



HAL
open science

Conception et synthèse d'une matrice polymère thermoplastique pour l'obtention de matériaux composites recyclables, résistants au feu et utilisables dans l'industrie

Frédéric Bier

► To cite this version:

Frédéric Bier. Conception et synthèse d'une matrice polymère thermoplastique pour l'obtention de matériaux composites recyclables, résistants au feu et utilisables dans l'industrie. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2018. Français. NNT : 2018LORR0040 . tel-01920253

HAL Id: tel-01920253

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01920253>

Submitted on 25 Feb 2020

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>



THESE

Présentée pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE
Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

ECOLE DOCTORALE :
RP2E (Ressources Procédés Produits Environnement)

Conception et synthèse d'une matrice polymère thermoplastique
pour l'obtention de matériaux composites recyclables, résistants
au feu et utilisables dans l'industrie

Présentée et soutenue publiquement le mardi 20 février 2018
Par Frédéric Bier

Devant le jury composé de :

Mme Sophie DUQUESNE	Professeur	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille	Rapporteur
Mme Eliane ESPUCHE	Professeur	Université de Lyon	Rapporteur
M. Jean-Luc SIX	Professeur	Université de Lorraine	Examineur, co-directeur de thèse
M. Henri VAHABI	Maître de conférence	Université de Lorraine	Invité
M. Alain DURAND	Professeur	Université de Lorraine	Directeur de thèse

Réalisée au LCPM (Laboratoire de Chimie-Physique Macromoléculaire) :
1 rue Grandville, BP20451, 54000 NANCY, France

Table des matières

REMERCIEMENTS	2
LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS	3
INTRODUCTION GENERALE	5
CHAPITRE 1 – ETAT DE L’ART BIBLIOGRAPHIQUE	9
1. INTRODUCTION	9
2. L’IGNIFUGATION DES MATERIAUX	9
3. LE POLYMETHACRYLATE DE METHYLE (PMMA)	28
4. DEGRADATION THERMIQUE DU PMMA.....	36
5. LE DOPO, UN RETARDATEUR DE FLAMME	53
6. LES REACTIONS DU DOPO	64
7. CONCLUSION DE LA PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	76
CHAPITRE 2 – MATERIELS ET METHODES	78
1. METHODES ANALYTIQUES	78
2. MODES OPERATOIRES DES SYNTHESSES DES MONOMERES	86
3. METHODE DE POLYMERISATION RADICALE.....	91
CHAPITRE 3 – SYNTHESE ET CARACTERISATION DE MONOMERES A BASE DE PHOSPHORE A PROPRIETES RETARDATRICES DE FLAMME	93
1. INTRODUCTION	93
2. CONCEPTION DES MONOMERES.....	93
3. SOLUBILITE DES PRODUITS.....	94
4. SYNTHESE DE MONOMERES COMPORTANT DIFFERENTES FONCTIONS POLYMERISABLES.....	95
5. SYNTHESE DE MONOMERES METHACRYLIQUES AVEC DES BRAS ESPACEURS DE LONGUEUR VARIABLE	110
6. ANALYSE DES MONOMERES PAR RMN ¹³ C.....	118
7. ANALYSE DES MONOMERES PAR RMN ³¹ P.....	119
8. ANALYSE DES MONOMERES PAR RMN ¹ H DOSY	121
9. CONCLUSION SUR LA SYNTHESE DES MONOMERES A BASE DE DOPO	123
CHAPITRE 4 – HOMOPOLYMERES ET COPOLYMERES : SYNTHESSES ET CARACTERISATIONS	125
1. INTRODUCTION	125
2. HOMOPOLYMERISATION DU STYRENE ET DU METHACRYLATE DE METHYLE ET DETERMINATION DES CONDITIONS D’ETUDES	126
3. COPOLYMERISATION DES MONOMERES A BASE DE PHOSPHORE AVEC DU METHACRYLATE DE METHYLES.....	135
4. CONCLUSION	150
CHAPITRE 5 – DEGRADATION THERMIQUE DES HOMOPOLYMERES ET COPOLYMERES	152
1. INTRODUCTION	152
2. ANALYSES TGA ET PCFC DES COPOLYMERES CONTENANT DU DOPO	154
3. CONCLUSION	190
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	192
1. CONCLUSION GENERALE DE LA THESE	192
2. PERSPECTIVES	194
ANNEXES	196
TABLES DE REFERENCES	206
BIBLIOGRAPHIE	211

Remerciements

Cette thèse a été financée par l'université de Lorraine. Elle s'est inscrite dans le cadre du projet « RESINES IDEALES », rassemblant la société Arkema, le Pôle de Plasturgie de l'Est (PPE), le Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA), le Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS) et enfin le Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire (LCPM).

Ces travaux de thèse ont été réalisés au Laboratoire de Chimie-Physique Macromoléculaire (LCPM) de l'université de Lorraine. Les mesures d'ATG ont été réalisées au laboratoire LRGP.

Je remercie tout d'abord le directeur du LCPM et directeur de thèse : M. Alain DURAND, professeur à l'université de Lorraine pour son accueil au sein du laboratoire, puis pour sa confiance, sa patience, ses idées durant ces cinq années ; également mon co-directeur de thèse M. Jean-Luc SIX, professeur à l'université de Lorraine pour son aide et ses connaissances.

Je souhaite également exprimer ma gratitude à toutes les personnes qui m'ont aidées pendant cette période : M. Oliver FABRE, ingénieur au LCPM, pour sa disponibilité et son aide en RMN, M. Henri VAHABI, maître de conférence au LMOPS, pour son enthousiasme et son aide précieuse, M. Emilien GIROT, doctorant au LRGP pour ses explications en ATG et sa bienveillance, M. Henri Lenda, Mme Mathilde ACHARD et Mme Marie-Christine GRASSIOT techniciens au LCPM, pour leur aide et enfin, Mme Christine FIVET, secrétaire de l'école doctorale RP2E qui m'a beaucoup encouragé. Je remercie tous les professeurs, personnels, doctorants, post-doctorants et stagiaires que j'ai côtoyés pendant ces travaux.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude aux membres du jury pour leur lecture attentive et leur présence le jour de la soutenance et notamment à ceux que je n'ai pas encore cités ici : Mme Sophie DUQUESNE, professeur à l'UMET à l'école nationale supérieure de chimie de Lille et Mme Eliane ESPUCHE, professeur à l'IMP à l'université de Lyon.

Merci à tous mes professeurs.

Pour finir, je dédie ce manuscrit à ma famille pour leur soutien indéfectible, leur compréhension et leur amour. A mes amis. A Angèle.

Liste des symboles et abréviations

Abréviations	Français	English
A_i	aire sous le pic i d'un spectre RMN	area under the NMR pick i
<i>AIBN</i>	2,2'-azobisisobutyronitrile	2,2'-azobisisobutyronitrile
<i>All</i>	allyle	allyl
<i>Ar</i>	aryle	aryl
<i>ATG</i>	analyse thermogravimétrique	thermogravimetric analysis
<i>ATRP</i>	polymérisation par transfert d'atome	Atom Transfert Radical Polymerization
<i>BPO</i>	peroxyde de benzoyle	benzoyl peroxide
<i>Bu</i>	butyle	butyl
<i>cat</i>	catalyseur	catalyst
CCl_4	tétrachlorométhane	tetrachloromethane
$CDCl_3$	chloroforme deutéré	deuterated chloroform
$CHCl_3$	chloroforme	chloroform
$\delta^{13}C$	déplacement chimique du carbone	chemical shift of carbon
δ^1H	déplacement chimique de l'hydrogène	chemical shift of hydrogen
$\delta^{31}P$	déplacement chimique du phosphore	chemical shift of phosphorus
\mathcal{D}	dispersité	dispersity
<i>D</i>	coefficient moyen de diffusion ($cm^2 \cdot s^{-1}$)	average diffusion coefficient ($cm^2 \cdot s^{-1}$)
<i>DMF</i>	diméthylformamide	dimethylformamide
<i>DMSO</i>	diméthylsulfoxyde	dimethylsulfoxide
<i>DOPO</i>	oxyde de 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrène-10	9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene10-oxide
<i>DOSY</i>	Spectroscopie RMN à diffusion ordonnée	diffusion ordered NMR spectroscopy
<i>DSC</i>	calorimétrie différentielle à balayage	differential scanning calorimetry
<i>DTG</i>	analyse thermogravimétrique différentielle	Differential Thermogravimetric Analysis
<i>éb</i>	point d'ébullition	Boiling point
<i>eq</i>	équivalent	equivalent
<i>Et</i>	éthyle	ethyl
<i>EtOH</i>	éthanol	ethanol
<i>exp</i>	expérimental	experimental
<i>Fus</i>	point de fusion	melting point
<i>GPC (= SEC)</i>	chromatographie par perméation de gel	gel permeation chromatography
<i>h</i>	heure	hour
<i>HEMA</i>	méthacrylate d'hydroxyéthyle	hydroxyethyl methacrylate
<i>HRR</i>	taux de libération de chaleur	Heat Release Rate
<i>HSQC</i>	spectroscopie par cohérence monoquantique hétéronucléaire	Heteronuclear Single Quantum Coherence spectroscopy
<i>IO</i>	indice d'oxygène	oxygen index
<i>IR</i>	spectroscopie infrarouge	infrared spectroscopy
<i>IR(TF)</i>	Infrarouge à transformée de Fourier	Fourier transform infrared
<i>k</i>	constante de vitesse	reaction rate constant
<i>LOI</i>	indice limite d'oxygène	Limiting Oxygen Index
<i>m</i>	masse	mass
M_n	masse molaire moyenne en nombre ($g \cdot mol^{-1}$)	average molar mass in number ($g \cdot mol^{-1}$)
M_w	masse molaire moyenne en masse ($g \cdot mol^{-1}$)	average molar mass in mass ($g \cdot mol^{-1}$)
M_z	masse molaire moyenne viscosimétrique	viscosimetry average molecular weight
<i>Me</i>	méthyle	methyl
<i>MMA</i>	méthacrylate de méthyle	methyl methacrylate
<i>min</i>	minute	minute
<i>mol</i>	mole ou molaire	mole or molar
%m	pourcentage massique	mass percentage

$\%mol$	pourcentage molaire	molar percentage
N_A	nombre d'Avogadro	Avogadro constant
<i>PCFC</i>	calorimètre pyrolyse-combustion à flux	Pyrolysis-Combustion Flow Calorimeter
<i>Ph</i>	phényle	phenyl
<i>PMMA</i>	poly(méthacrylate de méthyle)	poly(methyl methacrylate)
<i>PMMA_a</i>	poly(méthacrylate de méthyle) atactique	atactic poly(methyl methacrylate)
<i>PMMA_i</i>	poly(méthacrylate de méthyle) isotactique	isotactic poly(methyl methacrylate)
<i>PMMA_s</i>	poly(méthacrylate de méthyle) syndiotactique	syndiotactic poly(methyl methacrylate)
<i>ppm</i>	parties par million	parts per million
ρ	masse volumique	volumic mass
<i>r</i>	diade racémique	racemic diad
$r_{x/y}$	rapport de réactivité	reactivity ratio
<i>R%</i>	rendement	yield
<i>RF</i>	Retardateur de Flamme	flame retardant
<i>RMN¹H</i> <i>RMN¹³C</i> <i>RMN³¹P</i>	spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire de proton (H), de carbone (C) ou de phosphore (P)	nuclear magnetic resonance spectroscopy of proton, carbon or phosphorus
<i>SEC (= GPC)</i>	chromatographie par exclusion stérique	Size Exclusion Chromatography
<i>T</i>	température ($^{\circ}C, K$)	temperature ($^{\circ}C, K$)
<i>T_c</i>	température de cristallisation	crystallization temperature
<i>T_C</i>	température plafond	Ceiling Temperature
<i>T_d</i>	température de dégradation	degradation temperature
<i>T_f</i>	température de fusion	melting temperature
<i>T_g</i>	température de transition vitreuse	glass transition temperature
<i>T_A</i>	température ambiante	room temperature
<i>T_g</i>	température de transition vitreuse ($^{\circ}C, K$)	glass temperature ($^{\circ}C, K$)
<i>TGA</i>	analyse thermogravimétrique	thermogravimetric analysis
<i>THF</i>	tétrahydrofurane	tetrahydrofuran
<i>THR</i>	Chaleur totale dégagée	Total Heat Release
<i>TMA</i>	analyse thermomécanique	thermomechanical analysis
<i>TMS</i>	tétraméthylsilane	tetramethylsilane
<i>TOF</i>	temps d'extinction	time to flame-out
<i>TTI</i>	temps d'allumage	time to ignition
$[\eta]$	viscosité intrinsèque	intrinsic viscosity
η_{rel}	viscosité relative	relative viscosity
η_{sp}	viscosité spécifique	specific viscosity
<i>UV</i>	ultraviolet	ultraviolet
\overline{X}_n	degré de polymérisation moyen en nombre	average degree of polymerization in number
ω	Fraction massique de monomère	mass fraction of monomer

Introduction générale

La protection de l'environnement représente le principal défi de ce début de siècle. En 2010, les transports représentaient 14,3 % des émissions de gaz à effet de serre¹. Réduire la masse des véhicules entraîne une diminution directe de leur consommation en carburant et constitue donc une piste très sérieuse de réduction de leurs émissions de gaz à effet de serre. Par exemple une diminution de 10 % de la masse des automobiles entraîne une réduction de 5 à 8 % de la consommation de carburant pendant que l'allègement de 100 kg d'un avion permet de transporter un passager supplémentaire et ses bagages durant plusieurs dizaines d'années².

Dans le contexte de cette stratégie de réduction de masse, les matériaux composites se substituent de plus en plus aux matériaux traditionnels. Constitués de l'assemblage de plusieurs éléments non miscibles (au moins deux) et de natures différentes (polymères, métaux, céramiques, verres), ils présentent souvent un rapport « propriétés mécaniques/poids » supérieur aux matériaux qui le constituent. Les composites sont constitués de renforts (le plus souvent de fibres) qui lui apportent la tenue mécanique et d'une matrice, le plus souvent de nature polymère, qui redistribue et transfère les contraintes mécaniques d'une fibre à l'autre. Ils sont aujourd'hui de plus en plus utilisés dans de nombreux domaines techniques tels que l'automobile, l'aérospatiale, le ferroviaire et ce principalement comme matériaux des pièces d'habillage (pare-chocs, plancher, intérieur de porte, etc.)^{3,4}

L'objectif fixé pour 2020 pour l'automobile (95 g de CO₂.km⁻¹ dans les transports contre 135 actuellement) et imposé aux constructeurs, ne pourra être atteint sans avoir diminué de façon importante la masse des automobiles (la diminution du poids est le levier technologique le plus important après l'amélioration de la motorisation⁵). Cette diminution ne pourra être atteinte sans l'utilisation des matériaux composites comme pièces de structures à la place des aciers et autres alliages métalliques.

