20,6

RMN¹³C (CDCl₃)(δ ; ppm) : 134,8 (C_{arom}) ; 134,1 (C_{arom}) ; 128,6 (CH_{arom}) ; 128,4 (CH_{arom}) ; 69, 8 (CH-P, J = 157,8Hz) ; 63,2 (CH₂-O, J = 7,4Hz) ; 63,1 (CH₂-O, J = 7,2Hz) ; 16,4 (CH₃, J = 5,9Hz) ; 16,3 (CH₃, J = 5,9Hz)

15- Hydroxyméthylphosphonate de diéthyle (Formule 8 : R = H)

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 0,5 mole de paraformaldéhyde et 0,05 mole de triéthylamine. 0,5 mole de phosphite de diéthyle est ajoutée goutte à goutte au mélange réactionnel qui, après totale addition, est chauffé à fort reflux (120°C – 130°C) pendant 4 heures à vive agitation. Le mélange est concentré sous pression réduite afin d'éliminer la triéthylamine restante. Le produit est purifié par distillation sous pression réduite.

Rdt = 52,0 %

Eb = 113°C / 4.10⁻² mbar

RMN¹H (CDCl₃)(δ ; ppm) : 1,3 (6''H'', t, J = 7,1Hz, CH₃) ; 3,6 (2''H'', d, J=6,5Hz, CH₂-P) ; 3,9 (1''H'', sl, OH) ; 4,2 (4''H'', qu, J = 7,2Hz, CH₂-O)

RMN³¹P (CDCl₃)(δ ; ppm) : 24,1

RMN¹³C (CDCl₃)(δ ; ppm) : 62,3 (CH₂-O, J = 6,9Hz) ; 56,5 (CH₂-P, J = 162,9Hz) ; 16,2 (CH₃, J = 5,7Hz)

15- Hydroxyméthylphosphonate de diéthyle (Formule 8 : R = H)

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, 1 équivalent de paraformaldéhyde est introduit avec 1 équivalent de phosphite de diéthyle et 5% molaire de carbonate de potassium dans 150ml d'éthanol. Le mélange est agité durant 12 heures puis filtré pour ôter le carbonate de potassium. Le solvant est évaporé sous pression réduite.

Rdt = 99 %

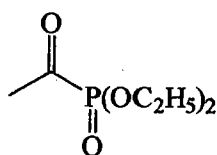
RMN¹H (CDCl₃)(δ ; ppm) : 1,2 (6''H'', t, J = 7,1Hz, CH₃) ; 3,8 (2''H'', d, J=6,1Hz, CH₂-P) ; 3,9 (1''H'', sl, OH) ; 4,1 (4''H'', qu, J = 7,3Hz, CH₂-O)

RMN³¹P (CDCl₃)(δ ; ppm) : 24,3

RMN¹³C (CDCl₃)(δ ; ppm) : 62,3 (CH₂-O, J = 6,9Hz); 56,5 (CH₂-P, J = 162,9Hz); 16,2 (CH₃, J = 5,7Hz).

2. Synthèse des α -hydroxybisphosphonates (17)

2.1. Synthèse du 1-oxoéthylphosphonate de diéthyle (16)



Formule 10 : 1-oxoéthylphosphonate de diéthyle

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et d'une agitation magnétique, on introduit sous atmosphère d'azote, 1 équivalent de chlorure d'acétoyle, puis 1 équivalent de triéthyle phosphite au goutte à goutte, en maintenant la température du mélange réactionnel entre 0 – 5°C. Après ajout total, le mélange est laissé sous vive agitation à température ambiante pendant ½ heure, puis chauffé à 100°C durant 1 heure. Le produit est purifié par distillation sous pression réduite.

16- 1-Oxoéthylphosphonate de diéthyle

Rdt = 78%

Eb = 134°C/4.10⁻² mbar

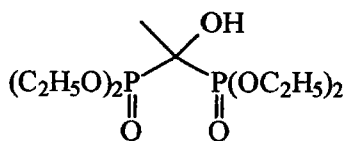
RMN¹H (CDCl₃)(δ ,ppm) : 1,4 (3^oH^o, t, J = 7,1Hz, CH₃) ; 2,5 (3^oH^o, d, J = 5,0Hz, CH₃-CO); 4,2 (4^oH^o, qu, J = 7,3Hz, CH₂-O)

RMN³¹P (CDCl₃)(δ ,ppm) : -3,3

RMN¹³C (CDCl₃)(δ ,ppm) : 208,7 (C=O, J = 172,6Hz) ; 63,7 (CH₂-O, J = 7,2Hz) ; 30,5 (CH₃, J = 59,2Hz) ; 16,4 (CH₃, J = 5,5Hz)

GC/MS (70eV) : 27min ; m/z(%) : 180[M⁺](4), 152(13), 138(55), 111(79), 91(20), 82(100), 65(23), 47(9), 43(75).

IR (cm⁻¹) : 1700($\nu_{C=O}$), 1250($\nu_{P=O}$), 1150(ν_{P-O}), 1010(ν_{P-OEt}), 960(ν_{P-OEt}).

2.2. 2 - Synthèse du 1-hydroxy-1,1-éthylènebisphosphate de tétraéthyle
(17)

Formule 11 : 1-hydroxy-1,1-éthylènebisphosphate de tétraéthyle

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique, quelques gouttes (5 maxi) de triéthylamine sont ajoutées à une solution de diéthyle phosphite (1 équivalent) et de 16. Cette addition doit être la plus lente possible. Par ailleurs un système de refroidissement sera prévu afin d'éviter une élévation de température. A la fin de la réaction, déterminée par suivi RMN³¹P (de quelques minutes à 2 heures), la triéthylamine est évaporée sous pression réduite. Le produit obtenu est conservé brut.

17- 1-hydroxy-1-méthylméthylènebisphosphate de tétraéthyle

Rdt = 86%

RMN¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 1,2 (3''H'', t, CH₃) ; 1,4 (12''H'', m, CH₃) ; 4,2 (8''H'', m, CH₂-O) ; 4,6 (1''H'', sl, OH)

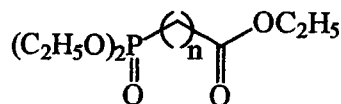
RMN³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 25,4

RMN¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 72,4 (P-C-P, J = 165,3Hz); 62,7 (CH₂-O, J = 7,5Hz) ; 61,5 (CH₂-O, J = 7,2Hz) ; 16,4 (CH₃, J = 5,5Hz) ; 16,1 (CH₃, J = 5,2Hz) ; 12,8 (CH₃, J = 153,3Hz)

IR (cm⁻¹) : 3250(ν_{O-H}), 1250(ν_{P=O}), 1160(ν_{P-O}), 1025(ν_{P-OEt}), 970(ν_{P-OEt}).

3. synthèse des chlorures d'acide phosphonés

3.1. Synthèse des ω -phosphonoalcanoates de triéthyle (18-19-20)



Formule 12 : ω -phosphonoalcanoate de triéthyle

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et d'une agitation magnétique, on introduit 0,1 mole de bromoalcanoate d'éthyle et on additionne 0,12 mole de triéthyle phosphite. Le mélange est porté à reflux pendant 4 heures. Le produit obtenu est distillé sous pression réduite.

18- 2-Phosphonoéthanoate de triéthyle (Formule 12 : n=1)

Rdt = 83 %

Eb = 137°C/4.10⁻² mbar

RMN¹H (CDCl₃)(δ ; ppm): 1,2 (9''H'', m, CH₃); 2,9 (2''H'', d, J=21,8Hz, CH₂-P); 4,1 (6''H'', m, CH₂-O)

RMN³¹P (CDCl₃)(δ ; ppm) : 19,4

RMN¹³C (CDCl₃)(δ ; ppm) : 164,2 (C=O, J = 6,0Hz) ; 61,0 (CH₂-O, J = 6,2Hz) ; 60,2 (CH₂-O) ; 32,7 (CH₂-P, J = 133,6Hz); 14,8 (CH₃, J = 6,1Hz) ; 12,6 (CH₃)

GC/MS (70eV) : 37min ; m/z(%) : 224[M⁺](3), 197(56), 179(56),151(63), 137(13), 123(100), 109(44), 88(39), 82(37), 65(17), 45(16).

IR (cm⁻¹) : 1730($\nu_{C=O}$), 1250($\nu_{P=O}$), 1110(ν_{P-O}), 1015(ν_{P-OEt}), 950(ν_{P-OEt}).

19- 3-Phosphonopropanoate de triéthyle (Formule 12 : n=2)

Rdt = 44,0 %

Eb = 120°C/4.10⁻² mbar

RMN¹H (CDCl₃)(δ ; ppm): 1,3 (9''H'', m, CH₃); 2,1 (2''H'', m, CH₂-P) ; 2,6 (2''H'', m, CH₂) ; 4,1 (6''H'', m, CH₂-O)

RMN³¹P (CDCl₃)(δ ; ppm) : 29,8

RMN¹³C (CDCl₃)(δ ; ppm) : 171,7 (C=O, J = 18,0Hz) ; 61,2 (2CH₂-O, J = 6,6Hz) ; 60,3 (CH₂-O) ; 27,1 (CH₂, J=1,9Hz) ; 20,5 (CH₂-P, J = 144,5Hz); 16,0 (CH₃, J = 5,9Hz) ; 15,9 (2CH₃, J=6,3Hz) ; 13,7 (CH₃)

IR (cm⁻¹) : 1730(ν_{C=O}), 1250(ν_{P=O}), 1110(ν_{P-O}), 1015(ν_{P-OEt}), 950(ν_{P-OEt}).