A ce jour, certains matériaux composites assez onéreux (renforts constitués de fibres de carbone) commencent à être utilisés pour les véhicules automobiles très haut de gamme^{6,7} et dans les véhicules électriques ou dans des prototypes⁸, et parfois dans d'autres pièces comme des pare-chocs⁹ ou encore des planchers en composites polymères thermodurcissables / fibres de verres¹⁰. La grande majorité des matériaux composites produits contiennent des matrices thermodurcissables (environ 95 %¹¹ des composites à matrice polymère contre 5 % pour les thermoplastiques). Les principaux polymères utilisés dans les composites à matrice polymère pour l'automobile sont le polypropylène, le polyuréthane et le nylon¹². Les principaux polymères thermoplastiques utilisés dans les composites destinés au secteur aéronautique sont le polyéther-imide (PEI), le polyphénylsulfure (PPS), le polyéther-éther-cétone (PEEK), le polyéther-cétone-cétone (PEKK)¹³.

Les déchets plastiques sont partiellement valorisés (recyclage ou valorisation énergétique) dans l'industrie européenne. C'est dans le domaine des transports que cette valorisation est la moins importante et particulièrement en France (51,0 % de mise en décharge dans l'ensemble de l'Europe alors que c'est 71,5 % en France)¹⁴.

C'est dans ce contexte qu'est né le projet « Résines Idéales ». Ce projet rassemble la société Arkema, le Pôle de Plasturgie de l'Est (PPE), et trois laboratoires rattachés à l'université de Lorraine : le Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMETA, UMR 7563) pour la caractérisation thermomécanique des matériaux, le Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS, EA 4423) pour la résistance au feu et enfin le Laboratoire de Chimie Physique

Macromoléculaire (LCPM, UMR 7375) pour la chimie macromoléculaire, au sein duquel les travaux de thèse ont été effectués. Le projet « Résines idéales » a bénéficié d'un soutien de la Région Lorraine et de la Communauté Européenne (FEDER) après instruction par l'Agence de Mobilisation Economique. Ce projet à caractère pluridisciplinaire a impliqué un travail collaboratif entre les différents partenaires industriels et universitaires afin d'avancer dans l'élaboration de composites renforcés par des fibres longues (verre, carbone), à matrice acrylique ou méthacrylique, suffisamment faciles à mettre en œuvre, solides, résistants au feu et recyclables pour être utilisés comme pièces de structure dans le domaine des transports. Ce travail de thèse s'est déroulé principalement au LCPM (UMR 7375). Les expériences de microcalorimétrie de combustion ont été réalisées au LMOPS (EA 4423). Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP, UMR 7274).

L'objectif de ce travail de thèse est donc de concevoir de nouvelles matrices polymères thermoplastiques. Afin d'atteindre les objectifs de réutilisation ou de recyclabilité et des cycles de mise en forme courts, il a été décidé de s'orienter vers des matrices thermoplastiques (**Tableau 1**).

Matrice	Thermodurs	Thermoplastiques
Etat initial	liquide visqueux à polymériser	solide prêt à l'emploi
Stockage	réduit	illimité
Mouillabilité des renforts	aisée	difficile
Moulage	chauffage continu	chauffage et refroidissement
Cycle	long	court
Tenue au choc	limitée	Assez bonne
Tenue thermique	bonne	réduite
Chutes et déchets	perdus ou utilisés en charges	recyclables
Assemblage/mise en forme	délicat (collage)	facile/formage à chaud
Durabilité	excellente	bonne
Conditions de travail	émanations de solvant	sans solvant

Tableau 1. Comparaison entre les matrices thermodurcissables et thermoplastiques

Le choix du thermoplastique s'est rapidement orienté vers les résines méthacryliques, de par leur coûts abordables, la bonne connaissance générale présente dans la littérature et leurs propriétés mécaniques intéressantes. Cependant, le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) est un matériau facilement inflammable et l'amélioration de sa résistance au feu constitue un enjeu important. De plus les normes en termes de réaction au feu sont de plus en plus strictes, il faut donc pallier à ces désavantages pour que les matériaux composites soient une alternative crédible aux matériaux métalliques. Le but est donc d'améliorer suffisamment cette tenue au feu pour pouvoir passer les différentes normes en vigueur (NF ISO 3795, FMVSS302) tout en conservant la compatibilité avec les renforts du composite, la facilité de mise en œuvre et les propriétés mécaniques convenables pour leur utilisation ultérieure. Ce choix permet également d'envisager la recyclabilité du matériau, le PMMA ayant la particularité de reformer son monomère par traitement thermique via une réaction de dépolymérisation. La difficulté sera donc de pouvoir trouver une solution conservant le maximum des propriétés de la matrice (propriétés mécaniques et de mise en œuvre) tout en atteignant de nouvelles caractéristiques : réaction au feu (action des molécules à base de phosphore), homogénéité (pas de migration des additifs), mise en œuvre facile et recyclabilité (possibilité de récupérer un maximum de monomère par traitement thermique, malgré la présence des motifs retardateurs de flamme, c'est-à-dire une non-interférence entre le

mécanisme de dépolymérisation du PMMA et le mécanisme de dégradation des motifs retardateurs de flamme).

La méthode d'ignifugation spécifique qui a été retenue consiste à fixer des motifs retardateurs de flamme directement sur les unités de répétition constituant les macromolécules de la matrice. Pour cela, la stratégie retenue est de synthétiser des monomères comportant des groupements retardateurs de flamme et qui soient compatibles avec la matrice.

Cette voie d'ignifugation est désignée par le terme « voie réactive » et constitue la principale alternative à la « voie additive » classique qui consiste en l'ajout de charges solides (souvent des particules inorganiques) pour réduire l'inflammabilité du matériau (**Figure 1**). La « voie réactive », bien que plus complexe, présente plusieurs avantages liés à l'immobilisation des groupements retardateurs de flamme au sein des macromolécules : absence de migration et limitation de l'effet plastifiant des additifs. Cette « voie réactive » a certes déjà été explorée avec des composites à matrice thermodurcissable toutefois, dans le cas des composites à matrices de type méthacrylate, l'emploi de la « voie réactive » est peu utilisée au regard de la littérature.

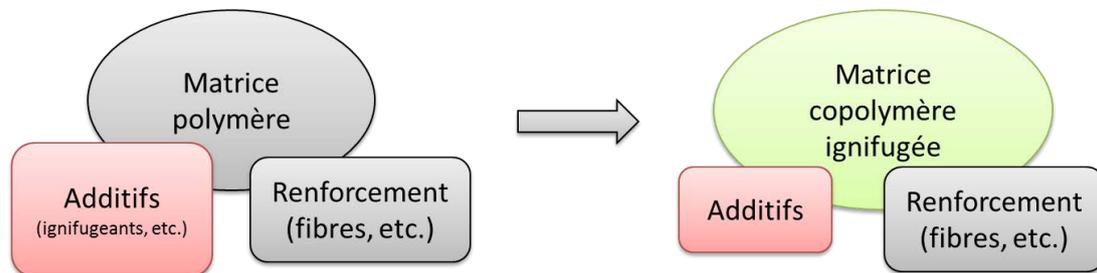


Figure 1. Modification de la composition générale d'un matériaux composite à matrice thermoplastique en passant d'un retardateur de flamme ajouté (voie additive) à un retardateur de flamme incorporé par voie réactive

L'incorporation réactive de monomères à base de phosphore a été étudiée dans divers types de polymères pour remplacer les composés halogénés^{15,16} (qui sont très efficaces mais qui accumulent danger pour la santé^{17,18}, toxicité^{19,20} et risque pour l'environnement²¹). Par exemple, les retardateurs de flamme phosphorés ont connu une évolution rapide de leur utilisation, du fait de leur aspect plus respectueux de l'environnement et de la santé. L'agent retardateur de flamme choisi pour ce travail est l'oxyde de 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrène-10 (DOPO), est non toxique. Encore très peu utilisé avec le PMMA son potentiel ignifugeant a été prouvé avec d'autres polymères^{Erreur ! Signet non défini.}. C'est un retardateur de flamme qui agit principalement en phase azeuse, ne formant que peu de résidus lors de la dégradation thermique du matériau ce qui laisse entrevoir la possibilité de produire un matériau composite davantage recyclable (plus de matière récupérée).

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous ferons un état de l'art sur la dégradation thermique et l'amélioration de la réaction au feu des matériaux polymères, les composés ayant des propriétés retardatrices de flamme et leur incorporation dans les matériaux polymères par la « voie réactive » et la « voie additive ». Nous examinerons tout particulièrement le PMMA et le DOPO. Cet état de l'art nous amènera à proposer de nouvelles stratégies d'amélioration de la résistance au feu du PMMA par la « voie réactive » en utilisant le DOPO comme précurseur de la synthèse de monomères.

Le second chapitre sera consacré à la description des techniques expérimentales utilisés dans ce travail pour la caractérisation de la structure chimique des molécules et des polymères ainsi que l'étude des propriétés thermiques des matériaux (transition vitreuse, dégradation thermique).

Les stratégies de synthèse de monomères phosphorés à propriétés retardatrices de flamme seront décrites dans le troisième chapitre. L'objectif sera d'obtenir une série de monomères fonctionnels dont différentes caractéristiques structurales seront variées afin de pouvoir moduler les propriétés des polymères préparés. Pour tous ces monomères, le groupement phosphoré retardateur de flamme sera obtenu à partir de DOPO.

Le quatrième chapitre décrira la préparation d'homopolymères et de copolymères statistiques par (co)polymérisation radicalaire des monomères phosphorés et de méthacrylate de méthyle. Ces polymères seront caractérisés en termes de composition moyenne, de distribution de masse molaire et de température de transition vitreuse.

La dégradation thermique des homopolymères et des copolymères statistiques sera étudiée dans le cinquième chapitre, sous atmosphère inerte (N_2) et sous air, en faisant appel à la microcalorimétrie de combustion et à l'analyse thermogravimétrique. Nous ferons ressortir les liens entre la structure chimique des (co)polymères et leur dégradation thermique.

Chapitre 1 – Etat de l’art bibliographique

1. Introduction

Ce chapitre de revue bibliographique vise à donner les éléments de contexte et à faire le point de l’état de l’art à propos de l’ignifugation du PMMA par la voie réactive. Dans cet objectif, le chapitre est organisé en plusieurs parties.

Dans la première partie, après une présentation générale de l’ignifugation des matériaux polymères, nous développerons de façon plus spécifique : l’ignifugation du PMMA, l’utilisation des composés phosphorés comme agents retardateurs de flamme, et enfin la copolymérisation du MMA avec des monomères comportant des groupements phosphorés.

Par la suite, après avoir rapidement évoqué les caractéristiques générales et les applications du PMMA, nous détaillerons les particularités de la dégradation thermique du PMMA, les mécanismes de thermodégradation et finalement les stratégies d’ignifugation du PMMA que l’on peut concevoir à partir de ces connaissances.

Enfin, la dernière partie sera consacrée à la chimie du DOPO. Nous récapitulerons les principales réactions qui ont été rapportées pour fonctionnaliser le DOPO ainsi que les autres possibilités de transformations chimiques présentées dans la littérature.

2. L’ignifugation des matériaux

2.1. Historique

Depuis les années 1970, les matériaux traditionnels (bois, métaux...) ont été remplacés par des matériaux polymères, ces derniers ayant l’avantage de leur polyvalence et de leur coût souvent inférieur.

Cependant, dans un certain nombre de cas, les polymères sont des matériaux plus facilement inflammables que ceux qu’ils remplacent. Cela implique qu’une fois commencée, la combustion est plus rapide²². Il est donc nécessaire d’augmenter la réaction au feu de ces matériaux. Dans ce but sont ajoutés des constituants appelés retardateurs de flamme (RF).

Les retardateurs de flamme sont l’objet d’une réglementation très stricte. Ainsi, depuis les années 2010, l’utilisation des polychlorobiphényles (PCB) et des polychloroterphényles (PCT) est interdite en raison de leur potentiel caractère cancérigène et des fumées toxiques qu’ils dégagent lors de la combustion. Deux directives européennes de 2002 et 2003 interdisent l’utilisation du penta-BDE (bromodiphényléther) et de l’octa-BDE^{23,24}. Par ailleurs la réglementation REACH²⁵ (l’enregistrement, l’évaluation, l’autorisation et la restriction des produits chimiques) interdit à l’échelle européenne l’utilisation des composés halogénés, qui sont les plus simples et les plus efficaces des retardateurs de flamme.

En conséquence, les recherches sur les RF se sont orientées vers des composés non-halogénés parmi lesquels ceux contenant du phosphore et/ou de l'azote constituent une alternative prometteuse²⁶.

Notamment, le remplacement des RF halogénés par des oxydes métalliques nanométriques et la combinaison des RF phosphorés avec les oxydes sont des voies permettant d'atteindre des seuils intéressants de retard au feu^{27,28,29,30,31}.

En plus d'éviter le départ de feu (et sa propagation éventuelle), l'incorporation de RF dans les matériaux polymères pourrait également contribuer à diminuer les quantités de fumées et de gaz toxiques qui sont libérés lors de la combustion de ces matériaux.

La fumée résulte de la combustion incomplète du mélange des composés aliphatiques et aromatiques issus de la pyrolyse. Les suies sont des composés lourds formés à partir d'espèces aromatiques comportant quelques cycles et sont constituées majoritairement de carbone et d'hydrogène.

La toxicité des gaz de combustion³² est également un facteur important à prendre en compte. Un des gaz les plus dangereux libérés lors d'un incendie est le monoxyde carbone. Il est indétectable (incolore, sans odeur, sans goût) et intoxique facilement les personnes lors d'incendie. L'acide cyanhydrique (HCN) est également un gaz dangereux, à de faibles concentrations. Sa présence dans la fumée peut entraîner des effets irréversibles sur la santé en seulement quelques minutes d'exposition. Il peut être généré par divers matériaux polymères tels que le polyuréthane et les polyamides.

2.2. Caractériser la dégradation thermique

L'évaluation et la caractérisation de la dégradation thermique sont des questions délicates. En effet de très nombreux paramètres entrent en considération lors d'une combustion, ce qui fait que de nombreux paramètres peuvent être évalués. Pour caractériser le comportement au feu d'un matériau et évaluer l'effet de RF, différents dispositifs expérimentaux ont été développés et conduisent à des grandeurs qui sont classiquement utilisées dans la littérature scientifique sur le sujet.

Parmi les techniques les plus utilisées, l'Analyse Thermogravimétrique (ATG, TGA en anglais, pour thermogravimetric analysis), permet de suivre la perte de masse (résultant de la dégradation) d'un matériau en fonction du temps ou de l'augmentation de la température. L'ATG fournit donc des graphiques (profil de dégradation) qui sont très variables selon la nature du matériau étudié et parfois même difficiles à comparer entre eux puisque le nombre d'étapes de dégradation, leurs températures de démarrage/de fin et l'amplitude de la variation de masse correspondante diffèrent. Ainsi, selon les auteurs et selon ce qui est le plus important pour l'application visée, les résultats expérimentaux de l'ATG peuvent être présentés sous la forme de la température à laquelle un certain pourcentage de masse est perdu (souvent entre 10 % et 50 %), ou à l'inverse sous la forme de la perte de masse atteinte à une certaine température (150 °C, 200 °C...). Enfin, le pourcentage de résidu de thermolyse récupéré à la fin de l'expérience (définie en temps ou en température) constitue également une grandeur caractéristique.

La microcalorimétrie de combustion (PCFC, Pyrolysis-Combustion Flow Calorimeter en anglais, pour Calorimètre pyrolyse-combustion à flux) est une technique qui permet de décomposer artificiellement la combustion en deux parties. Les phénomènes en phase gazeuse et en phase condensée sont isolés l'un de l'autre. Dans un premier temps sous l'effet de la chaleur en

atmosphère inerte se produit la dégradation de la phase condensée, puis sous l'effet de la chaleur sous air (ou mélange gazeux diazote/dioxygène 80/20) se produit le phénomène de combustion des gaz issus de la pyrolyse (étude de la dégradation en phase gazeuse). Les mesures de PCFC permettent de définir le THR (la chaleur totale dégagée), le HRR (flux calorifique) à partir des différents pics de dégradation, le HRC (capacité de débit calorifique) et le taux de résidu après thermodégradation.

Le test IOL (LOI en anglais pour Limiting Oxygen Index : Indice Limite d'Oxygène) permet de comparer l'inflammabilité des matériaux^{33,34}. C'est un test normalisé au cours duquel un échantillon de matériau en position verticale est enflammé avec un chalumeau dans une enceinte dont la composition en oxygène de l'atmosphère varie avec le temps. L'IOL mesuré correspond à la concentration d'oxygène minimale nécessaire pour entretenir la combustion du matériau testé pendant 3 minutes ou sur une longueur de 50 mm.

La technique du cône calorimètre³⁵ mesure l'évolution de la masse d'un échantillon (plaque), les concentrations en gaz (O_2 , CO et CO_2) émis et la densité des fumées³⁶. Le HRR est calculé à partir de la concentration en oxygène (dans la plupart des matériaux organiques, la quantité de chaleur dégagée est proportionnelle à la quantité d'oxygène consommée (relation de Huggett)³⁷. Le THR est obtenu par l'intégration de la courbe d'évolution du HRR par rapport au temps. Des paramètres comme le temps d'allumage (TTI) et le temps d'extinction (TOF) sont aussi mesurés lors de ces expériences.

La norme UL-94³⁸ décrit un test normalisé déterminant la tendance d'un matériau plastique à s'éteindre ou provoquer l'extinction de la flamme une fois que l'échantillon a été allumé. Le matériau est ensuite classé selon sa réaction au feu.

L'atmosphère des tests ci-dessus est modifiable³⁹, ainsi un gaz inerte (souvent Ar) peut être utilisé pour qu'aucune réaction parasite ne puisse avoir lieu, le diazote joue également ce rôle, le dioxygène n'est pas utilisé seul et pour simuler l'air un mélange 80/20 diazote/dioxygène est utilisé. Les analyses sous N_2 permettent de se focaliser sur les réactions qui ont lieu dans le matériaux en lui-même (phase condensée) en évitant d'avoir des réactions d'oxydation qui s'ajoutent aux précédentes. Cela permet aussi de mieux séparer les différentes étapes/phénomènes de thermodégradation. En présence d'oxygène, les réactions de dégradation se combinent, les phénomènes d'oxydation complexifient les étapes de dégradation. Il est possible de répéter les thermodégradations avec différentes concentrations en O_2 afin d'identifier son influence sur chaque étape.

2.3. Modes d'action des molécules retardatrices de flamme

Il existe différents phénomènes qui permettent à une molécule d'avoir une action retardatrice de flamme. Ces phénomènes peuvent être divisés en deux groupes d'actions (chimique et physique)⁴⁰.

L'action chimique du retardateur de flamme consiste à inhiber les réactions radicalaires de propagation de la flamme en phase gazeuse et à permettre ainsi un ralentissement de la réaction de combustion ou une décomposition accélérée par l'ignifugeant permettant le retrait de la zone de la flamme. L'action physique peut se faire de plusieurs manières : par refroidissement (additifs qui se décomposent de manière endothermique), par dilution (libération de gaz inertes diminuant la concentration de combustible dans la zone de flamme), par formation d'une couche protectrice (une couche isolante qui empêche aussi l'arrivée d'oxygène).

2.3.1. Les actions physiques

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

- Le refroidissement : lorsqu'un additif incorporé dans un matériau polymère se décompose de manière endothermique (en absorbant de la chaleur), celui-ci contribue à refroidir l'objet en feu. Si l'effet est suffisamment important, il peut amener le matériau à une température inférieure à celle entretenant le processus de combustion. L'efficacité est proportionnelle à la quantité introduite dans le matériau (par exemple le cas de la déshydratation des hydroxydes inorganiques dans le PMMA⁴¹).

- La dilution : les additifs qui vont se décomposer en formant et en libérant des gaz inertes vont diminuer la concentration en combustible dans la zone de la flamme (en phase gazeuse et solide). La température de la flamme va alors baisser. Un refroidissement a lieu puis, s'il est suffisamment important, une extinction de la flamme, car la limite minimale d'inflammation du mélange gazeux n'est plus atteinte. L'effet de dilution est souvent un effet secondaire positif induit par l'action d'agent RF plutôt qu'un effet principal.

- La formation d'un revêtement protecteur : le matériau combustible est protégé de la phase gazeuse et de la chaleur des flammes par une couche isolante solide (formation d'une couche carbonée ou phénomène d'intumescence). Le transfert de chaleur est ralenti et la phase condensée refroidit. L'oxygène nécessaire au processus de combustion est empêché de se renouveler par un effet barrière. Par exemple un polyuréthane contenant du polyphosphate d'ammonium et des nanotubes de carbone⁴² est une formulation intumescence.

2.3.2. Les actions chimiques

Le principe de ce mode d'action repose sur des réactions chimiques qui vont venir interférer avec les processus de combustion. Ces réactions peuvent se dérouler soit en phase solide soit en phase gazeuse :

- En phase gazeuse, le mécanisme radicalaire de la combustion est inhibé par l'ignifugeant, ce qui ralentit la propagation de la flamme. Par exemple les composés halogénés agissent selon ce mode : les radicaux H^{\bullet} et HO^{\bullet} produits réagissent avec les radicaux X^{\bullet} issus de la thermodégradation des retardateurs de flammes. Le but est la formation de radicaux moins énergétiques (ou des espèces non-radicales) ce qui ralentit le processus exothermique et réduire le supplément de gaz induit par la combustion.

- En phase condensée, il existe trois types de réactions :

- La décomposition accélérée : le polymère est dégradé plus rapidement par l'ignifugeant causant un écoulement prononcé du matériau et donc un retrait de la zone d'influence de la flamme.

- La formation de char : l'ignifugeant engendre une couche carbonée (réticulée et beaucoup moins inflammable que le polymère d'origine⁴³) par réaction chimique lors de l'augmentation en température. La surface du polymère devient isolante protégeant ainsi le polymère de la flamme (c'est le cas de la majorité des composés phosphorés utilisés avec le PMMA⁴⁴).

Certains retardateurs de flamme impliquent seulement une action physique (comme l'hydroxyde d'aluminium). Par contre, les différentes actions chimiques sont souvent accompagnées par au moins un processus physique (contre-exemple : halogénés). La combinaison de plusieurs mécanismes est à l'origine de synergies : par exemple synergie Si-P⁴², synergie P/Si (mise en évidence dans les époxy⁴⁵ ou dans des revêtements pour PA6⁴⁶, synergie P-graphène⁴⁷. La synergie P-N n'est pas toujours observée (avec⁴⁸ ou sans⁴⁹ liaison P-N dans le monomère).

2.4. L'influence des retardateurs de flamme : voie additive et voie réactive

Deux voies principales sont utilisées pour augmenter le retard au feu des polymères (**Figure 2**). Couramment, les propriétés de résistance au feu des matériaux polymères sont augmentées par des additifs qui sont le plus souvent : des hydrates minéraux (comme $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$), des composés halogénés (chlore, brome), des composés azotés (comme la mélamine⁵⁰...). Une alternative à cette approche, est l'incorporation chimique (liaison covalente) de groupements retardateurs de flamme au sein même des polymères constituant la matrice du composite final. C'est une approche connue qui peut apporter certains avantages par rapport aux additifs (**Tableau 2**).

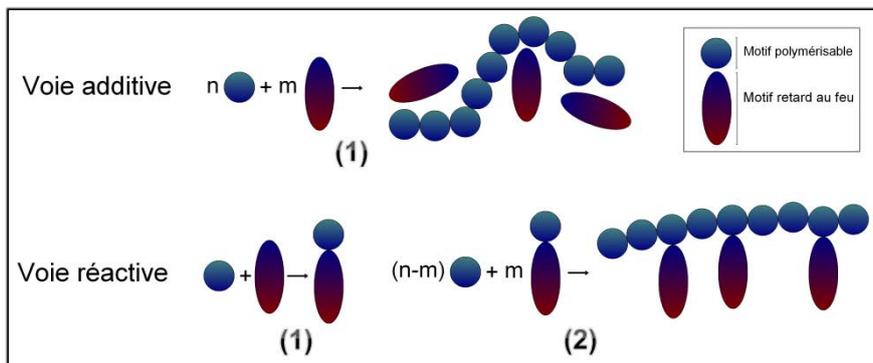


Figure 2. Schématisation des voies additive et réactive

Voie additive (incorporation dans la résine de charges, à hauteur de 20 %, 30 % ou plus en poids)

<i>Aspects positifs</i>	<i>Aspects négatifs</i>
<ul style="list-style-type: none"> - Moins cher - Largement applicable 	<ul style="list-style-type: none"> - Affecte les propriétés optiques, physiques et mécaniques de la matrice du polymère - Risque de diffusion des charges vers la surface du composite⁵¹ - Risque de création de plusieurs phases au sein de la matrice - Effet plastifiant de la matrice^{52,101} - Tenue au vieillissement à surveiller - Problème de filtration des charges lors d'une mise en œuvre par infusion du mélange résine+charges dans un renfort

Voie réactive (incorporation de motifs retardateurs de flamme dans les chaînes macromoléculaires)

<i>Aspects positifs</i>	<i>Aspects négatifs</i>
<ul style="list-style-type: none"> - Meilleure dispersion des groupements RF au sein de la matrice (une répartition homogène est possible) - Motifs RF immobiles dans le matériau - Efficace à des concentrations moins importantes - Moins de modification des propriétés du matériau 	<ul style="list-style-type: none"> - Affecte la cristallinité de la matrice - Nécessite de mettre au point la synthèse

Tableau 2. Avantages et inconvénients de l'ignifugation par voies additive et réactive

Enfin, il existe d'autres méthodes d'ignifugation comme le dépôt d'un physique de revêtement par un film de retardateur de flamme en surface du matériau.

2.5. Ignifugation des polymères

Le retard au feu des polymères est généralement augmentée par l'ajout de retardateurs de flamme. Les produits utilisés commercialement sont : les argiles^{53,54,55,56,57,58,59}, les hydroxydes doubles stratifiés (LDH)^{60,61}, la silice^{62,63,64,65,66}, polysilésquioxanes⁶⁷, le graphite^{68,69}, le carbonate de calcium⁷⁰, les oxydes d'alumine^{71,72}, l'oxyde d'antimoine⁷³, l'oxyde de fer^{28,55}, l'oxyde de titane^{28,55,73}, l'oxyde de zinc^{72,74}, le dihydroxyde de magnésium⁷⁵, l'argent⁷⁶, l'oxyde de titane⁷⁷, la zircone⁷⁸, des antioxydants phénoliques, des phosphites⁷⁹, des photoamorceurs⁸⁰, des nanotubes de carbone⁸¹ et des fullerènes C60^{82,83,84,85,86,87} (**Tableau 3**).

Un ignifugeant doit réunir de nombreuses qualités^{88,89,90} : efficacité élevée pour le polymère donné (une bonne ignifugation avec une faible quantité et un impact limité sur les autres caractéristiques), faible coût, compatibilité physique avec le polymère et les autres additifs (sans impact sur leurs fonctions propres), compatibilité avec le procédé de mise en œuvre, faible impact environnemental.

Type	Classe	Mode(s) d'action
Halogénés ⁹¹		Inhibition des réactions radicalaires en phase gazeuse
Inorganiques ⁹²	MDH, ATH	- Réaction de décomposition endothermique (libération d'eau) - Dilution des gaz combustibles - Formation d'une couche d'oxydes métalliques (effet barrière)
	Argiles	- Effet barrière (char ^a) ; - Limitation des mouvements de chaînes du polymère
	Oxydes métalliques	- Restriction de la mobilité des chaînes polymères et augmentation de la viscosité - Formation au cours de la combustion d'une couche barrière éventuellement carbonnée à la surface de l'échantillon - Inhibition des réactions radicalaires en phase gazeuse - Modification du mécanisme de dégradation
	LDH ^{93,94}	- Formation d'une couche d'oxyde réfractaire à la surface du matériau (effet barrière) - Libération d'eau (réaction endothermique) - Effet de dilution dans la phase gaz - Diminution des fumées
	HNT ^{95,96}	- Barrière thermiquement isolante à base d'oxyde - Piégeage des radicaux par Fe ₂ O ₃ - Piégeage des produits de dégradation dans les lumens
	Nanotubes de carbone ^{97,98}	- Formation d'une structure en réseau (effet barrière)
Azotés ^{99,100}		- Libération d'un gaz inerte (NH ₃) qui dilue les gaz combustibles - Catalyse la formation de char
Phosphorés ^{101,102}		- Formation d'un char par réaction entre l'acide polyphosphorique et le polymère - Libération de NH ₃ et H ₂ O, qui diluent les gaz combustibles dans la phase gazeuse
Borés ¹⁰³		- Réactions endothermiques (libération d'eau) - Formation de char
POSS		- Effet barrière suite à l'accumulation des POSS à la surface de l'échantillon

Tableau 3. Les principaux types d'ignifugeants utilisés dans les matériaux polymères¹⁰⁴

^a Le char est les résidus de la combustion d'un matériau. Le terme est apparenté au mot charbon mais est plus général. C'est ce qui a été brûlé.