20- 4-Phosphonobutanoate de triéthyle (Formule 12 : n=1)

Rdt = 46%

Eb = 136°C/4.10⁻² mbar

RMN¹H (CDCl₃)(δ ; ppm): 1,3 (9''H'', m, CH₃) ; 1,8 (4''H'', m, CH₂-CH₂-CO) ; 2,4 (2''H'', t, J=7,0Hz, CH₂-P) ; 4,1 (6''H'', qu, J=7,0Hz, CH₂-O)

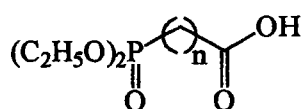
RMN³¹P (CDCl₃)(δ ; ppm) : 30,7

RMN¹³C (CDCl₃)(δ ; ppm) : 171,8 (C=O) ; 60,7 (2CH₂-O, J = 6,4Hz) ; 59,5 (CH₂-O) ; 33,5 (CH₂, J=14,5Hz) ; 24,0 (CH₂-P, J = 141,1Hz); 17,4 (CH₂-CO, J = 4,8Hz) ; 15,7 (2CH₃, J=6,0Hz) ; 13,5 (CH₃)

GC/MS (70eV) : 37min ; m/z(%) : 224[M⁺](3), 207(39), 179(49), 165(100), 152(90), 123(67), 109(49), 81(36), 65(23), 55(9), 45(33).

IR (cm⁻¹) : 1735(ν_{C=O}), 1240(ν_{P=O}), 1135(ν_{P-O}), 1055(ν_{P-OEt}), 960(ν_{P-OEt}).

3.2. Synthèse des acides ω-diéthylphosphonoalcanoïques (21-22-23)



Formule 13 : Acides ω-diéthylphosphonoalcanoïques

Dans un tricol, 0,1 mole de phosphonoalkylate de triéthyle est introduite dans 200 ml d'une solution de KOH 1N. Le mélange est mis sous vive agitation pendant une nuit. Ce mélange est extrait au chloroforme (pour éliminer les carboxylates qui n'ont pas réagi) et la phase aqueuse est acidifiée par une solution d'HCl diluée pH = 1. Cette phase aqueuse préalablement saturée en chlorure de sodium, est extraite au chloroforme. Le solvant est évaporé. Le produit obtenu est conservé brut.

21- Acide diéthylphosphonoacétique (Formule 13 : n=1)

Rdt = 42 %

RMN¹H (CDCl₃)(δ ; ppm) : 1,3 (6''H'', t, J = 7,0Hz, CH₃) ; 2,9 (2''H'', d, J = 21,9Hz, CH₂-P) ; 4,1 (4''H'', qu, J = 7,0Hz, CH₂-O) ; 10,9 (1''H'', sl, OH)

RMN³¹P (CDCl₃)(δ ; ppm) : 20,7

RMN¹³C (CDCl₃)(δ ; ppm) : 167,6 (C=O, J = 18,0Hz) ; 63,0 (2CH₂-O, J = 6,3Hz) ; 35,9 (CH₂-P, J = 132,0Hz) ; 16,0 (2CH₃, J = 6,4Hz)

IR (cm⁻¹) : 2630(ν_{C-OH}), 1730($\nu_{C=O}$), 1210($\nu_{P=O}$), 1120(ν_{P-O}), 1010(ν_{P-OEt}), 955(ν_{P-OEt}).

22- Acide 3-diéthylphosphonoPropanoïque (Formule 13 : n=2)

Rdt = 46 %

RMN¹H (CDCl₃)(δ ; ppm) : 1,3 (6''H'', t, J=7,1Hz, CH₃) ; 2,1 (2''H'', m, CH₂-P) ; 2,6 (2''H'', m, CH₂) ; 4,1 (4''H'', m, CH₂-O) ; 11,0 (1''H'', sl, OH)

RMN³¹P (CDCl₃)(δ ; ppm) : 30,4

RMN¹³C (CDCl₃)(δ ; ppm) : 174,3 (C=O, J = 18,9Hz) ; 62,0 (2CH₂-O, J = 6,6Hz) ; 26,9 (CH₂, J=3,8Hz) ; 20,6 (CH₂-P, J = 145,0Hz) ; 16,1 (2CH₃, J = 6,3Hz)

GC/MS (70eV) : 37min ; m/z(%) : 210[M⁺](4), 193(31), 165(76), 137(100), 109(30), 81(22), 55(17), 45(4).

IR (cm⁻¹) : 2620(ν_{C-OH}), 1735($\nu_{C=O}$), 1235($\nu_{P=O}$), 1180(ν_{P-O}), 1090(ν_{P-OEt}), 955(ν_{P-OEt}).

23- Acide 4-diéthylphosphonobutanoïque (Formule 13: n=3)

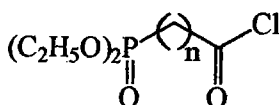
Rdt = 61 %

RMN¹H (CDCl₃)(δ ; ppm) : 1,3 (6''H'', t, J = 7,1Hz, CH₃) ; 1,8 (4''H'', m, CH₂-CH₂) ; 2,4 (2''H'', t, J = 6,5Hz, CH₂-P) ; 4,1 (4''H'', qu, J = 7,1Hz, CH₂-O) ; 10,1 (1''H'', sl, OH)

RMN³¹P (CDCl₃)(δ ; ppm) : 31,4

RMN¹³C (CDCl₃)(δ ; ppm) : 175,7 (C=O) ; 61,8 (2CH₂-O, J = 6,7Hz) ; 33,9 (CH₂) ; 24,6 (CH₂-P, J = 141,3Hz) ; 17,8 (CH₂) ; 16,2 (2CH₃)

IR (cm⁻¹) : 2610(ν_{C-OH}), 1735($\nu_{C=O}$), 1190($\nu_{P=O}$), 1130(ν_{P-O}), 1015(ν_{P-OEt}), 940(ν_{P-OEt}).

3.3. Synthèse des ω -chlorocarbonylphosphonates de diéthyle (24-25-26)Formule 14 : ω -chlorocarbonylphosphonate de diéthyle

Dans un tricol muni d'un réfrigérant et placé sous atmosphère d'azote, 1 équivalent d'acide ω -phosphonoalcoïlique est introduit goutte à goutte avec du dichlorométhane anhydre (40 ml pour 0,1 mole) à une solution de chlorure de thionyle dans du dichlorométhane anhydre (80 ml pour 0,1 mole). Le mélange est laissé 3 heures à température ambiante. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit obtenu est utilisé brut.

24- 1-Chlorocarbonylméthylphosphonate de diéthyle (Formule 14 : n=1)

Rdt=85%

RMN¹H (CDCl₃)(δ ; ppm) : 1,3 (6''H'', t, J=7,2Hz, CH₃); 2,9 (2''H'', d, J=21,4Hz, CH₂-P); 4,2 (4''H'', qu, J=7,4Hz, CH₂-O)

RMN³¹P (CDCl₃)(δ ; ppm) : 14,3

RMN¹³C (CDCl₃)(δ ; ppm) : 165,6 (C=O, J=7,5Hz) ; 63,4 (CH₂-O, J=6,5Hz); 45,8 (CH₂-P, J=131,1Hz); 16,1 (CH₃, J=6,4Hz)

25- 2-Chlorocarbonyléthylphosphonate de diéthyle (Formule 14 : n=2)

Rdt=90%

RMN¹H (CDCl₃)(δ ; ppm) : 1,3 (6''H'', t, J=7,3Hz, CH₃) ; 2,1 (2''H'', m, CH₂-CO); 2,6 (2''H'', m, CH₂-P); 4,2 (4''H'', qu, J=7,4Hz, CH₂-O)

RMN³¹P (CDCl₃)(δ ; ppm) : 30,4

RMN¹³C (CDCl₃)(δ ; ppm) : 172,3 (C=O, J=20,8Hz) ; 61,8 (2CH₂-O, J=6,6Hz) ; 40,0 (CH₂, J=3,6Hz) ; 21,0 (CH₂-P, J=145,(Hz); 16,0 (2CH₃, J=5,8Hz)

26- 3-Chlorocarbonylpropylphosphonate de diéthyle (Formule 14 : n=3)

Rdt=89%

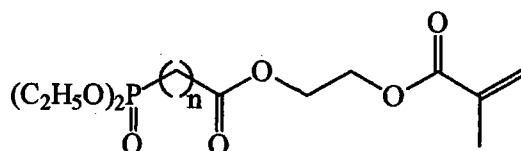
RMN¹H (CDCl₃)(δ ; ppm) : 1,3 (6''H'', t, J=7,0Hz, CH₃) ; 2,8 (2''H'', m, CH₂) ; 2,0 (2''H'', m, CH₂-P) ; 3,1 (2''H'', m, CH₂-CO) ; 4,1 (4''H'', qu, J=7,2Hz, CH₂-O)