2.6. Ignifugation du polyméthacrylate de méthyle par voie additive

Le PMMA peut être ignifugé par ajout de divers composés (**Tableau 4**) comme : les silicates¹⁰⁵ (dont la montmorillonite^{106,107,108}, l'hydroxyde d'aluminium^{41,109}, l'hydroxyde de magnésium¹¹⁰, l'oxyde de titane²⁸, l'oxyde d'antimoine¹¹¹, le polyphosphate d'ammonium (APP)²⁶, des composés à base de phosphore^{112,113}, ou d'étain¹¹⁴, des oxydes^{27,115,116}, des nanotubes de carbone²⁷...

Type	Exemples
Minéraux hydratés	Al(OH) ₃ , Mg(OH) ₂
Composés halogénés	HBCD (hexabromocyclododécane)
Composés azotés	Mélatamine, cyanurates
Composés phosphorés	Phosphore rouge, phosphates, phosphonates oligomériques ^{117,118}

Tableau 4. Principaux retardateurs de flamme commerciaux utilisés pour le PMMA¹¹⁹

2.6.1. Les additifs inorganiques

Ces composés sont très efficaces mais nécessitent d'être incorporés en proportions importantes et cela a un impact négatif sur les autres caractéristiques (notamment mécaniques).

Les additifs minéraux ne s'évaporent pas, ils se décomposent en formant des gaz ininflammables (H₂O, CO₂, HCl...), par réactions endothermiques. En phase gazeuse, ils agissent par dilution du mélange de gaz inflammable.

Les oxydes métalliques tels TiO₂²⁸, Fe₂O₃²⁸ et Al₂O₃²⁶, sous forme de nanoparticules, permettent l'amélioration de la stabilité thermique des polymères¹²⁰ et de leur réaction au feu³⁰. Cet effet est plus prononcé pour l'oxyde de titane que pour l'oxyde d'aluminium, avec une augmentation de 60 °C de la température correspondant à 50 % de perte de masse²⁷.

2.6.2. Les composés halogénés

Les composés halogénés sont très efficaces et ont été beaucoup utilisés. Mais leur impact négatif sur l'environnement et leur toxicité font qu'ils sont de moins en moins utilisés.

2.6.3. Les composés phosphorés

Les retardateurs de flamme contenant du phosphore interrompent le processus de combustion par la promotion de char. Ce char arrête le processus de décomposition (pyrolyse) et réduit le dégagement de gaz inflammables, fournissant également une barrière entre le matériau et la source de chaleur. Il existe aussi cependant des composés à base de phosphore qui agissent en phase gaz.

Les phosphates agissent sur la dégradation du PMMA en formant des anhydrides méthacryliques qui vont aider à la formation de char³⁰⁵. Un inconvénient des phosphates aromatiques, est qu'ils sont altérés par leur stabilité hydrolytique réduite et conduisent souvent à une perte de transparence, lorsqu'ils sont mélangés avec un polymère¹²¹.

2.6.4. Les composés azotés

Les retardateurs de flamme azotés fonctionnent de plusieurs façons. À des températures élevées, ils permettent la formation de composés stables qui empêchent le processus de décomposition (pyrolyse) et empêchent la libération des gaz inflammables. Ils libèrent également des gaz non-réactifs (NH₃) qui ralentissent la réaction en chaîne conduisant à la combustion.

2.6.5. Les polysulfides

Les additifs tels le poly(styrène disulfide) (PSD) ou le poly(styrène tétrasulfide) (PST)¹²² permettent d'augmenter la stabilité thermique du PMMA. Les radicaux thiyles formés par la dégradation des polysulfides empêchent la propagation de la dépolymérisation de la chaîne principale du PMMA (**Figure 3**).

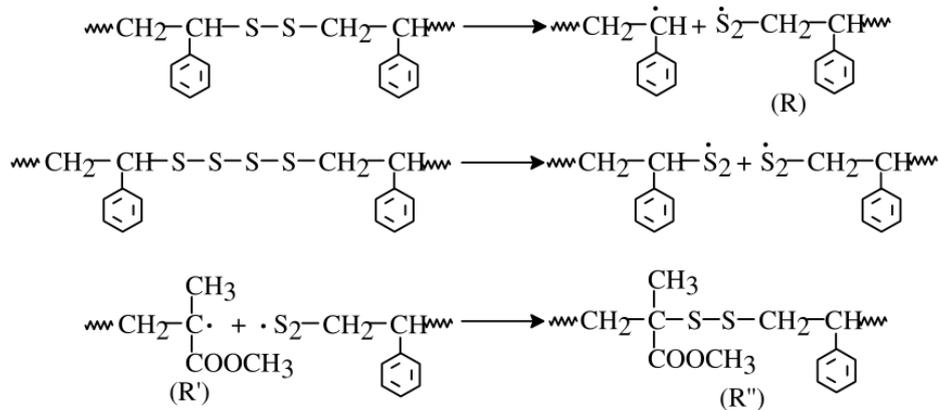


Figure 3. Formation et action des radicaux thiyles des polysulfides dans le PMMA¹²²

2.6.6. Les fullerènes C-60

Les fullerènes ont une action retardatrice de flamme⁸² dans le PMMA. Ce qui est intéressant avec l'ajout des fullerènes, c'est qu'ils agissent dès de très petites quantités (moins de 1 % en masse)¹²³. L'addition de petites quantités de C60 dans le PMMA retarde considérablement la dégradation thermique du polymère aussi bien dans le vide⁸² qu'en présence d'oxygène⁸³, le phénomène est attribué à l'interaction des C60 avec les macroradicaux générés et formant des espèces moins réactives. L'addition de C60 limite les réactions de scissions aléatoires de la chaîne principale.

2.6.7. Nanotubes de carbone¹²⁴

Les nanotubes de carbone ont un double avantage : leur potentiel de stabilisation thermique a été mis en évidence dans le cas du PMMA (**Figure 4**), en outre, ils peuvent être utilisés comme renforts dans les matériaux composites.

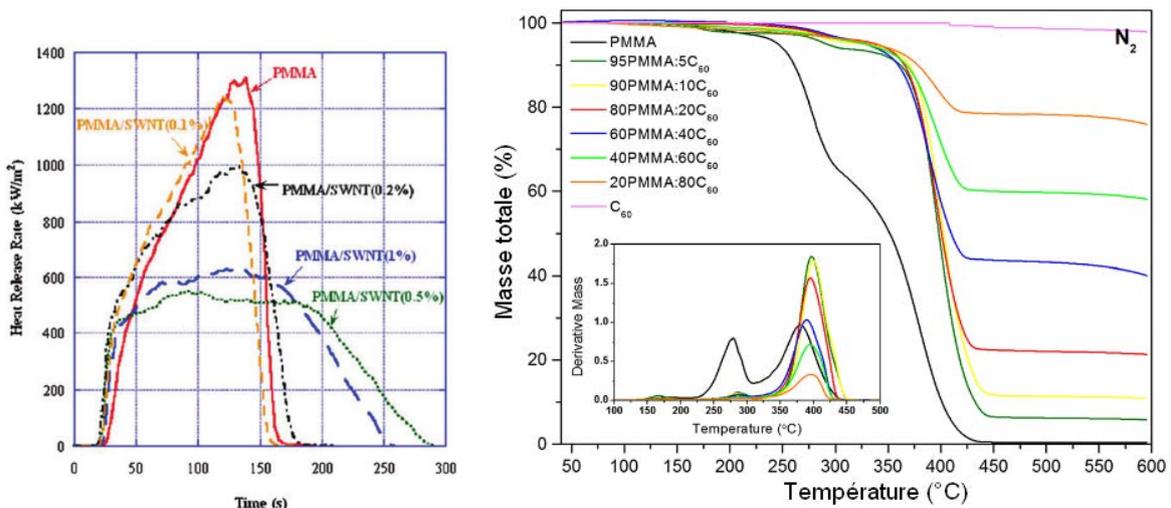


Figure 4. Effet de l'ajout de nanotubes de carbone (à gauche) et de fullerènes C60 (à droite) sur la dégradation thermique du PMMA^{125,123}

2.6.8. Inconvénients des ignifugeants dans le PMMA

Les propriétés optiques (transparence) et mécaniques sont affectées par l'addition de RF. De plus le vieillissement du PMMA est accéléré ce qui rend nécessaire l'addition de stabilisants. Par ailleurs, lors d'une combustion les retardateurs de flamme peuvent induire un dégagement de fumées alors que le PMMA seul n'en produit pas¹²⁶.

2.7. Effets de la voie additive : les additifs retardateurs de flamme

L'augmentation de l'IOL^b suggère une amélioration du comportement au feu d'un polymère. Une relation directe et linéaire entre le LOI et la T_g a été mise en évidence de manière expérimentale pour du PMMA chargé avec du TiO_2 et du Fe_2O_3 ²⁸. Si la T_g peut augmenter lors de l'ajout de charges minérales (restriction de la mobilité des chaînes), l'ajout d'additif RF peut au contraire abaisser la T_g et influencer négativement les propriétés mécaniques du polymère^{127,128}. L'incorporation de motifs RF dans la chaîne carbonée peut aussi entraîner un phénomène similaire mais il est parfois moins prononcé¹²⁹. La voie réactive constitue donc une alternative intéressante à la voie additive.

2.8. Propriétés des polymères ignifugés par voie réactive

2.8.1. Propriétés physiques

La voie réactive conduit à l'élaboration d'un matériau polymère dans lequel les motifs à caractère RF sont liés de façon covalente aux macromolécules. Ceci tend à favoriser une proximité spatiale des groupements RF et des liaisons covalentes susceptibles de se dégrader lorsque la température augmente. Par ailleurs, cela empêche toute diffusion des groupements RF au sein du matériau et favorise le maintien d'une dispersion isotrope. Tout ceci va dans le sens d'une utilisation plus efficace de l'additif, c'est-à-dire minimiser les quantités requises pour un résultat identique.

La copolymérisation entraîne souvent une perte de cristallinité en comparaison de l'homopolymère de référence. Toutefois, le PMMA commercial est amorphe et n'est donc pas impacté.

2.8.2. Propriétés thermiques

Dans certains cas, l'ajout d'une très faible quantité de comonomère dans une résine permet une facilité de mise en œuvre par une modification du comportement thermomécanique du matériau. Citons par exemple le cas du copolymère poly(éthylène-propylène). Il suffit d'ajouter de 1 à 5 % massique d'éthylène pour obtenir un matériau qui fond à une température moins élevée. Ceci facilite donc la mise en œuvre du polymère¹³⁰, tout en conservant des propriétés proches du polypropylène¹³¹.

2.8.3. La température de transition vitreuse

La combinaison de différentes unités de répétition au sein des macromolécules modifie la température de transition vitreuse du matériau polymère. Dans le cas où ces différentes unités de répétition sont parfaitement mélangées au sein du matériau, l'équation empirique de Fox^{132,133,134} décrit souvent assez correctement l'influence de la composition moyenne des macromolécules sur la

^b IOL (ou LOI en anglais) : le taux d'oxygène minimum dans un mélange oxygène-azote pour lequel la combustion, après amorçage, se propage.

température de transition vitreuse des matériaux polymères. Cette équation s'applique plus largement pour déterminer la température de transition vitreuse d'un mélange miscible de polymères, d'un copolymère statistique ou encore d'un mélange de polymère et de plastifiant (**Equation 1**).

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g,1}} + \frac{w_2}{T_{g,2}}$$

Équation 1. Relation de Fox

Avec : w_1 la fraction massique des unités de répétition provenant du comonomère 1
 w_2 la fraction massique des unités de répétition provenant du comonomère 2
 T_g est la température de transition vitreuse (en K) du copolymère statistique ou du mélange.
 $T_{g,1}$ est la température de transition vitreuse (en K) de l'homopolymère 1 (dans le cas du PMMA environ 383 K)
 $T_{g,2}$ est la température de transition vitreuse de l'homopolymère 2 (dans le cas d'un monomère ou d'un plastifiant, estimation usuelle : $T_g = 2/3 T_{\text{fusion}}$).

Il existe d'autres équations comme celles de Kwei¹³⁵, de Johnston¹³⁶ ou de Gordon-Taylor¹³⁷ (**Équation 2** Erreur ! Source du renvoi introuvable.).

$$T_g = \frac{T_{g,1} \cdot w_1 + K T_{g,2} \cdot w_2}{w_1 + K w_2}$$

Équation 2. Relation de Gordon-Taylor

Avec : w_1 la fraction massique du comonomère 1
 w_2 la fraction massique du comonomère 2
 T_g la température de transition vitreuse du copolymère statistique
 $T_{g,1}$ la température de transition vitreuse de l'homopolymère 1
 $T_{g,2}$ la température de transition vitreuse de l'homopolymère 2
 Avec $T_{g,2} > T_{g,1}$

K est un paramètre dépendant des densités ρ_i et des coefficients d'expansion $\Delta\alpha_i = \alpha_{\text{caout}} - \alpha_{\text{vitr}}$ (avec α_i en K^{-1}):

$$K = K_{G-T} = \frac{\rho_1 \Delta\alpha_2}{\rho_2 \Delta\alpha_1}$$

Dans l'hypothèse de l'additivité des volumes libres, K s'exprime comme le rapport des produits croisés de la masse volumique par la différence des coefficients de dilatation thermique avant et après la T_g .

La copolymérisation d'un comonomère RF avec du MMA ne suit pas forcément la prédiction de l'équation de Fox, par exemple les copolymères statistiques de phosphate de diéthyl 2-(méthacryloyloxy) éthyle (DMP) et MMA suivent plutôt une équation de Johnston¹³⁸.

2.8.4. Influence de la masse molaire

Dans le cas d'homopolymères constitués d'unités de répétition à caractère RF (comme les polyphosphates et polyphosphonates^{155,156,157,158,159,160}), il a été mis en évidence une influence de l'augmentation de la masse. Celle-ci peut avoir un impact positif sur les propriétés au feu (l'indice limite d'oxygène d'élastomères contenant du PPO (2,6-diméthylphénylène oxyde) augmente de 13 % lorsque la masse molaire est doublée¹³⁹).

2.8.5. Position des motifs retardateurs de flamme

La position des motifs à base de phosphore dans les chaînes macromoléculaires va influencer aussi les caractéristiques de réaction au feu des matériaux ignifugés^{140,141,142}. Des études avec le

polystyrène montrent que la résistance au feu peut être améliorée lorsque les motifs RF sont placés en bout de chaîne ou répartis dans les chaînes macromoléculaires de façon statistique.

2.8.6. Influence de la longueur du bras espaceur

Ici nous envisageons les cas où le motif retardateur de flamme est relié à la chaîne principale par un groupement espaceur flexible (par exemple un groupement hydrocarboné aliphatique). En liant chimiquement une chaîne latérale flexible à un polymère on peut s'attendre à une diminution de la température de transition vitreuse^{143,144} et de la stabilité thermique du polymère (par ajout de nouvelles étapes de dégradation)¹⁴³. Dans le cas d'un polymère semi-cristallin, une longue chaîne latérale peut permettre d'éloigner un groupement latéral de taille importante et faciliter une cristallisation¹⁴⁵.

Une étude de différents méthacrylates phosphatés (**Figure 5**), copolymérisés avec le MMA avec des quantités correspondant à une fraction massique de phosphore fixe (2,53 %), montre une longueur de bras espaceur optimale à 6-8 méthylènes pour laquelle l'IOL est maximal. Au-delà de ces valeurs l'IOL chute, pour les longueurs inférieures l'impact est moins important (**Figure 6**). L'explication proposée est qu'un minimum d'atomes de carbone est nécessaire pour former une sorte de croûte carbonée isolant le polymère, cependant lorsque le nombre de carbone augmente cela tend essentiellement à augmenter la quantité de combustible et donc à diminuer l'IOL¹⁴⁶. Cette même tendance concernant le nombre d'atomes de carbone a également été observée dans le cas du polyéthylène pour des additifs retardateurs de flamme (des acides alkylphosphoniques dont la partie alkyle varie de 4 à 12 groupes méthylènes et qui conduisent à des IOL maximum pour un nombre de méthylènes $n = 8$ et $n = 10$)¹⁴⁷.

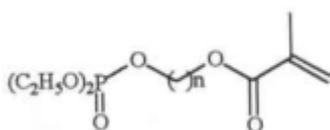


Figure 5. Méthacrylates phosphatés comportant un groupement espaceur aliphatique¹⁴⁶

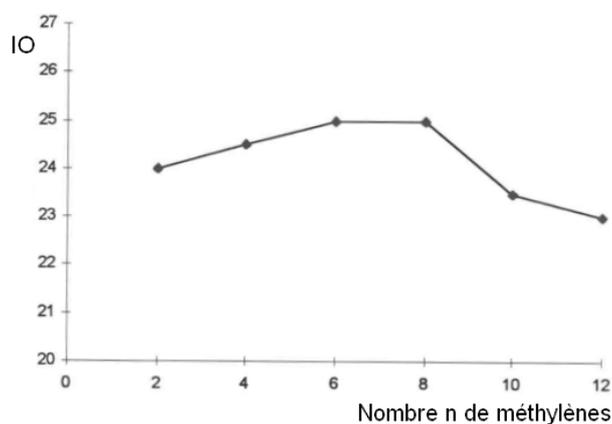


Figure 6. Variation de l'indice d'oxygène en fonction de la longueur du bras espaceur (nombre de motifs méthylènes) pour les polyméthacrylates phosphatés¹⁴⁶

Dans le cas de la température de transition vitreuse, l'influence de la taille d'un motif latéral alicyclique (3 à 11 méthylènes) avec une longueur de bras espaceur fixe (un méthylène) a été étudiée¹⁴⁸. L'introduction d'un espaceur méthylène éloigne le centre d'inertie du substituant de la chaîne principale, ce qui diminue l'encombrement stérique, introduit par les substituants alicyclométhyles, lors des rotations autour des liaisons du squelette carboné. Cet effet est plus important pour les cycles plus petits et moins flexibles (**Figure 7**).

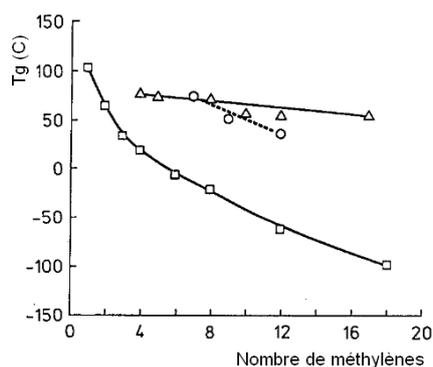


Figure 7. Température de transition vitreuse en fonction du nombre de groupe méthylène dans le groupement latéral pour les polyméthacrylates d'alicycliméthyles (○), d'alicycliques (△) et de n-alkyles (□)¹⁴⁸

En effet, les T_g chutent lorsque le groupe latéral est une chaîne alkyle dont la longueur augmente¹⁴⁹, cet effet est attribué à une plastification interne. Si le groupe latéral est un cycle sans bras espaceur en revanche, l'influence sur la T_g est moindre.

Les T_g des poly(p-alkylstyrènes) diminuent de 27 °C pour n = 2 groupes méthylènes jusqu'à un minimum de -65 °C pour n = 11, puis réaugmente ($T_g = 32$ °C pour n = 18)¹⁵⁰.

2.9. Composés phosphorés et ignifugation du PMMA

De manière générale plus le taux de phosphore incorporé augmente plus l'indice d'oxygène augmente^{151,152}. Différents additifs phosphorés sont utilisés pour l'ignifugation des polymères (Tableau 5).

Noms	Formules
Phosphates	$O=P(OR)_3$
Phosphonates	$R'-P(OR)_2$ O
Phosphinates	$R'-P(OR)$ O
Oxydes de phosphines	$R'-PR$ O
Phosphore rouge	P_n

Tableau 5. Les principales familles d'additifs à base de phosphore

2.9.1. L'acide phosphorique

Une des premières solutions qui a été entreprise fut l'ajout d'acide phosphorique dans le PMMA. En effet cet ajout permet de limiter la dépolymérisation du PMMA. Lors de la combustion de ce matériau constitué de PMMA et d'acide phosphorique, une élimination de groupes alcools de l'acide phosphorique se produit et conduit à la formation de ponts anhydrides. Cependant une migration de l'acide phosphorique en surface du matériau se produit au cours du temps, augmente l'opacité et le caractère hygroscopique¹⁵³.

2.9.2. Le phosphore rouge

Le phosphore rouge est un additif très efficace pour l'ignifugation de certains polymères (comme les polyesters ou les polyamides, la norme UL-94 V-0 est alors atteinte avec moins de 10 %

de charge). Cependant, le phosphore rouge s'avère très peu efficace pour des polymères hydrocarbonés dans lesquels il se transforme en phosphore blanc⁸⁹ (volatil).

Dans le PMMA, le phosphore rouge¹⁵⁴, agit par conversion des chaînes latérales en anhydrides cycliques, en acides carboxyliques et génère des cations phosphonium.

2.9.3. Le polyphosphate d'ammonium

Les polyphosphates et les polyphosphonates ont été parmi les premiers composés phosphorés à avoir été utilisés pour leurs propriétés RF^{155,156,157,158,159}.

Le polyphosphate d'ammonium (ou APP) se décompose suivant trois étapes¹⁶⁰. Premièrement, l'APP se condense en ultraphosphate (< 260 °C) avec libération d'eau (H₂O) et d'ammoniac (NH₃) qui restent progressivement piégés dans la matrice dû à la structure réticulée de l'ultraphosphate. Deuxièmement, il y a formation d'acide polyphosphorique (260-370 °C) par fragmentation d'ultraphosphate en sels de phosphate (libération d'H₂O et NH₃). L'acide polyphosphorique avec une structure fortement réticulée se forme également. Troisièmement, il se produit une dégradation thermique de l'acide polyphosphorique (> 370 °C).

2.9.4. Les phosphines aromatiques

Les phosphines aromatiques telles que l'oxyde de triphénylphosphine¹⁶¹, peuvent être ajoutées aux polyesters et donnent des résultats intéressants sur le taux de résidu et l'indice limite d'oxygène (LOI). De façon similaire, l'oxyde de bis(3-aminophenyl)-3,5-di(trifluorométhyl)phenylphosphine ajouté dans des polyimides pour des applications haute performance¹⁶².

2.9.5. Les phosphinates

Les phosphinates peuvent être utilisés dans les mêmes conditions que les phosphines, mais aussi en tant qu'additifs sous forme de sels métalliques, seuls ou avec d'autres retardateurs de flamme azotés ou phosphorés. Malgré une bonne efficacité ignifugeante, leur prix plus élevé constitue une limite à leur utilisation.

2.9.6. Les phosphates

Les phosphates sont efficaces en combinaison avec d'autres composés azotés comme par exemple la mélamine. Cependant quelques phosphates cycliques et/ou aromatiques¹⁶³ ont été développés avec des effets encourageants.

2.9.7. Les phosphonates

Les phosphonates cycliques¹⁶⁴ sont les plus prometteurs, avec leurs hauts taux de phosphore et leurs faibles volatilités. Des composés comme les dioxaphosphorinanes ou les spirocycles de pentaérythritol phosphonés^{165,166} suscitent un intérêt croissant. Les additifs phosphonates les plus connus sont ceux de la marque Antiblaze^{®167,168}, des produits commerciaux utilisés par exemple sur les fibres PET.

2.10. Influence de l'état d'oxydation du phosphore

Le degré d'oxydation du motif à base de phosphore a une influence importante sur la résistance au feu du matériau polymère modifié. Chaque état d'oxydation est plus ou moins efficace selon le matériau (**Tableau 6**).

Dans le PMMA, les phosphates en se décomposant produisent de l'acide phosphorique qui est un bon promoteur de char. Les phosphonates se décomposent plutôt en acide phosphonique, moins fort et moins efficace pour catalyser la réticulation^{169,170}.

Dans les époxydes, les phosphates sont très efficaces et forment une bonne quantité de char, les oxydes de phosphine en revanche sont les moins efficaces¹⁷¹. Dans les époxydes contenant du phosphore, la libération de molécules volatiles qui contribuent à l'extinction de la flamme diminue avec l'état d'oxydation du phosphore¹⁷².

Concernant les matériaux composites dans lesquels les renforts ne seraient pas ou peu inflammables (fibres de verre, fibres de carbone), ce sont les oxydes de phosphines qui seraient les plus efficaces, d'après les auteurs, la promotion de char serait dans ces cas-là moins important que l'activité retardatrice de feu en phase gazeuse¹⁷².

Type phosphore	Degré d'oxydation	Mode d'action
Phosphates	+V	Majoritairement phase condensée, bon promoteur de char ^{101,170,173} (PMMA, résines époxydes, résines acrylates)
Phosphites		Promoteur de char moyen ¹⁷¹ (résines époxydes)
Phosphonates	+III	Promoteur de char moyen ¹²⁷ (résines époxydes, résines acrylates), formation d'acide phosphonique, d'acide méthacrylique et de liaisons anhydrides ¹⁹⁶ (méthacrylates)
DOPO	+I	Majoritairement en phase gazeuse, faible promoteur de char¹⁷⁴ (résines époxydes)
Oxydes de phosphines	-I	Majoritairement phase gazeuse, faible promoteur de char ^{127,175} (PMMA, résines époxydes, PET)

Tableau 6. Modes d'action et mécanismes des composés RF à base de phosphore dans différentes matrices

2.10.1. La synergie azote-phosphore

Outre des synergies avec des particules d'oxydes métalliques et certains halogènes, la plus importante synergie du phosphore est celle avec les composés azotés. La présence d'azote accélérerait la formation d'acide polyphosphorique, intervenant comme agent déshydratant, menant à la formation d'une couche carbonée qui protège le substrat.

Les composés azotés peuvent empêcher les composés phosphorés de s'échapper par pyrolyse en phase gazeuse. Les synergies N-P peuvent permettre de passer assez facilement les normes anti-feu et sont également performants d'un point de vue écologique. Les phosphazènes sont des composés contenant les deux éléments, ils polymérisent et réticulent lors de la dégradation thermique pour former une couche pré-céramique très stable¹⁷⁶.

2.10.2. DOPO et synergie

Plusieurs synergies ont été rapportées avec le DOPO. L'ajout de boéhmite AlO(OH) (30 %m) réduit significativement la charge de DOPO requise, dans les époxydes novolaques¹⁷⁷, pour atteindre la norme anti-feu UL-94 V0¹⁷⁸ : la norme est atteinte avec 2,9 %m de DOPO (soit 0,4 %m de phosphore dans la matrice).

La synergie P-N est illustrée avec des dérivés DOPO-acrylamide¹⁷⁹ et DOPO-mélatamine^{127,180}, la synergie P-graphite avec le DOPO dans époxy¹⁰⁶. D'autres tentatives ont été faites avec du DOPO greffé sur des composés siloxanes¹⁸¹ ou encore du graphène¹⁷.

2.10.3. Remarque sur la toxicité des gaz

Des études ont montré que la présence d'ignifugeants à base de phosphore conduit quelquefois à une augmentation (ou une diminution) de la quantité de gaz toxiques, CO et HCN¹⁸², libérés lors de la combustion.

2.11. Le PMMA ignifugé par copolymérisation avec des monomères à base de phosphore

L'utilisation des composés phosphorés dans l'ignifugation du PMMA est aujourd'hui bien établie. Cependant, l'ajout de composés phosphorés nécessite des concentrations relativement fortes (généralement 10-40 % en masse) pour obtenir un effet convenable, ce qui nuit aux propriétés du matériau.

Une voie alternative (ou complémentaire), consiste à fonctionnaliser la chaîne polyméthacrylate par des groupements phosphorés. Dans la littérature, des groupements de type phosphonate ou phosphate ont été greffés sur des chaînes polymères. La synthèse de nouveaux monomères, suivie de la copolymérisation avec le MMA a également été réalisée par diverses équipes qui se sont ainsi attachées à étudier l'effet de la modification de la structure de la chaîne polymère sur les propriétés ignifugeantes des copolymères obtenus (une meilleure stabilité thermique que le PMMA).

Dès 1989, des copolymères de MMA et de 4-méthacryloxy-2,3,5,6-tetrabromobenzyl phosphonates ont été préparés¹⁸³ et la synergie brome/phosphore a été mise en évidence (**Figure 8**).

Plus tard, des polyméthylméthacrylates ω -phosphonés¹⁸⁴ ont été synthétisés et ont montré un accroissement important de l'indice d'oxygène limite (IOL) jusqu'à 60 % pour les méthacrylates les plus performants (à titre de comparaison, l'IOL est de 18 % pour le PMMA non-modifié). Mais ces PMMA téléchéliques (avec deux extrémités phosphonées) possédaient des masses molaires trop faibles pour être utilisés dans une application comme matériaux.

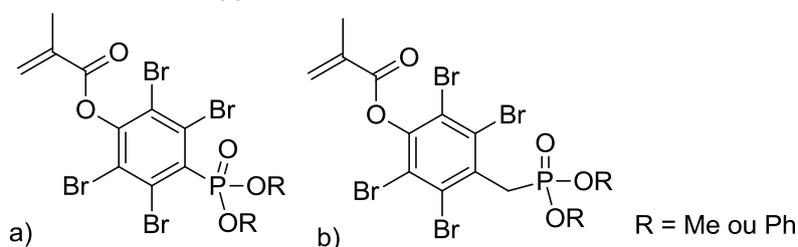


Figure 8. Monomères méthacrylate-phosphonates

Des études ont été menées¹⁷⁵ afin de comprendre de façon approfondie le comportement thermique et au feu de plusieurs copolymères du MMA avec différents monomères vinyliques phosphorés (**Figure 9**).