RMN^{31}P (CDCl_3) (δ ; ppm) : 30,5

RMN^{13}C (CDCl_3) (δ ; ppm) : 173,1 (C=O, $J=19,7\text{Hz}$) ; 61,7 ($2\text{CH}_2\text{-O}$, $J=7,6\text{Hz}$) ; 46,7 ($\text{CH}_2\text{-CO}$, $J=14,2\text{Hz}$) ; 24,0 ($\text{CH}_2\text{-P}$, $J=131,1\text{Hz}$) ; 18,2 (CH_2 , $J=10,6\text{Hz}$) ; 16,3 (CH_3 , $J=5,8\text{Hz}$)

4. Synthèse des monomères phosphonés (27 à 35)

4.1. Synthèse avec HEMA (Méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) (27-28-29)



Formule 15 : Méthacrylate de 2-[ω -(diéthylphosphono)alkanoyloxy] éthyle

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une agitation magnétique, on introduit 1 équivalent d'HEMA avec 1,5 équivalent de triéthylamine anhydre dans 40ml de chloroforme. Le mélange est alors refroidi à 0°C , puis on additionne goutte à goutte 1,25 équivalent de chlorocarbonylalkylphosphonate de diéthyle en solution dans 30ml de chloroforme, tout en maintenant la température à 0°C . Après retour à température ambiante, le mélange est agité pendant 24 heures. Le mélange est ensuite lavé successivement avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium 10%, une solution de soude 10%, de l'acide chlorhydrique 1N, puis avec de l'eau. Le mélange est ensuite séché sur sulfate de magnésium, puis le solvant est évaporé sous pression réduite.

27- Méthacrylate de 2-[(diéthylphosphono)acétoxy]éthyle (formule 15, $n=1$)

Rdt = 85 %

RMN^1H (CDCl_3) (δ ; ppm) : 1,4 ($6''\text{H}''$, t, $J = 7,1\text{Hz}$, CH_3) ; 2,0 ($3''\text{H}''$, s, $\text{CH}_3_{\text{HEMA}}$) ; 3,0 ($2''\text{H}''$, d, $J = 21,5\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-P}$) ; 4,2 ($4''\text{H}''$, qu, $J = 7,5\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 4,4 ($4''\text{H}''$, m, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; $\text{CH}_2=$: 5,6 ($1''\text{H}''$, s) et 6,1 ($1''\text{H}''$, s)

RMN^{31}P (CDCl_3) (δ ; ppm) : 18,9

RMN¹³C (CDCl₃)(δ ; ppm) : 173,1 (C=O) ; 166,5 (C=O) ; 135,6 (C=) ; 125,1 (CH₂=) ; 64,2 (CH₂-O, J = 6,4Hz) ; 62,4 (CH₂-O) ; 61,2 (CH₂-O) ; 32,5 (CH₂-P, J = 145,3Hz) ; 18,0 (CH₃_{HEMA}) ; 16,5 (CH₃, J = 6,4Hz)

GC/MS (70eV) : 52min ; m/z(%) : 308[M⁺](1), 223(2), 195(23), 179(65),151(32), 129(35), 109(18), 85(13), 69(50), 45(22).

28- Méthacrylate de 2-[3-(diéthylphosfono)propanoyloxy]éthyle (formule 15, n=2)

Rdt = 30 %

RMN¹H (CDCl₃)(δ ; ppm) : 1,2 (6''H'', m, CH₃) ; 1,8 (3''H'', s, CH₃_{HEMA}) ; 2,0 (2''H'', m, CH₂-P) ; 2,4 (2''H'', m, CH₂) ; 4,0 (4''H'', m, CH₂-O) ; 4,2 (4''H'', m, CH₂-O) ; CH₂= : 5,5 (1''H'', s) et 6,0 (1''H'', s)

RMN³¹P (CDCl₃)(δ ; ppm) : 29,4

RMN¹³C (CDCl₃)(δ ; ppm) : 171,3 (C=O) ; 166,6 (C=O) ; 135,6 (C=) ; 125,7 (CH₂=) ; 62,3 (CH₂-O) ; 61,9 (CH₂-O) ; 61,5 (CH₂-O, J=6,3Hz) ; 27,2 (CH₂) ; 20,7 (CH₂-P, J = 145,0Hz) ; 17,9 (CH₃_{HEMA}) ; 16,1 (CH₃, J = 6,4Hz)

GC/MS (70eV) : 55min ; m/z(%) : 210(23), 193(62), 165(62), 137(100), 112(93), 81(14), 69(46), 41(20).

29- Méthacrylate de 2-[4-(diéthylphosfono)butanoyloxy]éthyle (formule 15, n=3)

Rdt = 88 %

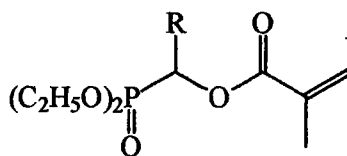
RMN¹H (CDCl₃)(δ ; ppm) : 1,3 (6''H'', t, J = 7,0Hz, CH₃) ; 1,8 (4''H'', m, CH₂-P, CH₂) ; 1,9 (3''H'', s, CH₃_{HEMA}) ; 2,4 (2''H'', m, CH₂-CO) ; 4,1 (4''H'', qu, J = 6,2Hz, CH₂-O) ; 4,3 (4''H'', s, CH₂-O) ; CH₂= : 5,6 (1''H'', s) et 6,1 (1''H'', s)

RMN³¹P (CDCl₃)(δ ; ppm) : 30,6

RMN¹³C (CDCl₃)(δ ; ppm) : 172,4 (C=O) ; 166,8 (C=O) ; 135,9 (C=) ; 125,9 (CH₂=) ; 62,2 (2CH₂-O, J = 15,4Hz) ; 61,4 (2CH₂-O, J=6,5Hz) ; 34,2 (CH₂-CO, J=15,6Hz) ; 24,9 (CH₂-P, J=141,8Hz) ; 18,1 (CH₃_{HEMA}) ; 18,0 (CH₂, J=5,0Hz) ; 16,4 (CH₃, J = 6,4Hz)

GC/MS (70eV) : 58min ; m/z(%) : 336[M⁺](1), 251(3), 223(25), 207(56), 179(56), 151(85), 129(47), 109(95), 85(18), 69(62), 45(54).

4.2. Synthèse avec le CMAO (30 à 35)



Formule 16 : Méthacrylate de 1-diéthylphosphonoalkyle

Le mode opératoire est identique à celui du paragraphe I.3.. Les produits sont purifiés par chromatographie sur gel de silice 30/70 acétate d'éthyle/éther de pétrole.

30- Méthacrylate de 1-diéthylphosphohexyle (Formule 16 : R=pentyl)

Rdt = 42 %

Rf = 0,22

RMN¹H (CDCl₃)(δ ; ppm) : 0,9 (3[°]H[°], t, J = 6,3Hz, CH₃) ; 1,3 (12[°]H[°], m, CH₃ et CH₂) ; 1,9 (2[°]H[°], m, CH₂) ; 2,0 (3[°]H[°], s, CH₃CMAO) ; 4,1 (4[°]H[°], m, CH₂-O) ; 5,3 (1[°]H[°], m, CH-P) ; CH₂= : 5,6 (1[°]H[°], s) et 6,2 (1[°]H[°], s)

RMN³¹P (CDCl₃)(δ ; ppm) : 20,7

RMN¹³C (CDCl₃)(δ ; ppm) : 168,3 (C=O, J = 8,5Hz) ; 135,6 (C=) ; 126,3 (CH₂=) ; 68,1 (CH-P, J = 167,6Hz) ; 62,6 (2CH₂-O, J = 5,4Hz) ; 31,2 (CH₂) ; 29,3 (CH₂) ; 25,1 (CH₂) ; 22,3 (CH₂) ; 18,2 (CH₃CMAO) ; 16,3 (2CH₃, J = 6,2Hz)

IR (cm⁻¹) : 1730 (ν_{C=O}), 1640 (ν_{C=C}), 1250 (ν_{P=O}), 1160 (ν_{P-O}), 1050 (ν_{O-Et}), 1030 (ν_{O-Et})

GC/MS (70 eV), 51 min, m/z (%) : 306[M⁺](10), 206(11), 178(12), 137(10), 124(10), 96(14), 69(100), 41(48).

HRMS : calculé. pour [C₁₄H₂₇O₅P, H⁺] : 307,1668, trouvé : 307,1662.

31- méthacrylate de diéthylphosphono(naphtyl) (Formule 16 : R=Naphtyl)

Rdt = 57,7 %

Rf = 0,26.

RMN¹H (CDCl₃)(δ ; ppm) : 1,0 (3[°]H[°], t, J = 7,0Hz, CH₃) ; 1,2 (3[°]H[°], t, J = 7,0Hz, CH₃) ; 2,0 (3[°]H[°], s, CH₃CMAO) ; 4,1 (4[°]H[°], m, CH₂-O) ; CH₂= : 5,7 (1[°]H[°], s) et 6,3 (1[°]H[°], s) ; 7,0 (1[°]H[°], d, J = 14,0Hz, CH-P) ; naphta : 7,5 (3[°]H[°], m), 7,8 (3[°]H[°], m) et 8,3(1[°]H[°], d)

RMN³¹P (CDCl₃)(δ ; ppm) : 17,6

RMN¹³C (CDCl₃)(δ ; ppm) : 165,6 (C=O) ; 135,4 (C=) ; 126,6 (CH₂=) ; 70,7 (CH-P, J = 169,9Hz) ; 63,3 (2CH₂-O, J = 6,7Hz) ; 63,1 (2CH₂-O, J = 6,5Hz) ; 18,2 (CH₃CMAO) ; 16,2 (CH₃, J = 5,9Hz) ; 16,1 (CH₃, J = 5,5Hz)

C_{Naphtyl}(+) : 133,3 ; 132,9 ; 131,0

CH_{Naphtyl}(-) : 128,2 ; 128,1 ; 127,6 ; 127,3 ; 127,1 ; 126,2 ; 125,2

IR (cm⁻¹) : 1730 ($\nu_{C=O}$), 1630 ($\nu_{C=C}$), 1260($\nu_{P=O}$), 1140 (ν_{P-O}), 1050 (ν_{O-Et}), 1030 (ν_{O-Et})

GC/MS (70 eV), 75 min, m/z (%) : 362[M⁺](5), 124(18), 69(100), 41(46).

HRMS : calculé pour [C₁₉H₂₃O₅P, H⁺] : 363,1355, found : 363,1370.

32- Méthacrylate de (4-bromophényl)diéthylphosphométhyle (Formule 16 : R=p-bromophényl)

Rdt = 74,2 %

Rf = 0,28

RMN¹H (CDCl₃)(δ ; ppm) : 1,3 (6''H'', q, J = 7,1Hz, CH₃) ; 2,0 (3''H'', s, CH₃CMAO) ; 4,1 (4''H'', m, CH₂-O) ; 6,1 (1''H'', d, J = 13,7Hz, CH-P) ; CH₂=: 5,7 (1''H'', s) et 6,3 (1''H'', s) ; 7,4-7,5 (4''H'', dd, système AA'XX' ; phényl)

RMN³¹P (CDCl₃)(δ ; ppm) : 16,5

RMN¹³C (CDCl₃)(δ ; ppm) : 165,4 (C=O, J = 8,6Hz) ; 135,4 (C=) ; 132,8 (Carom) ; 131,6 (Carom) ; 129,4 (CHarom) ; 122,9 (CHarom) ; 127,1 (CH₂=) ; 70,1 (CH-P, J = 170,4Hz) ; 63,4 (2CH₂-O, J = 6,8Hz) ; 16,4 (CH₃CMAO) ; 16,3 (2CH₃, J = 6,1Hz)

IR (cm⁻¹) : 1730 ($\nu_{C=O}$), 1635 ($\nu_{C=C}$), 1260($\nu_{P=O}$), 1140 (ν_{P-O}), 1050 (ν_{O-Et}), 1025 (ν_{O-Et}), 810 (ν_{C-Br}), 830 (ν_{CHarom}).

GC/MS (70 eV), 69 min, m/z (%) : 390[M⁺](6), 323-321(20), 124(20), 69(100), 41(34).

HRMS : calculé pour [C₁₅H₂₀BrO₅P, H⁺] : 391,0304, trouvé : 391,0309.

33- Méthacrylate de (4-Chlorophényl)diéthylphosphométhyle (Formule 16 : R=p-chlorophényl)

Rdt = 43%

Rf = 0,28

RMN¹H (CDCl₃)(δ ; ppm) : 1,3 (6''H'', q, J = 7,1Hz, CH₃) ; 2,0 (3''H'', s, CH₃CMAO) ; 4,1 (4''H'', m, CH₂-O) ; 6,1 (1''H'', d, J = 13,7Hz, CH-P) ; CH₂=: 5,7 (1''H'', s) et 6,3 (1''H'', s) ; 7,4-7,5 (4''H'', dd, système AA'XX' ; phényl)

RMN³¹P (CDCl₃)(δ ; ppm) : 16,5

RMN¹³C (CDCl₃)(δ ; ppm): 165,4 (C=O, J = 8,6Hz) ; 135,4 (C=) ; 132,8 (Carom) ; 131,6 (Carom) ; 129,4 (CHarom) ; 122,9 (CHarom) ; 127,1 (CH₂=) ; 70,1 (CH-P, J = 170,4Hz) ; 63,4 (2CH₂-O, J = 6,8Hz) ; 16,4 (CH₃CMAO) ; 16,3 (2CH₃, J = 6,1Hz)

IR (cm⁻¹) : 1730 ($\nu_{C=O}$), 1635 ($\nu_{C=C}$), 1260($\nu_{P=O}$), 1140 (ν_{P-O}), 1050 (ν_{O-Et}), 1025 (ν_{O-Et}), 830 (ν_{CHarom}).

34- Méthacrylate de diéthylphosphonométhyle (Formule 16 : R=H)

Rdt = 58,5 %

Rf = 0,24

RMN¹H (CDCl₃)(δ ; ppm) : 1,4 (6''H'', t, J = 7,0Hz, CH₃) ; 2,0 (3''H'', s, CH₃CMAO) ; 4,2 (4''H'', qu, J = 7,3Hz, CH₂-O) ; 4,5 (2''H'', d, J = 8,6Hz, CH₂-P) ; CH₂= : 5,7 (1''H'', s) et 6,2 (1''H'', s)

RMN³¹P (CDCl₃)(δ ; ppm) : 18,8

RMN¹³C (CDCl₃)(δ ; ppm) : 166,3 (C=O, J = 8,5Hz) ; 135,3 (C=) ; 126,8 (CH₂=) ; 62,7 (CH₂-O, J = 6,4Hz) ; 57,1 (CH₂-P, J = 145,3Hz) ; 18,2 (CH₃CMAO) ; 16,4 (CH₃, J=7,1Hz)

IR (cm⁻¹) : 1730 ($\nu_{C=O}$), 1640 ($\nu_{C=C}$), 1260($\nu_{P=O}$), 1160 (ν_{P-O}), 1050 (ν_{O-Et}), 1030 (ν_{O-Et})

GC/MS (70 eV), 41 min, m/z (%) : 236[M⁺](10), 208(10), 191(11), 180(8), 163(13), 124(12), 96(20), 69(100), 41(40).

HRMS : calculé pour [C₉H₁₇O₅P, H⁺] : 237,0886, trouvé : 237,0891.

35- Méthacrylate de 1,1-bis(diéthylphosphono)éthyle

Rdt = 54%

RMN¹H (CDCl₃)(δ ; ppm) : 1,2 (3''H'', t, CH₃) ; 1,4 (12''H'', m, CH₃) ; 1,9 (3''H'', s, CH₃CMAO) ; 4,2 (8''H'', m, CH₂-O) ; CH₂= : 5,6 (1''H'', s) et 6,2 (1''H'', s)

RMN³¹P (CDCl₃)(δ ; ppm) : 21,6

RMN¹³C (CDCl₃)(δ ; ppm) : 165,8 (C=O, J = 8,4Hz) ; 79,2 (C-P, J=168,7Hz) ; 62,7 (CH₂-O, J=7,5Hz) ; 61,5 (CH₂-O, J=7,1Hz) ; 18,2 (CH₃CMAO) ; 16,4 (CH₃, J=5,5Hz) ; 16,3 (CH₃, J=5,4Hz) ; 2,8 (CH₃, J=153,3Hz)

III. Synthèse des polymères méthacryliques phosphorés

1. Synthèse des homopolymères phosphorés

Dans un tricol, muni d'un thermomètre et d'un réfrigérant, sous atmosphère inerte, 5 g de monomère phosphoré est ajouté avec 1% molaire d'AIBN. Le mélange est alors chauffé durant 4 heures à 90°C, puis solubilisé dans un minimum de chloroforme (~10ml) et reprécipité dans 10 fois plus d'heptane. Après filtration sous vide, le solide obtenu est mis à sécher.

2. Synthèse des copolymères phosphorés

2.1. Polymérisation en masse

Dans un tricol, muni d'un thermomètre et d'un réfrigérant, sous atmosphère inerte, 2g de monomère phosphoré est ajouté, avec x grammes de MAM et 1% molaire d'AIBN. Le mélange est alors chauffé durant 4 heures à 90°C, puis solubilisé dans un minimum de chloroforme (~10ml) et reprécipité dans 10 fois plus d'heptane. Après filtration sous vide, le solide obtenu est mis à sécher.

$$x = \frac{31 \cdot y}{2,53 \cdot M} \times 100 - y$$

où x est la masse de MAM, y la masse du monomère phosphoré et M la masse molaire du monomère phosphoré.

2.2. Polymérisation en solution

Dans un tricol, muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une agitation magnétique, on place le monomère phosphoré avec du MAM, dans les proportions suivantes : 80/20, 65/35, 50/50, 35/65 et 20/80, avec 1% molaire d'AIBN et 7,3 équivalents d'acétonitrile, afin

d'obtenir des masses moléculaires moyennes du polymère de $100\,000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le mélange est alors chauffé durant 12 minutes à 80°C . Le solvant est alors évaporé. Le polymère est solubilisé dans un minimum de chloroforme ($\sim 3\text{ml}$), puis reprecipité dans 30ml d'heptane. Après filtration sous vide, le polymère obtenu est mis à sécher.