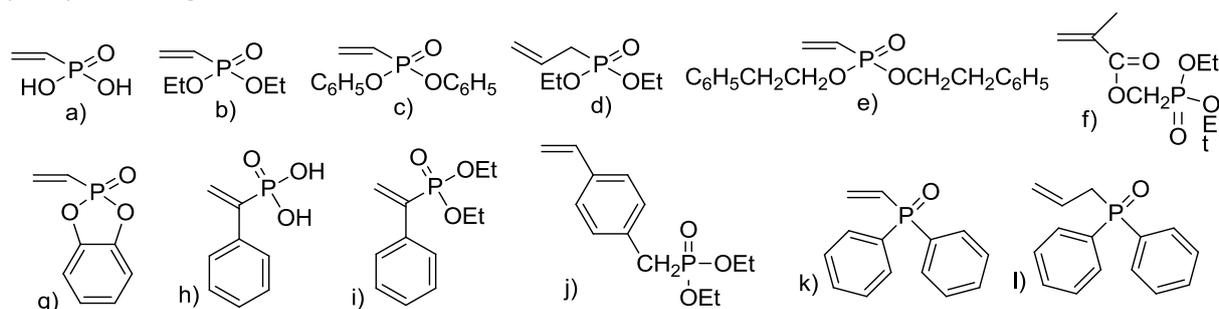


Figure 9. Différents monomères étudiés¹⁷⁵

Enfin des travaux relatifs au copolymère de MMA et d'éthylène méthacrylate phosphate ont été menés^{185,186}. À partir de 200-270 °C, la dégradation est principalement attribuable à l'éthérification des groupes hydroxyles et la dégradation rapide des groupes phosphates. Lorsque la température atteint 270 °C, les liaisons des groupes éther et carbonyle commencent à se briser rapidement, suivi de la dégradation de la chaîne alkyle, conduisant à la formation de structures polyaromatiques. Bien que les groupes phosphate se dégradent rapidement à des températures plus basses, la plupart reste dans le matériau. Ces composés peuvent réagir entre eux pour former des structures P–O–P conduisant à une réticulation¹⁸⁵. Le LOI de l'homopolymère atteint 28 % et devient conforme à la norme UL-94 V0, la dépolymérisation est freinée¹⁸⁶.

2.11.1. Influence de la répartition du phosphore au sein de la chaîne polymère

Les propriétés spécifiques des monomères et polymères organophosphorés (ignifugation, adhésion, anticorrosion...) sont liées à la quantité ainsi qu'à la répartition des motifs phosphorés dans les macromolécules¹⁸⁷. Ainsi, la connaissance des rapports de réactivité r_1 et r_2 permet d'estimer l'influence du phosphore introduit et la distribution des monomères le long de la chaîne carbonée.

Les rapports de réactivité r_1 et r_2 , du MMA copolymérisé avec des comonomères méthacryliques, allyliques et vinyliques phosphonés sont donnés dans le **Tableau 7**. Les monomères (méth)acrylates sont bien plus réactifs en copolymérisation que leurs homologues.

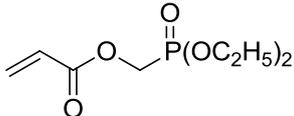
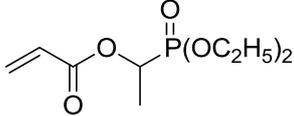
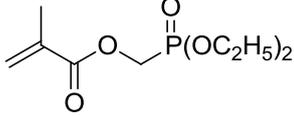
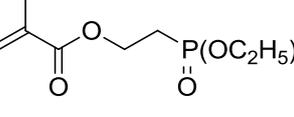
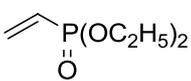
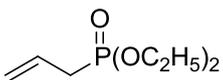
Monomère	r_1 (MMA)	r_2 (monomère)
	0,27	1,88
	0,15	2,02
	0,50	1,43
	0,50	1,43
	0,04	11,2
	0,04	6,1

Tableau 7. Rapports de réactivité du MMA avec quelques monomères phosphonites et phosphonates¹⁸⁸

Lorsque le phosphore est contenu dans la chaîne macromoléculaire plutôt que sur une chaîne latérale, il aurait un meilleur impact sur les performances retardatrices de flamme¹⁸⁹, cependant, la différence serait bien plus importante pour les polyuréthanes que pour le PMMA.

D'un point de vue mécanistique, les espèces phosphorées liées de façon covalente aux chaînes polymères peuvent développer, en plus d'une efficacité en phase gazeuse, des actions en

phase condensée⁹. En effet la fixation d'un groupement phosphoré par liaison covalente induit un rapprochement spatial pouvant favoriser la création de char.

Du point de vue thermique et de combustion les gains de LOI peuvent être plus importants en voie réactive qu'en voie additive pour un taux de phosphore fixé à 3,5 %m¹⁰¹ avec un gain de LOI (passant de 22,7 à 25,0) par le seul fait de fixer des motifs triéthylphosphate sur les chaînes carbonées PMMA.

2.11.2. Le PMMA ignifugé par copolymérisation avec des (méth)acrylates à base de phosphore

LE PMMA a été parfois ignifugé par copolymérisation de son monomère MMA avec des monomères synthétisés pour contenir un motif contenant un groupe phosphore à potentiel ignifugeant. La **Figure 10** présente quelques exemples qui seront évoqués pour comparaison, mais il en existe d'autres¹⁹⁰.

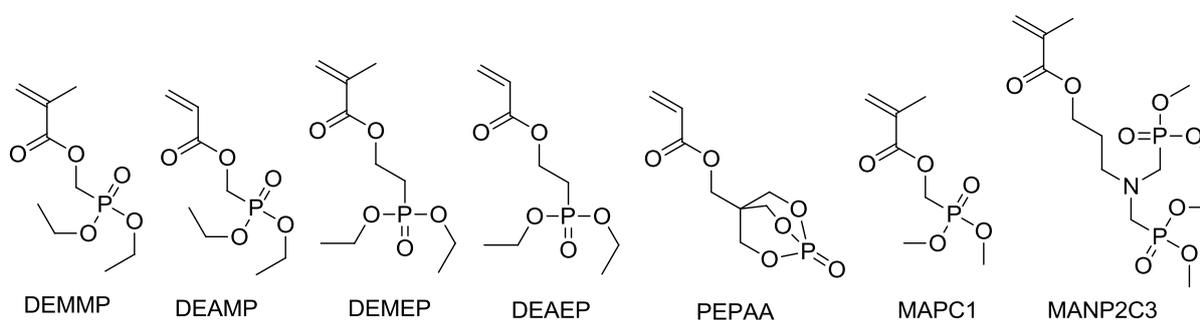


Figure 10. Exemples de monomères à base de phosphore copolymérisés avec du MMA

2.11.2.1. Copolymérisation du MMA avec PEPAA

Plus il y a de comonomère phosphoré PEPAA, plus la tenue au feu du copolymère augmente¹⁹¹ (**Tableau 8**). Lacopolymérisation de son équivalent méthacrylate (le méthacrylate de 1-oxo-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2,2,2]oct-4-ylmethyl¹⁹² ou PEPAM) a également été étudiée. Alors que le PMMA perd 31 % de sa masse initiale à 285 °C, et 68 % à 369 °C, l'homopolymère de PEPAM présente une décomposition uniquement dans la région de 400 °C. La copolymérisation avec 5 %mol de PEPAM n'amène pas d'effet significatif. Avec 10 %mol de comonomère, deux pics de perte de masse sont présents : le premier à 23 % de perte de masse, le principal événement thermique se produisant à 391 °C. Avec 20 %mol de comonomère, la perte de masse initiale est de 19 % à 402 °C. Avec 30 %mol, le premier pic de décomposition forme un épaulement du second pic. Cet épaulement disparaît à 50 %mol.

(co)polymère	%m PEPAA	LOI	pHRR (kW.m ⁻²)	résidus (%) N ₂ / air
PMMA	0	17	294	0/0
MMA/PEPAA	2,5	18	224	1,0/2,0
MMA/PEPAA	5	20	232	3,0/4,2
MMA/PEPAA	10	23	232	7,1/9,7

Tableau 8. Caractéristiques thermiques des copolymères PMMA/PEPAA

2.11.2.2. Copolymérisation du MMA avec MAPC1 et MANP2C3

Le comonomère MAPC1 apporte une bonne résistance thermique, notamment par la formation de char (donc mécanisme en phase condensée)¹⁹³ (**Tableau 9**). Le comonomère MANP2C3 possède deux atomes de phosphore ce qui permet une plus grande quantité relative de cet élément

et conduit donc à incorporer moins d'unités fonctionnelles dans les chaînes. Ceci peut être intéressant dans le but de diminuer l'impact sur les propriétés mécaniques. Son efficacité est presque comparable au MAPC1^{48,194}.

(co)polymère	%m MAPC1	%m P	sumHRC (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)	THR (kJ.g ⁻¹)	résidus (%) N ₂ / air
PMMA	0		438	23	0/-
MMA/MAPC1	50		200	12	23/-
PMMA		0	460	26	0/-
MMA/MAPC1		10	181	16,1	24/22
MMA/MANP2C3		12,7	214	15,7	22/18

Tableau 9. Caractéristiques thermiques des copolymères PMMA/MAPC1¹⁹³ et PMMA/MANP2C3¹⁹⁴

2.11.2.3. Copolymérisation du MMA avec DEMMP diéthyl methacryloyloxymethyl phosphonate)¹⁰² et ses dérivés et comparaison avec la voie additive

Pour cette série de composés, l'incorporation par voie réactive montre des avantages supplémentaires par rapport aux gains obtenus par voie additive : une baisse du HRR et un taux de résidus (char) plus important pour un même taux de phosphore (et pour un motif identique)⁵². L'ajout d'un substituant latéral naphthalène ou bromobenzène modifie légèrement les caractéristiques de retard au feu¹⁵⁶.

(co)polymère	%m P	LOI	TTI (s)	HRR (kW.m ⁻²)	HRR moy. (kW.m ⁻²)	EHC moy. (kJ.g ⁻¹)	résidus (%)
PMMA	0	17,8	53	640	174	23,3	1,3
PMMA+TEP	3,5	22,7	52	501	147	19,1	2,5
PMMA+DEEP	3,5	22,4	63	583	193	22,6	2,7
MMA/DEAMP	3,5	-	82	414	166	17,5	9,2
MMA/DEMMP	3,5	22,8	58	460	171	19,3	6,7
MMA/DEAEP	3,5	28,1	88	383	139	19,7	10,7
MMA/DEMEP	3,5	25,0	75	294/383	84/121	13,7/19,9	15,9/20,6

Tableau 10. Caractéristiques thermiques des mélanges PMMA+TEP et DEEP et des copolymères correspondants

Une comparaison du point de vue résistance au feu a été effectuée entre des monomères phosphatés acrylate (DEAMP avec un bras espaceur (CH₂), DEAEP avec un bras espaceur (CH₂)₂) et méthacrylate (DEMMP avec un bras espaceur (CH₂), DEMEP avec un bras espaceur (CH₂)₂) et leurs équivalents en additifs phosphonate (DEEP) et phosphate (TEP)¹⁶⁹. Tous les composés ont une action retard au feu, les monomères acrylates et ceux ayant un bras espaceur composé de deux méthylènes semblent plus efficaces (**Tableau 10**).

L'étude au cône calorimètre montre que le débit calorifique maximum (traduisant bien le comportement réel au feu) diminue un peu en passant du PMMA au PMMA+DEEP et encore davantage pour le MMA/DEMMP. De plus il reste davantage de résidus après la combustion du PMMA ignifugé par voie réactive. Au niveau de la dégradation thermique l'avantage de la voie réactive devient encore plus flagrant puisque l'utilisation d'additif a une influence négative sur la tenue en température de la matrice PMMA avec des pertes de masse plus rapides et dès 150 °C.

Sous azote, contrairement au PMMA et au PMMA+DEEP, le MMA/DEMMP a deux pics de dégradation : le premier correspondant au départ de MMA (dépolymérisation, vers 320 °C) le second au départ de monoxyde de carbone et d'eau (vers 400 °C). Sous air, le PMMA commence à se dégrader un peu après le MMA/DEMMP mais la dégradation est bien plus rapide. La matrice ignifugée par voie réactive résiste mieux à des températures au delà de 280 °C. Concernant l'impact

sur les propriétés mécaniques, l'additif a une influence sur la température de transition vitreuse bien plus forte en ayant un rôle de plastifiant : la température de transition vitreuse chute de 124 °C (PMMA pur) à 70 °C (PMMA+DEEP) tandis que le PMMA/DEMMP de composition équivalente a une T_g de 117 °C.

Il y a un effet de la copolymérisation (par rapport à l'addition de retardateur) sur la formation de char. Un récapitulatif des caractéristiques thermiques des copolymères MMA/DEMMP est proposé dans le **Tableau 11**. Des résultats similaires ont été obtenus ultérieurement dans le cas d'une matrice polystyrène¹⁹⁵.

(co)polymère	%m DEMMP	%m P	LOI	TTI (s)	HRR (kW.m ⁻²)	HRR moy. (kW.m ⁻²)	EHC moy. (kJ.g ⁻¹)	résidus (%)
PMMA	0	0	17,2	53	640	174	23,2	1,8 ^a
MMA/DEMMP	2,5		19,8					oui
MMA/DEMMP	5		21,9					oui
MMA/DEMMP	10	3,9	22,8	58	460	171	19,3	6,7 ^a
MMA/DEMMP	15		23,8					oui
MMA/DEMMP ¹⁷⁵	20	9,3	23,2					2,4/6,1 ^b

^a obtenu par cône calorimètre

^b obtenu par TGA sous N₂ et sous air

EHC moy. : average heat of combustion

Tableau 11. Caractéristiques thermiques des copolymères PMMA/DEMMP

La copolymérisation du PMMA avec 10 % de DEMMP ne diminue pas autant les caractéristiques mécaniques du matériau que ce qui est observé par la voie additive¹⁹⁶ : Tan δ_{max} qui est proche de la T_g ne diminue que de 9 % (**Tableau 12**) et l'indice de réfraction d'une plaque de poly(MMA-DEMMP) est identique au centième à celui d'une plaque de PMMA dans cette étude¹⁹⁶.

(co)polymère	%m RF	Tan δ_{max}	Log ₁₀ E'	n20D	Absorption d'eau (%m)
PMMA	10	123	8,9	1,490	2,0
MMA/DEMMP	10	113	8,9	1,491	3,5
PMMA+TEP	10	88	8,8	-	-
PMMA+DEHMP	10	96	8,8	1,490	10,1

Tableau 12. Caractéristiques thermiques d'un copolymère PMMA/DEMMP comparé avec des mélanges (voie additive)

2.11.2.4. Copolymérisation du MMA avec DOP-HMA

Un dernier monomère à base de phosphore a été copolymérisé avec le MMA : un phosphonite méthacrylamide¹⁹⁷.