ANNEXE 1

Détermination des rapports de réactivité

I. ASPECT CINÉTIQUE.....	169
II. CLASSIFICATION DES DIFFÉRENTES COPOLYMERISATIONS.....	170
1. La copolymérisation idéale : $r_1.r_2=1$	171
2. Copolymérisation alternée : $r_1.r_2=0$	171
3. Cas général de copolymérisation : $r_1.r_2<1$	172
4. Copolymérisation en blocs : $r_1>1$ et $r_2>1$	172
5. Autres copolymérisations.....	172

ANNEXE 1

Détermination des rapports de réactivité

I. Aspect cinétique

Dans le cas d'une copolymérisation radicalaire avec le MAM, il n'existe plus d'équivalent de l'équation de Mayo, qui prévoit la taille des polymères (équation 3). Nous avons donc extrapolé cette équation afin de l'adapter à notre cas. A savoir des quantités précises d'initiateur permettraient de garder des masses moléculaires constantes d'un copolymère à l'autre.

$$\frac{1}{D_{pn}} = \frac{2 \cdot \sqrt{f \cdot k_d} \cdot \sqrt{k_{te}} \cdot \sqrt{I_2}}{(1+a) \cdot k_p \cdot [M]} + C_s \cdot \frac{[S]}{[M]} + C_{I_2} \cdot \frac{[I_2]}{[M]} + C_M + C_P \cdot \frac{[P]}{[M]}$$

Equation 3 équation de MAYO

D_{npi} = degré de polymérisation

$[M]$ = équation en monomère

$[S]$ = concentration en solvant

$[I_2]$ = concentration en initiateur

$[P]$ = concentration en polymère

a = terme qui tient compte de la terminaison ($0 < a < 1$)

C_i = rapport des constantes de vitesse de terminaison sur celle de propagation

L'équation de composition instantanée (équation 4), (équation de Mayo-Lewis)^[95] est la suivante :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \left(\frac{r_1 \cdot [M_1] + [M_2]}{r_2 \cdot [M_2] + [M_1]} \right) = \frac{r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}{r_2 \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]} + 1}$$

Equation 4 : Equation de Mayo-Lewis

r_1 et r_2 = rapports de réactivité.

Cette équation relie la vitesse de polymérisation de chaque monomère c'est à dire la composition du copolymère à la composition du mélange de monomères à un instant donné.

Les deux rapports de réactivité peuvent s'expliquer de la façon suivante :

- r_1 est le rapport de la constante de vitesse d'addition de M_1 sur le radical M_1^\bullet sur celle de l'addition de M_2 sur le radical M_1^\bullet
- r_2 est le rapport de la constante de vitesse d'addition de M_2 sur le radical M_2^\bullet sur celle de l'addition de M_2 sur le radical M_1^\bullet

La tendance à la copolymérisation correspond à des valeurs de r comprises entre 0 et 1. Une valeur de r_1 supérieure à l'unité signifie que M_1^\bullet s'additionne de préférence sur M_2 . Une valeur de r_1 égale à 0 signifie que M_1 ne peut pas homopolymériser. r_1 et r_2 ne dépendent que des monomères M_1 et M_2 et de leurs radicaux correspondants.

La connaissance des rapports de réactivité est essentielle pour estimer la distribution des unités monomériques dans la chaîne de polymère finale.

II. Classification des différentes copolymérisations

Selon les rapports de réactivité différents comportements peuvent être observés en matière de copolymérisation :

1. Copolymérisation idéale : $r_1 \cdot r_2 = 1$

L'équation 4 s'écrit alors :
$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

Les deux types de sites réactifs M_1^* et M_2^* ont alors la même affinité pour l'un des deux monomères. Les vitesses d'incorporation des deux monomères dans le copolymère sont indépendantes de la nature de l'unité terminale constituant le site actif.

Lorsque $r_1 = r_2 = 1$, les deux sites actifs possèdent la même affinité vis à vis des deux monomères. La composition du copolymère est égale à celle du mélange de monomères, les motifs M_1 et M_2 se plaçant au hasard le long de la chaîne de polymère. Un tel comportement est appelé aléatoire ou de Bernoulli.

Lorsque les rapports de réactivité sont différents, l'un des deux monomères est plus réactif que l'autre vis à vis des sites actifs : le copolymère contient alors une plus grande proportion du monomère le plus réactif, placé d'une manière aléatoire le long de la chaîne.

2. Copolymérisation alternée : $r_1 \cdot r_2 = 0$

♦ $r_1 = r_2 = 0$

Les deux monomères sont incorporés en quantités équimolaires et forment un arrangement alterné, non aléatoire, le long de la chaîne du copolymère. Ce type de copolymérisation est appelée copolymérisation alternée. Chaque site actif s'additionne préférentiellement à l'autre monomère : M_2 ne s'additionne que sur M_1^* et M_1 que sur M_2^* .

L'équation 4 se réduit alors à :
$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1$$

Le copolymère possède une structure alternée qu'elle que soit la composition du mélange de monomères.

♦ $r_1 \gg 0$ et $r_2 = 0$

Dans ce cas particulier, les deux types de centres actifs réagissent de préférence avec M_1 . Une tendance à l'homopolymérisation des deux monomères est observée : le monomère M_1 s'homopolymérise en premier jusqu'à la conversion totale, puis le monomère M_2 s'homopolymérise ensuite.

3. Cas général de copolymérisation : $r_1.r_2 < 1$

Lorsque le produit $r_1 \cdot r_2$ est compris entre 0 et 1, le copolymère sera statistique avec une tendance à l'alternance d'autant plus marquée que $r_1 \cdot r_2$ sera petit.

4. Copolymérisation en blocs : $r_1 > 1$ et $r_2 > 1$

Dans ce cas $r_1.r_2 > 1$ et la copolymérisation donne naissance à un copolymère bloc c'est à dire à un copolymère contenant dans sa chaîne des blocs homopolymères. Ce dernier type de copolymérisation a très rarement été observé par initiation radicalaire.

5. Autres copolymérisations

La plupart des mélanges de monomères se comportent de manière intermédiaire entre la copolymérisation idéale et la copolymérisation en bloc.

Pour des valeurs r_1 et r_2 toutes deux inférieures à l'unité, ceci arrive lorsque la fraction molaire du monomère dans le milieu est égale à la fraction molaire du même monomère dans le copolymère (copolymérisation azéotropique). Donc dans ce cas,

l'équation 4 s'écrit :
$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1}$$

REFERENCES

REFERENCES

- ¹ - V. Novozhilov, *Progress in energy and combustion science* **27** : 611-666, 2001.
- ² - W.A. Morris, *Fire Safety Journal*, **7** : 255-265, 1984.
- ³ - C. Vovelle, J.L. Delfau, *Technique de l'ingénieur, Combustion des polymères*, **A-3170**, 1-18, 1997.
- ⁴ - *Matières plastiques*, ed. Nathan, ISBN 2-09-176572, 1996.
- ⁵ - L. Chesney, *Techniques de l'ingénieur, Essais de réaction au feu*, **A-3540**, 1-11.
- ⁶ - J.W. Lyons, *chemistry and uses of fire retardants*, J. Wiley (N.Y.), 1970.
- ⁷ - G. Camino, L. Costa, G. Martinasso, *Polym. Degrad. and Stab.*, **23**: 359, 1989
- ⁸ - T. Kashiwagi, A. Inaba, J.E. Brown, K. Hatada, T. Kitayama, E. Masude, *Macromolecules*, **19** : 2160-2168, 1986.
- ⁹ - L.E. Manring, D.Y. Sogah, G.M. Cohen, *Macromolecules*, **22** : 4652-4654, 1989.
- ¹⁰ - L.E. Manring, *Macromolecules*, **22** : 2673-2677, 1989.
- ¹¹ - L.E. Manring, *Macromolecules*, **24**, 3304-3309, 1991.
- ¹² - B.J. Holland, J.N. Hay *Polymer*, **42** : 4825-4835, 2001.
- ¹³ - J. Song, C.H. Fisher, W. Schnabel, *Polym. Degrad. and Stab.*, **36**: 261, 1992.
- ¹⁴ - T.M. Aminabhavi, P.E. Cassidy, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **28(7et8)** : 717-751, 1989.
- ¹⁵ - X. Coquillaud, thèse de doctorat de l'université de Lille, N°1634, 1995.
- ¹⁶ - R. Delbourgo, H. Mellottée, *Techniques de l'ingénieur, Combustion*, **A-3170**, 1-18.
- ¹⁷ - J. Brossas, *Techniques de l'ingénieur, Retardateurs de flammes*, **AM-3237**, 1-11.
- ¹⁸ - J.W. Lyons, *J. Fire and Flamm.*, **1**: 302-311, 1970.
- ¹⁹ - F. Laoutid, thèse de doctorat de l'université de Montpellier II, 2003.
- ²⁰ - J. Zvonimir, *Polym. Degrad. and Stab.*, **64**: 47-487, 1999.
- ²¹ - F. Rahman, K.H. Langford, M.D. Scrimshaw, J.N. Lester, *The Science of the Total Environment*, **275** : 1-17, 2001.
- ²² - C. Shimasaki, N. Watanabe, K. Fukushima, S. Rengakuji, Y. Nakamura, S. Ono, T. Yoshimura, H. Morita, M. Takakura, A. Shiroishi, *Polym. Degrad. and Stab.*, **58**: 171-180, 1997.

-
- ²³ - M. Riess, T. Ernst, R. Popp, B. Müller, H. Thoma, O. Vierl, M. Wolf, R. Van Eldik, *Chemosphere*, **40**: 937-941, 2000.
- ²⁴ - S. Y. Lu, I. Hamerton, *Progr. Polym. Sci.* ; **27** : 1661-1712, 2002.
- ²⁵ - Y. Nagasawa, M. Hotta, K. Osawa, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **33** : 253-267, 1995.
- ²⁶ - G. Montauro, E. Scamporrino, D. Vitalini, *J. Polym. Sci : Polym. Chem. Ed.*, **21** : 3361, 1983.
- ²⁷ - G.L. Nelson, *J. Fire and Flamm.*, **5** : 125, 1974
- ²⁸ - C.P. Yang, S.S. Wang, *J. Polym. Sci, Part A: Polymer Chemistry*, **27**, 3551-3567, 1989.
- ²⁹ - J.M. Catala, J. Brossas, *Progr. Organic Coatings*, **22**, 69-82, 1993.
- ³⁰ - D.W. Allen, E.C. Anderton, C. Bradley, L.E. Shiel, *Polym. Degrad. and Stab.*, **47**, 67-72, 1995
- ³¹ - J.R. Ebdon, D. Price, B.J. Hunt, P. Joseph, F. Gao, G.J. Milnes, L.K. Cunliffe, *Polym. Degrad. And Stab.*, **69**, 267-277, 2000.
- ³² - D. Price, K. Pyrah, T.R. Hull, G.J. Milnes, D.D. Wooley, J.R. Ebdon, B.J. Hunt, C.S. Konkell, *Polym. Int.*, **49**, 1164-1168, 2000.
- ³³ - J.R. Ebdon, B.J. Hunt, P. Joseph, C.S. Konkell, D. Price, K. Pyrah, T.R. Hull, G.J. Milnes, S.B. Hill, C.I. Lindsay, J. McCluskey, I. Robinson, *Polym. Degrad. and Stab.*, **70**, 425-436, 2000.
- ³⁴ - D. Price, K. Pyrah, T.R. Hull, G.J. Milnes, J.R. Ebdon, B.J. Hunt, P. Joseph, C.S. Konkell, *Polym. Degrad. and Stab.*, **74**, 441-447, 2001.
- ³⁵ - D. Price, K. Pyrah, T.R. Hull, G.J. Milnes, J.R. Ebdon, B.J. Hunt, P. Joseph, *Polym. Degrad. and Stab.*, **77**, 227-233, 2002.
- ³⁶ - C.I. Lindsay, S.B. Hill, M. Hearn, G. Manton, N. Everall, A. Bunn, J. Heron, I. Fectcher, *Polym. Int.*, **49**, 1183-1192, 2000.
- ³⁷ - S. Zhu, W. Shi, *Polym. Degrad. and Stab.*, **80**, 217-222, 2003.
- ³⁸ - T. Jeanmaire, Thèse de doctorat de l'université de Montpellier II, 2002.
- ³⁹ - G. Odion, "La polymérisation : principe et applications", Polytechnica, 1994.
- ⁴⁰ - C.G. Overberger, E. Sarlo, *J. Polym. Sci. A.*, **2** : 1017, 1964.
- ⁴¹ - P. Chaudron, Thèse de doctorat de l'université de Metz, 1999.
- ⁴² - R.E. Buckles, J.E. Maurer, *J. Chem. Soc.*, 1585, 1953.
- ⁴³ - S. Winstein, L.L. Ingraham, *J. Am. Chem. Soc.*, **74** : 1160, 1952.
- ⁴⁴ - D.R. Dalton, V.P. Dutta, D.C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **90** : 5498, 1968.

-
- ⁴⁵ - C.O. Guss, R. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.*, **76** : 2549, 1955.
- ⁴⁶ - J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Third Edition, 1984.
- ⁴⁷ - M. Curci, thèse de doctorat de l'université de Metz, 1992.
- ⁴⁸ - B. Pees, Thèse de doctorat de l'université de Metz, 2001.
- ⁴⁹ - A.N. Pudovik, E.M. Faizullin, *Zh. Obsh. Khim.*, **34** : 882, 1964.
- ⁵⁰ - A.N. Pudovik, E.M. Faizullin, G.I. Zhuravlev, *Zh. Obsh. Khim.*, **36** : 1454, 1966.
- ⁵¹ - F. Texier-Boullet, A. Foucaud, *Synthesis*, **165**, 1982.
- ⁵² - D. Villemin, R. Racha, *Tetrahedron Letters*, **27** : 1789, 1986.
- ⁵³ - G.G. Yakobson, N.N. Konovola, *Chem. Abstr.*, **55** : 27172, 1961.
- ⁵⁴ - P.J. Baraldi, M. Guarneri, F. Moroder, G.P. Pollini, D. Simoni, *Synthesis*, **653**, 1982.
- ⁵⁵ - T. Jeanmaire, Thèse de l'université de Montpellier II, 2002.
- ⁵⁶ - J. Zon, *Synthesis*, **324**, 1981.
- ⁵⁷ - A.N. Pudovik, I.V. Konovalova, *Chem. Abstr.*, **57** : 3480, 1962.
- ⁵⁸ - E.A. Arbuzov, *J. Phys. Russ. Chem. Soc.*, **38** : 687, 1906.
- ⁵⁹ - D.M. Floyd, A.W. Fritz, *Tetrahedron letters*, **22** : 2847, 1981.
- ⁶⁰ - J. Villieras, M. Rambaud, *Synthesis*, **300**, 1983.
- ⁶¹ - J.P. Clayton, K. Luk, N. Rogers, *J. Chem. Soc. Perkin I*, **308**, 1979.
- ⁶² - P. Coutrot, C. Grison, C. Charbonnier, *Tetrahedron*, **48** : 9841, 1992.
- ⁶³ - P. Coutrot, A. Ghribi, *Synthesis*, **661**, 1986.
- ⁶⁴ - M. Fontanille, J.P. Vairon, *Techniques de l'ingénieur, Polymérisation*, **A-3040**, 1-12.
- ⁶⁵ - 5^{ème} congrès sur l'ignifugation des polymères, Salford, 1996, *Polym. Degrad. Stab.*, **54** : n°2-3, 1996.
- ⁶⁶ - E.F. McCord, W.L. Anton, L. Wilezek, S.D. Ittel, L.T.J. Nelson, K.D. Raffel, J.F. Hansen, C. Berge, *Macromol. Symp.*, **86**, 47-64, 1994.
- ⁶⁷ - F.C. Shilling, F.A. Bovey, M.D. Bruch, S.A. Kozlowski, *Macromolecules*, **18**, 1418-1422, 1985.
- ⁶⁸ - F. Tüdos, T. Kelen, T. Földes-Bereznich, B. Turcsanyi, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A10** : 1513, 1976.
- ⁶⁹ - J.P. Vairon, *Physico-chimie des polymères*, **vol. 1** : 7-40.
- ⁷⁰ - R.C. Ferguson, D.W. Ovenall, *Am. Chem., Div. Polym. Chem.*, **26** : 182-183, 1985.
- ⁷¹ - T. Kashiwagi, A. Inabi, A. Hamins, *Polym. Degrad. and Stab.*, **26** : 161-184, 1989.
- ⁷² - C. Depecker, B. Sombret, P. Legrand, *Analysis*, **13** : 349-355, 1985.
- ⁷³ - J.H. Flynn, L.A. Wall, *J. Res Ntl Bur Std*, **70A** : 487-523, 1966.