(co)polymère	%m comonomère	masse (%) à 150 °C	masse (%) à 200 °C	masse (%) à 250 °C	masse (%) à 300 °C	masse (%) à 350 °C
PMMA	0	-0,2	-7	-22	-28	-44
MMA/DOP-HMA	3	-0,4	-0,6	-1,5	-18	-34
MMA/DOP-HMA	7	-0,5	-0,8	-2	-11	-23
MMA/DOP-HMA	8	-0,6	-1	-4	-14	-27
MMA/DOP-HMA	10	-3	-6	-7	-13	-17
MMA/DOP-HMA	11	-0,8	-4	-6	-15	-21

Tableau 13. Perte de masse des copolymères MMA/DOP-HMA

La dégradation thermique de copolymères MMA/DOP-HMA, avec des taux de comonomère à base de phosphore variables, a été suivie. Il en résulte que la stabilité thermique est augmentée par rapport à celle du PMMA, une faible quantité de comonomère suffit à retarder significativement la perte de masse jusqu'à 250 °C (entre 1,5 % et 7 % de perte de masse contre 22 % pour le PMMA seul,

Tableau 13). Avec 10 % de DOP-HMA, la stabilité thermique à 350 °C semble atteindre un maximum (seulement 17 % de perte de masse).

Les unités de type méthacrylamide diminuent le phénomène de dépolymérisation et augmentent la stabilité thermique de la matrice PMMA^{198,199}. L'influence sur la dépolymérisation n'est pas explicitée. Il existe également des monomères halogénés^{200,201} et phosphonés^{202,203,204} qui ont été brevetés pour l'ignifugation du PMMA par copolymérisation mais ils ne seront pas détaillés.

2.11.3. Conclusion sur la copolymérisation MMA/monomère à base de phosphore

La voie réactive, montre donc un bon intérêt pour l'ignifugation. Elle apporte un avantage certain dans plusieurs aspects pratiques (stabilité, répartition des motifs retardateurs de flamme) et peut aussi améliorer légèrement les caractéristiques thermiques du matériau ignifugé (exemple donné avec le LOI). Il est possible de considérer la voie réactive comme une optimisation de l'efficacité retard au feu. En effet la meilleure répartition des monomère par rapport aux additifs équivalents permet d'atteindre la même efficacité pour moins de molécules. Les agents de retard au feu sont mieux répartis, plus présent aux endroits du matériaux où ils apporteront leur effets. De plus le retrait d'un pourcentage important d'additif aura pour conséquence un impact bien moins fort sur la T_g d'une matrice thermoplastique.

3. Le Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

Le PMMA (**P**oly(**M**ethyl **M**eth**A**crylate) en anglais) est synthétisé à partir du monomère méthacrylate de méthyle (MMA) de formule brute $C_5H_8O_2$ (**Figure 11**).

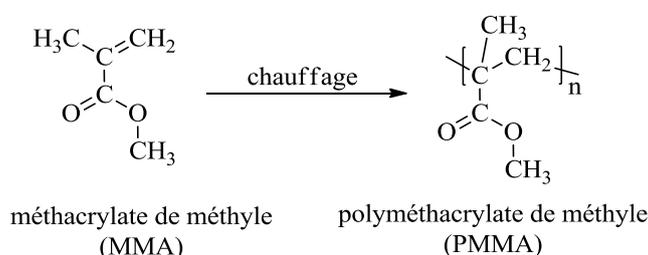


Figure 11. Synthèse du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) à partir du méthacrylate de méthyle (MMA)

Le polyméthacrylate de méthyle préparé par polymérisation radicalaire classique est un polymère thermoplastique amorphe.

3.1. Historique

En 1877, les chimistes allemands Fittig et Paul découvrent le processus de polymérisation du MMA (méthacrylate de méthyle)²⁰⁵. Le PMMA (sous le nom de PLEXIGLAS^{MD}) a été produit industriellement à partir de 1933 par Otto Röhm à Darmstadt en Allemagne²⁰⁶. Une des propriétés importantes de ce matériau est sa transparence. Dans les années 1950, le PMMA remplace le verre pour les phares de voiture.

3.2. Propriétés du PMMA

Aux températures usuelles d'utilisation, le PMMA est 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 %). Quelques propriétés sont présentées **Tableau 14**.

Propriétés chimiques	
Formule brute	$(C_5H_8O_2)_n$
Masse molaire	$100,1158 \pm 0,0052 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Composition élémentaire	C 59,98 %, H 8,05 %, O 31,96 %
Propriétés physiques	
Masse volumique	$1,15-1,19 \text{ g}/\text{cm}^3$
Propriétés thermiques	
Retrait	0,2 % à 0, 8%
Coefficient de dilatation thermique	10^{-4} K^{-1}
Chaleur massique	$376-514 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Pouvoir calorifique	$23,2 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$
Propriétés optiques	
Indice de réfraction	1,49 ²⁰⁷

Tableau 14. Quelques propriétés du polyméthacrylate de méthyle

Le PMMA est un matériau très apprécié pour sa haute transparence avec une transmission de lumière supérieure au verre ($> 92 \%$) tout en étant léger (**Figure 12**). Il possède également une bonne résistance à la dégradation (vieillesse, rayons ultraviolets, météo, corrosion), une très haute dureté de surface (avec un aspect lisse et brillant), une facilité de mise en œuvre (thermoformage, usinage, coloration, métallisation, collage) et une bonne recyclabilité.

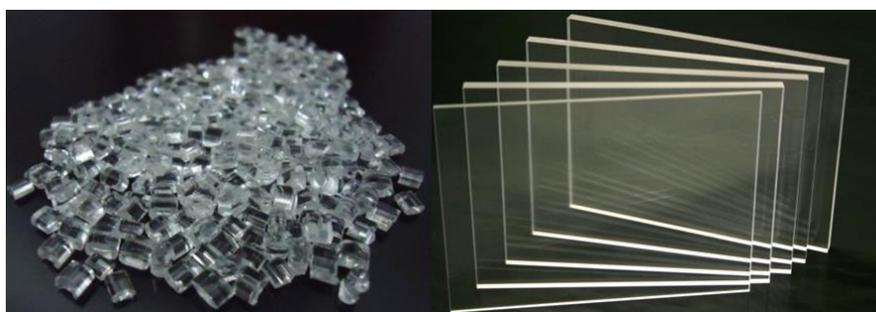


Figure 12. Le poly(méthacrylate de méthyle) ou PMMA, sous forme de granulés et coulé en plaque

Le PMMA a quelques limites cependant telles que sa température maximale d'application (environ $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ²⁰⁸). C'est un matériau facilement combustible, relativement fragile, qui possède une faible tenue aux hydrocarbures et nécessite des précautions de mise en œuvre (recuit pour supprimer les tensions internes du polymère et éviter le fendillement).

3.3. La synthèse du PMMA

Le méthacrylate de méthyle peut se polymériser par voie radicalaire. Les réactions de polymérisation en chaîne comportent au minimum 3 types de processus élémentaires : l'amorçage (création de centres actifs radicalaires résultant de la décomposition thermique, activation photochimique ou oxydation-réduction d'un amorceur), la propagation (croissance de chaînes par réaction de monomères avec les centres actifs ; cette étape de propagation est environ cent mille

fois plus rapide que l'amorçage) et enfin la terminaison (destruction des centres actifs et arrêt de la croissance de chaînes par réaction entre deux radicaux via combinaison ou dismutation). Aux processus précédents peuvent s'ajouter selon les cas différents processus de transfert (au monomère, au solvant, au polymère, à une impureté, à l'amorceur...).

De façon générale, la polymérisation radicalaire classique ne permet pas d'obtenir un polymère stéréorégulier. Dans le cas d'une polymérisation en solution, le solvant utilisé influence très peu la configuration des enchaînements des unités de répétition du polymère obtenu donc ses propriétés physiques. En revanche lorsque l'on augmente la température de polymérisation du MMA la proportion de diades méso augmente (de 0,17 à 30 °C à 0,22 à 80 °C)²⁰⁹.

Il est également possible de polymériser le méthacrylate de méthyle par polymérisation en chaîne anionique, à l'aide d'amorceurs nucléophiles de types carbanions (avec un contre ion souvent métallique, par exemple un organolithien RLi tel que Ph₂CHLi²¹⁰). Dans ce type de polymérisation il n'y a pas d'étapes de terminaison, les chaînes polymères en croissance sont « vivantes » : elles restent réactives jusqu'à la consommation totale des monomères. Il est donc possible, après la consommation totale d'un monomère, d'ajouter un monomère différent afin de former des copolymères à blocs. La terminaison se produit lorsqu'un générateur de proton est introduit (souvent un acide). La réaction doit donc se produire en milieu anhydre et souvent sous atmosphère inerte (argon, diazote) pour éviter que les chaînes de PMMA ne subissent des processus de terminaison, ce qui ferait baisser le degré de polymérisation. Le solvant et l'amorceur utilisés influencent la tacticité du polymère et donc ses propriétés.

Industriellement il existe trois principaux procédés de polymérisation radicalaire du PMMA : par coulée entre deux plaques de verre, en suspension et en masse. Les deux derniers procédés sont principalement utilisés pour la production de plaques extrudées et la fabrication de granulés. Le PMMA peut être moulé par compression, injection, coulée, soufflage et extrusion. Les feuilles et plaques sont aisément thermoformables. Il peut être collé, facilement métallisé²¹¹ ou encore soudé par laser haute-fréquence²¹², gaz chaud²¹³ ou ultrasons²¹⁴. Le MMA peut également être copolymérisé avec d'autres monomères tels que des acrylates, l'acrylonitrile, le styrène et le butadiène.

3.4. Etude de la microstructure du PMMA

La stéréorégularité a une influence sur les propriétés mécaniques²¹⁵, diélectriques²¹⁶ et thermiques²¹⁷ du PMMA. Le polymère peut être syndiotactique (les groupements ester sont alternés le long de la chaîne), isotactique (tous les groupements ester sont alignés du même côté de la chaîne) ou atactique (sans régularité notable).

3.4.1. Etude de la tacticité du PMMA par RMN ¹H

Les quantités de triades isotactiques (mm, à 1,21 ppm), atactiques (mr ou rm, à 1,02 ppm) et syndiotactiques (rr, à 0,87 ppm) sont déterminées à partir de l'étude de la zone des trois protons α-méthyléniques (-CH₃) en RMN ¹H^{218,219,220,221}. Les proportions des différentes triades sont déduites du rapport de ces aires (respectivement $A_{i\alpha CH_3}$, $A_{a\alpha CH_3}$, $A_{s\alpha CH_3}$) avec la somme des trois ($A_{\alpha CH_3}$) :

$$\tau_{triades\ isotactiques} = \frac{A_{i\alpha CH_3}}{A_{\alpha CH_3}}, \quad \tau_{triades\ atactiques} = \frac{A_{a\alpha CH_3}}{A_{\alpha CH_3}}, \quad \tau_{triades\ syndiotactiques} = \frac{A_{s\alpha CH_3}}{A_{\alpha CH_3}}$$

Dans le cas du PMMA syndiotactique, les protons du groupement -CH₂ des diades rr sont équivalents et conduisent à un singulet à 1,84 ppm, pour le PMMA isotactique qui présente des

diades majoritairement m, les protons non équivalents (rm ou mr) conduisent à un quadruplet centré à 1,84 ppm (**Figure 13**).

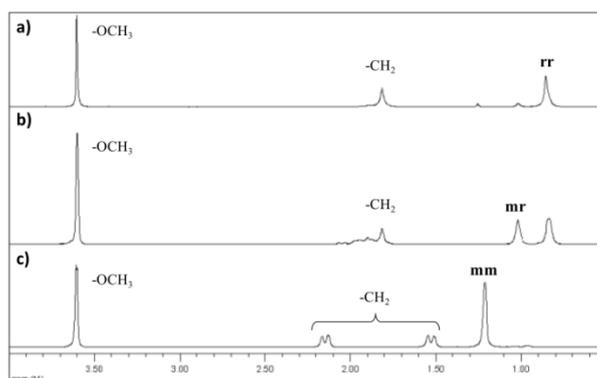


Figure 13. Spectres RMN ^1H des PMMA purement syndiotactique (a), atactique (b) et isotactique (c)

En utilisant des méthodes de RMN 2D telles la HSQC et la TOCSY, les protons α -méthyle et les CH_2 en RMN ^1H se séparent respectivement selon les triades et les tétrades (**Figure 14**).

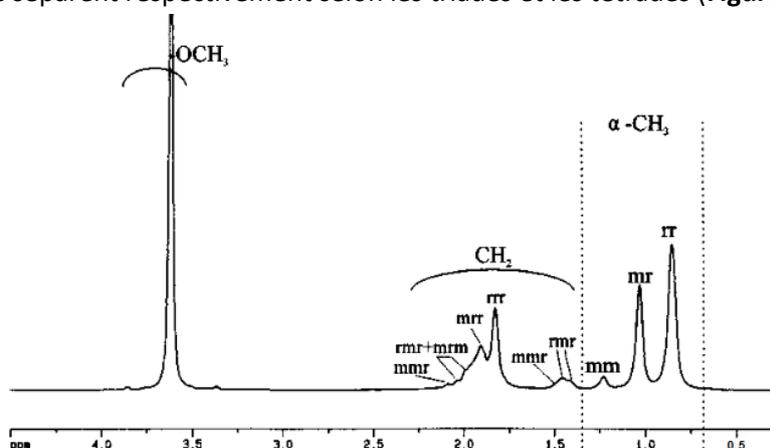


Figure 14. Triades et tétrades des protons α -méthyle et des CH_2 du PMMA en RMN ^1H

3.4.2. Etude de la tacticité du PMMA par RMN ^{13}C

Les signaux des atomes de carbone dans les polyméthacrylates sont influencés par leur structure chimique et par les configurations des unités voisines²²².

Les signaux du carbone du carbonyle ($\text{C}=\text{O}$), du carbone α (quaternaire) et du carbone de l' α -méthyle sont sensibles à la configuration. Par exemple le carbone de l' α -méthyle peut présenter plusieurs signaux : 18,9 ppm pour les mr/rm et 16,6 ppm pour les rr).

Il est également possible d'observer les pentades²²³ (région des carbonyles et des α -méthyles) et les triades (région des carbones quaternaires et des α -méthyles) en RMN ^{13}C (**Figure 15**, **Figure 16** et **Figure 17**). Les déplacements chimiques associés sont reportés dans le **Tableau 15**.