-
- ⁷⁴ - R.E. Lyon, *Thermochimica Acta*, **297** : 24-117, 1997.
- ⁷⁵ - C.D. Doyle, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6** : 639, 1962.
- ⁷⁶ - E. Jahnke, F. Loesch, F. Emde, *Tables of higher functions*, 6^{ème} ed., New York: McGraw-Hill, **18**, 1960.
- ⁷⁷ -J.H. Flynn, L.A. Wall, *J. Res. Ntl. Bur. Std*, **70A** : 487-523, 1966.
- ⁷⁸ - H.L. Friedman, *J. Polym. Sci., Part C*, **6** : 183, 1965.
- ⁷⁹ - B.L. Denq, W.Y. Chiu, K.F. Lin, *Polym. Degrad. J. Appl. Polym. Sci.*, **66** : 1855-68, 1997.
- ⁸⁰ - L.E. Manring, *Macromolecules*, **21** : 528, 1988.
- ⁸¹ - M. Ferriol, A. Gentilhomme, M. Cochez, N. Oget, J.L. Mieloszynski, *Polym. Degrad. Stab.*, **79** : 271-281, 2003.
- ⁸² - J.D. Peterson, S. Vyazovkin, C.A. Wight, *Macromol. Rapid Commun.*, **20** : 480-483, 1999.
- ⁸³ - J.D. Peterson, S. Vyazovkin, C.A. Wight, *J. Phys. Chem.*, **B103** : 8087-8092, 1999.
- ⁸⁴ - M. Cochez, M. Ferriol, J.V. Weber, P. Chaudron, N. Oget, J.L. Mieloszynski, *Polym. Degrad. Stab.*, **70** : 455-462, 2000.
- ⁸⁵ - M. Bugajuy, S. Bourbigot, M. Lebras, R. Delobel, *Polym. Int.*, **48** : 264-270, 1999.
- ⁸⁶ - J. Schwan, S. Ulrich, V. Batari, H. Ehrhardt, S.R. Silva, *J. Appl. Phys.*, **80** : 440-447, 1996.
- ⁸⁷ - M.A. Tamor, W.C. Vassell, *J. Appl. Phys.*, **76** : 3823-3829, 1994.
- ⁸⁸ - F. Tuinstra, J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.*, **53** : 1126-1130, 1970.
- ⁸⁹ - A. Gentilhomme, M. Cochez, M. Ferriol, N. Oget, J.L. Mieloszynski, *Polym. Degrad. and Stab.*, sous presse, 2003.
- ⁹⁰ - C.P. Fenimore, F.J. Martin, *Modern Plastics*, **44** : 141, 1966.
- ⁹¹ - D.W. Van Krevelen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31** : 269, 1977.
- ⁹² - D.W. Van Krevelen, *Polymer*, **16** : 615, 1975.
- ⁹³ - V. Babraukas, *Heat release and fire hazard*, **Vol. I** : 1-8, 1993.
- ⁹⁴ - C. Hugget, *Fire and Materials*, **4** : 61-65, 1980.
- ⁹⁵ - F.R. Mayo, F.M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc*, **66** : 1594, 1944.

LISTES

- **LISTE DES FIGURES**
- **LISTE DES SCHEMAS**
- **LISTE DES TABLEAUX**
- **LISTE DES FORMULES**
- **LISTE DES EQUATIONS**
- **LISTE DES FORMULES DES MONOMERES ETUDIES**

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Schéma de développement du feu	7
Figure 2 : cycle du feu pour un polymère organique.	8
Figure 3 : Triangle du feu.	9
Figure 4 : Principales étapes du processus de combustion du PMMA	23
Figure 5 : Exemples de composés méthacryliques halogénés utilisés pour l'ignifugation	29
Figure 6 : Différents monomères étudiés par Price et coll.	36
Figure 7 : Graphique représentant l'IOL en fonction du pourcentage de phosphore	39
Figure 8 : Produit secondaire formé lors de la synthèse du composé 28	60
Figure 9 : Schéma d'un homopolymère	62
Figure 10 : formules des différents monomères ayant été copolymérisés	63
Figure 11 : Schéma d'un copolymère MAM/MAP, le groupement R dépend de la formule du monomère (figure 11)	64
Figure 12 : formule du copolymère MAP (R=H) et MAM	65
Figure 13 : Spectre du copolymère MAP (R=H) et MAM ^[41-]	66
Figure 14 : Calcul des rapports de réactivité pour le copolymère MAP 34C (R=H) et MAM	70
Figure 15 : Calculs des rapports de réactivité pour le copolymère MAP 31C (R=Naphtyl) et MAM	70
Figure 16 : calculs des rapports de réactivité du copolymère MAP 32C (R=PhBr) et MAM	71
Figure 17 : Calculs des rapports de réactivité du copolymère MAP 33C (R=PhCl) et MAM	71
Figure 18 : courbe de calibration en CPG	74
Figure 19 : Distribution des masses molaires dans un échantillon de polymère 30C	75
Figure 20 : Exemple de détermination de la température de transition vitreuse	78
Figure 21 : Schéma de l'appareil d'analyse thermogravimétrique	83
Figure 22 : Programme de température utilisé	84
Figure 23 : Schéma du tube de pyrolyse en Py-GC-MS	85
Figure 24 : Courbes TG et DTG expérimentales pour le PMMA 996.000 g.mol ⁻¹	86
Figure 25 : Courbes TG et DTG expérimentales pour le PMMA 350.000 g.mol ⁻¹	87
Figure 26 : Courbes DTG expérimentale et simulée pour le PMMA 355 000g.mol ⁻¹ à 2 K.min ⁻¹ .	91
Figure 27 : Courbes DTG expérimentale et simulée pour lePMMA 996 000g.mol ⁻¹ à 2°K.min ⁻¹ .	92
Figure 28 : Application de la méthode de Friedmann au PMMA 996.000 g.mol ⁻¹ et 350.000 g.mol ⁻¹	93
Figure 29 : Thermogrammes simulés pour le PMMA 350 000g.mol ⁻¹	95
Figure 30 : Thermogrammes simulés pour le PMMA 996 000g.mol ⁻¹	96
Figure 31 : ATG et DTG du PMMA 996.000 g.mol ⁻¹	97

Figure 32 : Courbes TG et DTG pour les homopolymères phosphonés sous atmosphère inerte	99
Figure 33 : Courbes TG et DTG des copolymères phosphonés sous atmosphère inerte	101
Figure 34 : Courbes TG et DTG des copolymères phosphonés sous atmosphère inerte	102
Figure 35 : Pyrochromatogramme et spectres de masse obtenus pour le polymère 32H lors de sa seconde étape de dégradation.	107
Figure 36 : Courbes TG et DTG des homopolymères phosphonés sous air.	110
Figure 37 : Courbes TG et DTG des copolymères phosphonés sous air	112
Figure 38 : Courbes TG et DTG des copolymères phosphonés sous air	113
Figure 39 : Spectres infrarouge des copolymères phosphonés 34C (R=H), 32C (R=PhBr), 31C (R=Naphtyl).	116
Figure 40 : Spectres obtenus en microscopie RAMAN pour les résidus des copolymères 31C, 32C et 34C	118
Figure 41 : Appareil de mesure de l'IOL	123
Figure 42 : Image de l'appareil IOL modifié	124
Figure 43 : Courbe d'étalonnage de l'appareil IOL	125
Figure 44 : Schéma du cône calorimètre	126
Figure 45 : IOL en fonction du pourcentage de résidus sous air	128
Figure 46 : Comparaison du PMMA moulé et du PMMA en feuilles A- RHR : quantité instantanée de chaleur dégagée, B- THR : quantité totale de chaleur dégagée, C- Perte de masse en %, D- rapport COP/CO ₂ P produits, E- CO ₂ produit durant la combustion, F- CO produit durant la combustion.	130
Figure 47 : Comparaison du PMMA en feuilles avec nos polymères phosphonés en films A- RHR : quantité instantanée de chaleur dégagée, B- THR : quantité totale de chaleur dégagée, C- Perte de masse en %, D- rapport CO/CO ₂ produits, E- CO ₂ produit durant la combustion, F- CO produit durant la combustion, G- Taux de fumées dégagées, H- Quantité totale de fumées dégagées.	132
Figure 48 : Photos des résidus des copolymères phosphonés après leur combustion en cône calorimétrique	134
Figure 49 : Spectres infrarouge des copolymères phosphonés. A- 34C (R=H), B- 32C (R=PhBr), C- 31C (R=Naphtyl).	135
Figure 50 : Spectres obtenus en spectroscopie RAMAN pour les résidus des copolymères 31C, 32C et 34C.	136
Figure 51 : Schéma du calorimètre différentiel à balayage	143

LISTE DES SCHEMAS

Schéma 1 : Processus de combustion, CO provenant du matériau	10
Schéma 2 : Amorçage de la polymérisation radicalaire par l'AIBN	14
Schéma 3 : Réaction de propagation.	14
Schéma 4 : Réaction de terminaison par couplage de deux macromolécules.	15
Schéma 5 : Réaction de dismutation	15
Schéma 6 : Dégradation thermique par les liaisons anormales tête-tête.	16
Schéma 7 : Coupure homolytique des liaisons anormales vinyliques.	17
Schéma 8 : Scission homolytique avec effet de cage.	17
Schéma 9 : Scission initiée par le transfert de radicaux aux extrémités vinyliques en bout de chaîne.	18
Schéma 10 : Scission initiée par une coupure homolytique du groupement méthoxycarbonyle de la chaîne latérale	19
Schéma 11 : Rôle de l'oxygène sur l'étape de dégradation initiée par les liaisons tête-tête.	20
Schéma 12 : Condensation de l'acide phosphorique en acide pyrophosphorique ^{II}	24
Schéma 13 : Action des composés phosphorés comme catalyseur.	26
Schéma 14 : Exemples de phosphazène	26
Schéma 15 : Copolymère ignifugeant phosphoré (n=1,3 et R= Méthyl ou Ethyl)	27
Schéma 16 : Polymérisation du phosphore jaune en phosphore rouge	27
Schéma 17 : Mécanisme de réactions en chaîne des radicaux libres de haute énergie HO [•] et H [•]	29
Schéma 18 : formules de la mélamine et de la mélamine-cyanurate	34
Schéma 19 : Réaction de copolymérisation de deux monomères	37
Schéma 20 : Classement des monomères vinyliques, allyliques, acrylates et méthacrylates en fonctions de leurs réactivités	38
Schéma 21 : Synthèse de monomères acryliques comportant une fonction phosphate	43
Schéma 22 : Synthèse du chlorophosphate de diéthyle	44
Schéma 23 : Synthèse du phosphate d'allyle et de diéthyle	44
Schéma 24 : Synthèse de bromohydrine phosphatée	46
Schéma 25 : Condensation du chlorure de méthacryloyle sur un alcool	46
Schéma 26: Synthèse du méthacrylate bromé phosphaté	47
Schéma 27 : Synthèse d'ester méthacrylique époxydé	47
Schéma 28 : Condensation du chlorure de méthacryloyle sur des diols	48
Schéma 29 : Synthèse de méthacrylates ω-phosphatés	49
Schéma 30 : Synthèse du méthacrylate chloré phosphaté	50

Schéma 31 : Phosphatation d'un époxyde par activation du chlorure d'aluminium	50
Schéma 32 : Différentes voies de synthèse des méthacrylates phosphonés	51
Schéma 33 : Synthèse des α -hydroxyphosphonates	52
Schéma 34 : Mécanisme réactionnel de l'action des fluorures de césium ou de potassium	53
Schéma 35 : synthèse de α -hydroxyphosphonate de diéthyle à partir de triéthylamine	54
Schéma 36 : Synthèse des α -hydroxyphosphonates à partir de carbonate de potassium	55
Schéma 37 : Synthèse du acétylphosphonate de diéthyle	55
Schéma 38 : Synthèse du 1-hydroxy-1méthylméthylènebisphosphonate de diéthyle	56
Schéma 39 : Isomérisation par la triéthylamine	56
Schéma 40 : Synthèse d'esters phosphonates	57
Schéma 41 : Synthèse des acides ω -diéthylphosphonoalcanoïques	58
Schéma 42 : Synthèse des chlorures d'acide ω -phosphonés	59
Schéma 43 : Synthèse des méthacrylates ω -phosphonés	59
Schéma 44 : Synthèse de méthacrylates comportant une fonction phosphonate à partir de CMAO	60
Schéma 45 : Formation du radical péroxy	98
Schéma 46 : Principe de la DRIFT	115
Schéma 47 : Formation d'éthylène par réarrangement de Mc Lafferty	119
Schéma 48 : Formation d'éthanol	120
Schéma 49 : Coupures homolytiques de la chaîne latérale	120
Schéma 50 : Formation du phosphate de triéthyle	121

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Produits de thermolyse du PMMA sous air.	22
Tableau 2 : Différents produits phosphorés utilisés pour l'ignifugation des polymères	24
Tableau 3 : Rapports de réactivité de quelques monomères phosphonés usuels ^D	38
Tableau 4 : Synthèses de méthacrylates ω -hydroxylés	48
Tableau 5 : Synthèses des méthacrylates ω -phosphatés	49
Tableau 6 : Synthèses des α -hydroxyphosphonates de diéthyle	53
Tableau 7 : Synthèse des esters phosphonés	57
Tableau 8 : Synthèse des acides ω -diéthylephosphonoalcanoïques	58
Tableau 9 : Synthèse de phosphonates de diéthyle comportant une fonction chlorure d'acide	59
Tableau 10 : Synthèse de méthacrylates phosphonés comportant une fonction ester	60
Tableau 11 : Synthèse des méthacrylates α -phosphonés	61
Tableau 12: Rendements d'homopolymérisation	62
Tableau 13 : Rendements des copolymérisations	64
Tableau 14 : Pourcentages de monomères et de phosphore dans les copolymères	67
Tableau 15 : Résultats des rapports de réactivité pour les copolymères	72
Tableau 16 : échantillons étalons de PMMA	74
Tableau 17 : Masses molaires en nombre, en poids, en z et l'indice de polymolécularité de nos polymères	77
Tableau 18 : Températures de transition vitreuse des polymères phosphorés	79
Tableau 19 : Paramètres cinétiques apparents pour la dégradation thermique du PMMA 350 000 g.mol ⁻¹ .	91
Tableau 20 : Paramètres cinétiques apparent pour la dégradation thermique du PMMA 996.000 g.mol ⁻¹	92
Tableau 21 : Pertes de masse pour les homopolymères phosphonés	100
Tableau 22 : Température maximales et pourcentage de perte de masse des copolymères phosphonés	103
Tableau 23 : Identification par infrarouge des gaz émis lors de la dégradation thermique des homopolymères phosphonés sous atmosphère inerte	105
Tableau 24 : Identification par infrarouge des gaz émis lors de la dégradation thermique des copolymères phosphonés sous atmosphère inerte	106
Tableau 25 : Pertes de masse et pourcentages de résidus des homopolymères phosphonés sous air	109

Tableau 26 : Températures maximales et pourcentages de résidus des copolymères phosphonés sous air	111
Tableau 27 : IOL de polymères pour l'étalonnage de l'appareil	125
Tableau 28 : Indices d'oxygène limite des polymères phosphorés	127
Tableau 29 : Valeur obtenues par le cône calorimètre durant la combustion du PMMA	129
Tableau 30 : Valeurs obtenues par le cône calorimètre durant la combustion du PMMA et de nos polymères phosphonés	131

LISTE DES FORMULES

Formule 1 : Chlorophosphate de diéthyle	144
Formule 2 : Allylphosphate de diéthyle	145
Formule 3 : Phosphate de 3-Bromo-2-hydroxypropyle et de diéthyle et	145
Formule 4 : Synthèse du méthacrylate 2-bromo-3-diéthylphosphonoxypropyle	147
Formule 5 : Méthacrylate de 2,3-époxypropyle	148
Formule 6 : Méthacrylate ω -hydroxyalkyle	149
Formule 7 : Méthacrylates ω -diéthylphosphonoxyalkyle	150
Formule 8 : Synthèse du méthacrylate de 2-chloro-3-diéthylphosphonoxypropyle	151
Formule 9 : α -hydroxyalkylphosphonate de diéthyle	152
Formule 10 : 1-oxoéthylphosphonate de diéthyle	155
Formule 11 : 1-hydroxy-1,1-éthylènebisphosphonate de tétraéthyle	156
Formule 12 : ω -phosphonoalcanoate de triéthyle	157
Formule 13 : Acides ω -diéthylphosphonoalcanoïques	158
Formule 14 : ω -chlorocarbonylphosphonate de diéthyle	160
Formule 15 : Méthacrylate de 2-[ω -(diéthylphosphono)alkanoyloxy] éthyle	161
Formule 16 : Méthacrylate de 1-diéthylphosphonoalkyle	163

LISTE DES EQUATIONS

Equation 1 : Equation de MAYO-LEWIS	68
Equation 2 : Equation de linéarisation de Kelen-Tüdös	68
Equation 3 équation de MAYO	169
Equation 4 : Equation de Mayo-Lewis	170

FORMULES DES MONOMERES

Numéro	Noms	Formules
8	Méthacrylate de 3-diéthylphosphoxypropyle	
27	Méthacrylate de 2-[(diéthylphosphono)acétoxy]éthyle	
29	Méthacrylate de 2-[4-(diéthylphosphono)butanoyloxy]éthyle	
30	Méthacrylate de 1-diéthylphosphonohexyle	
31	Méthacrylate de diéthylphosphono(naphtyl)	
32	Méthacrylate de (4-bromophényl)diéthylphosphométhyle	
33C	Méthacrylate de (4-chlorophényl)diéthylphosphométhyle	
34C	Méthacrylate de diéthylphosphonométhyle	

Résumé

Le Polyméthacrylate de méthyle PMMA trouve de nombreuses applications dans différents domaines de l'industrie, mais cependant il est facilement inflammable. Son ignifugation représente donc un enjeu commercial important. Une méthode classique consiste à ajouter l'ignifugeant au polymère mais souvent au détriment du comportement mécanique du matériau. Pour pallier à ceci, nous avons donc fonctionnalisé ces polymères par des molécules phosphorées. Après leur caractérisation, l'étude de leur dégradation thermique, de leur comportement au feu, ainsi que celle des gaz émis lors de leur combustion et de leurs résidus, nous avons montré que ces nouveaux polymères avaient des propriétés retardatrices de flamme meilleures que celles du PMMA. Cette voie est prometteuse mais nécessite d'être combinée avec des méthodes d'additivation afin d'améliorer leur comportement au feu et de réduire la libération de CO et de fumées.

Abstract

Poly(methyl) methacrylate has a lot of applications in different fields in the industry, but it is easy flammable. Thus, its fireproofing is a main commercial aim. A classic method consists in adding flame retardants directly to the polymer, but this often modifies mechanic properties of the material. To alleviate to that, we grafted phosphorus molecules on these polymers. After their characterisation, the studies of their thermal behaviour and the studies of their emitted gases and their residues, we have shown that these new polymers have had better flame retardant properties than PMMA's ones. This way is promising but it requires to be combined with an additive method to improve the fire behaviours of these polymers and to reduce the smokes and CO production.

Mots-clés : PMMA – Polyméthacrylate de méthyle – MAM – Ignifugation – Retardant de flamme – Phosphoré – phosphonate – Méthacrylate de méthyle – ATG-IRTF – Py-GC-MS – RAMAN – Synthèse – Polymères – DRIFT – Microscopie électronique.