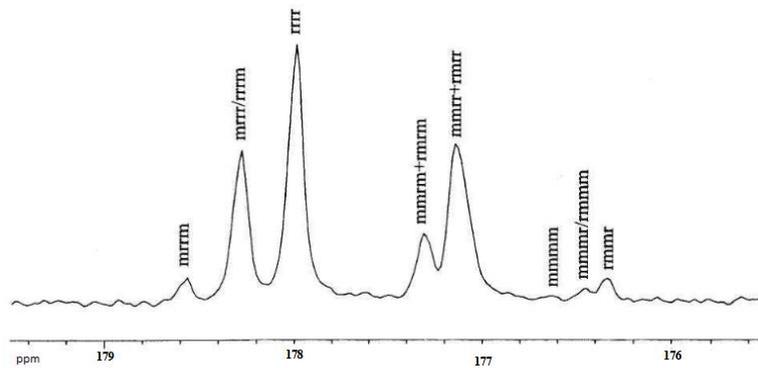


Figure 15. Observation des pentades du PMMA dans la région des carbonyles en RMN $^{13}\text{C}^{223}$

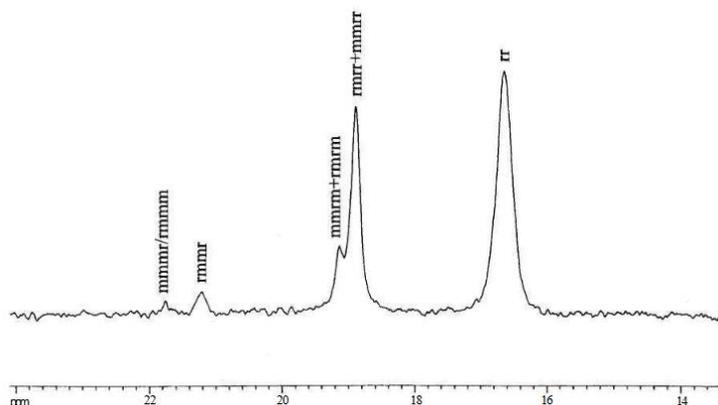


Figure 16. Observation des pentades et triades du PMMA dans la région des α -méthyles en RMN $^{13}\text{C}^{223}$

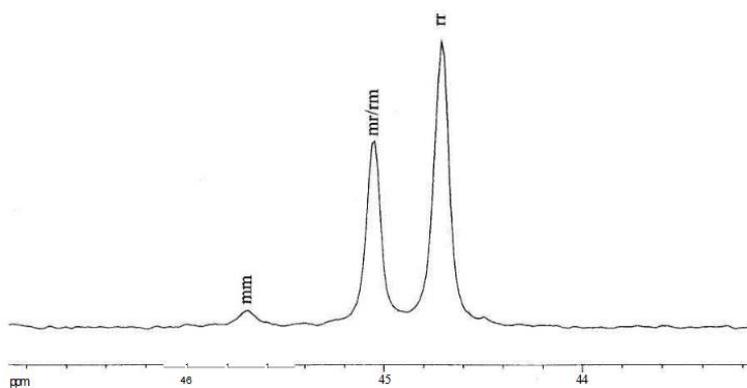


Figure 17. Observation des triades du PMMA dans la région des carbones quaternaires en RMN $^{13}\text{C}^{223}$

Carbone	carbonyle			α -méthyle			quaternaire		
Triades	rr	mr/rm	mm	mm	mr/rm	rr	mm	mr/rm	rr
Pentades	mrrm mrrr/rmm	rmmr+rmr mrrr+rmr	mmmm mrrr/rmm	mmmm/rmm rmmr	mrrr+rmr rmmr+mmr	rr	mm	mr/rm	rr
δ (ppm)	178,57 178,28 177,99	177,31 177,14	176,57 176,45 176,34	21,76 21,21	19,14 18,89 16,65	45,05	44,71	44,50	

Tableau 15. Déplacements chimiques δ des triades et pentades du PMMA en RMN ^{13}C dans CDCl_3

3.5. Température de transition vitreuse du PMMA

Les échantillons de PMMA isotactique et syndiotactique ont des T_g , respectivement égales à $45^{224,225}$ et 125 °C^{226} , les échantillons PMMA atactique ont une T_g proche de 105 °C^{224} .

3.6. Applications du PMMA

Le PMMA trouve de nombreuses applications, par exemple pour la maison et l'architecture (meubler design, objets courants, électroménager, cabines de douches, verrières et menuiseries, luminaire, agencement de magasin, aquariums...), décoration, ameublement, art (luminaires, globes, enseignes, agencement magasin, vitrage, signalétique urbaine, porte-affiches). Dans le domaine médical de nombreux équipements avancés sont en PMMA (lentilles optiques, couveuses, matériel de soin, prothèses dentaires, implants en ophtalmologie, membranes pour hémodialyseurs). Enfin dans les industries de haute technologies (fibres optiques, pièces de sécurité, lentilles de phare maritime, écrans LCD), l'aéronautique (hublots) et l'automobile (phares de voiture, plafonniers, cadrans, toits et vitres) ou encore dans les domaines du sport et des accessoires de sécurité (visières de casque). Ces applications sont globalement à haute valeur ajoutée.

3.7. Le recyclage et la dépolymérisation du PMMA

3.7.1. Types de réutilisation

Les thermoplastiques peuvent être valorisés/recyclés de plusieurs manières :

- réemploi : le plus économique et le plus efficace est tout simplement la réutilisation de l'objet original. Ici le polymère n'est pas modifié, cela revient à augmenter le temps d'utilisation de l'objet.
- recyclage mécanique : le polymère est chauffé et sert directement à former une autre pièce, cette technique est la moins chère, mais entraîne des problèmes de dégradation de qualités à cause des additifs (colorants, plastifiants, agent de charge ...) et des légères dégradations occasionnées.
- recyclage chimique : action chimique pour récupérer des sous-produits réutilisables, par exemple de monomères par dépolymérisation (suivie par des étapes de purification et de (re)polymérisation). C'est une technique chère car gourmande énergétiquement, et souvent pas économiquement rentable, mais elle a le mérite de redonner un produit qui a la qualité d'origine dans l'idéal.
- revalorisation énergétique : c'est la récupération d'énergie par incinération du matériau.

Tous ces modes de recyclages peuvent être présentés par rapport à leur « qualité » (terme très général, qui peut aussi se dire comme une économie d'utilisation de matière) et leur coût en énergie (**Figure 18**). Cette classification pourrait comporter un troisième aspect : l'impact environnemental (qui varie souvent au contraire de la qualité du recyclage). La prévention, qui n'est pas au sens strict un recyclage, est un travail en amont lors de la conception qui permet d'économiser de la matière.

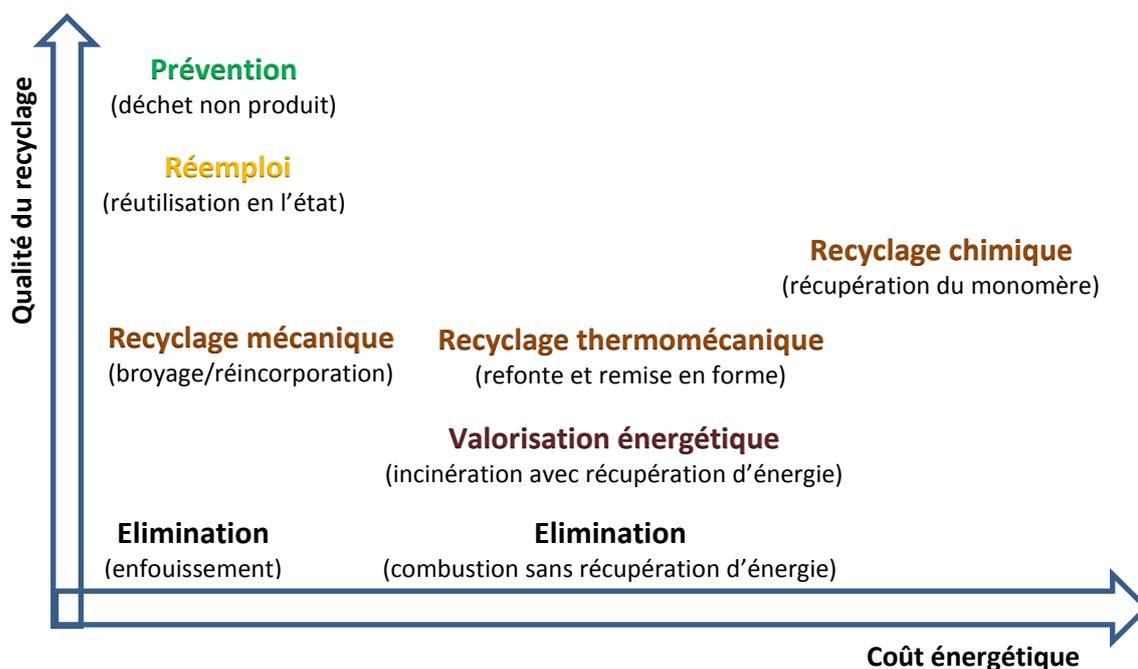


Figure 18. Les différents types de recyclage des thermoplastiques classés selon leur qualité²²⁷ et leur coût énergétique

3.7.2. Les effets du recyclage

Le recyclage mécanique par extrusion d'un matériau polymère a pour effet une diminution de sa résistance (contrainte et déformation maximales supportées), des M_n et de \bar{D} (la coupure des chaînes les plus longues est favorisée) enfin, la viscosité augmente notamment aux faibles vitesses de cisaillement (paramètre important pour la mise en œuvre)²²⁸. Ces effets sont accentués par la répétition des cycles de recyclage. La présence de polluants entraîne la plastification des matériaux.

3.7.3. Recyclabilité du PMMA

Le traitement direct du PMMA comprend la collecte des déchets qui sont triés par grade pour le broyage et le dépoussiérage de sorte qu'ils peuvent être renvoyés au processus d'extrusion pour produire de nouvelles feuilles²⁰⁶. Le PMMA peut être fondu puis remoulé : recyclage mécanique.

Mais c'est surtout par dépolymérisation qu'on peut le recycler facilement (recyclage chimique)^{229,230}. Par chauffage (pyrolyse sur bain métallique ou sel fondu, sous atmosphère inerte²³¹), le PMMA redonne en effet son monomère de départ, le MMA. Celui-ci peut alors être réutilisé pour une nouvelle polymérisation. Si l'on augmente suffisamment la température, le MMA est obtenu et peut être à nouveau polymérisé en PMMA²³².

Monomère	T _c (°C)	T _{dépolym} (°C)	Rendement en monomère lors de la dépolymérisation de l'homopolymère (%)
α-méthylstyrène	66	240-300	100
méthacrylate de méthyle	198	400-550	98
styrène	395	> 300	40
acrylonitrile	-		5
butadiène	585		1,5
éthylène	610		1
propylène	-		0,2
acrylate de méthyle	-		0

Tableau 16. Température plafond²³³ et rendement en monomère de quelques polymère lors d'un traitement thermique sous atmosphère inerte¹²⁴

Le PMMA se dépolymérise à plus de 95 % lors de sa pyrolyse^{234,235}, ce qui représente un taux très élevé comparativement à d'autres polymères (**Tableau 16**). La température plafond est la température limite pour laquelle la polymérisation l'emporte sur la dépolymérisation, plus cette température est basse, plus il est facile de dépolymériser. De nombreuses sources évoquent l'émission d'autres composés que le MMA, avec des natures chimiques variables selon le type de PMMA, la voie de synthèse, les antioxydants présents, la température de pyrolyse (440-550 °C)^{124,234,236,237}.

La polymérisation du distillat de thermodégradation du PMMA (contenant très majoritairement du MMA) est plus lente que la polymérisation du MMA commercial. Ce phénomène est expliqué par un effet inhibiteur et un temps d'induction plus long provenant d'autres composés organiques issus de la pyrolyse²³⁸, d'où les efforts pour arriver à une dépolymérisation optimale qui évite la formation de ces produits. Au contraire, si la stabilité thermique est souhaitée, l'addition d'un faible pourcentage (< 5 %) d'acrylate (méthyle ou éthyle)²³⁹ dans le méthacrylate lors de la fabrication du PMMA permet de réduire la dépolymérisation^{240,241}.

Le PMMA est en théorie 100 % recyclable en se décomposant en ses éléments constitutifs en utilisant un procédé thermique spécial ou par retraitement direct, c'est un cas exceptionnel. Le traitement thermique du PMMA s'effectue par chauffage communément de 400 °C à 450 °C jusqu'à 550 °C (l'augmentation de la température au-delà a un impact négatif sur le taux de monomère récupéré²⁴²), pour obtenir le méthacrylate de méthyle. En pratique, la composition (**Tableau 17**) et le taux de récupération du MMA (**Tableau 18**) sont variables et très dépendant des conditions expérimentales en réacteurs. Le MMA liquide est distillé à une pureté supérieure à 99 % et peut ensuite être réutilisé comme monomère dans le processus de production.

phase liquide		phase gazeuse		phase solide	
98,48 %		1,37 %		0,15 %	
MMA	98,66	CO ₂	75,8	Char	0,15
MA	0,28	Méthane	11,8		
Dimère de MMA	0,14	Ethylène	4,7		
Méthylisobutanol	0,11	Propylène	1,3		
Méthanol	0,03	CO	0,78		
		Isobutylène	0,21		

Tableau 17. Exemple des produits récupérés lors d'une thermolyse de PMMA à 450 °C sous atmosphère inerte²³¹

phase liquide	phase gazeuse	phase solide	R ⁰ _{MMA}	références
90,81 - 99,21	1,37 - 9,19	0 - 0,29	77,9 - 97,2	^{231,243,244}

Tableau 18. Pourcentages des différentes phases récupérées lors de la thermolyse du PMMA entre 400 °C et 550 °C et rendement en MMA

Plus un PMMA sera vieux, plus la quantité de MMA récupérée sera réduite (augmentation des produits secondaires, notamment dû à l'apparition de doubles liaisons lors du vieillissement du matériau). Et dans la pratique un PMMA commercial présente un taux de récupération de monomère légèrement plus faible et une complexité de produit secondaire plus importante²³⁸. L'ajout de charge dans un PMMA diminue assez fortement la récupération de monomère. En revanche, il a été montré que les poly(méthacrylates) avec des chaînes latérales alkyles plus longues que celles du PMMA se dépolymérisent toujours²⁴⁵ et à des taux supérieurs à 90 % ce qui porte un bon argument pour l'ignifugation du PMMA par une méthode réactive.

De nombreux brevets^{246,247} ont été déposés visant à optimiser des procédés de dépolymérisation du PMMA en lit fluidisé.

Certains industriels semblent maîtriser les technologies associées à la dépolymérisation du PMMA^{205,248}.

Les propriétés des matériaux recyclés ont tendance à diminuer légèrement. Concernant le PMMA, la diffusivité thermique n'est pratiquement modifiée²⁴⁹.

3.8. Polymérisation radicalaire contrôlée de monomères (méth)acrylates contenant du phosphore

Dans ce travail, nous nous sommes limités à la polymérisation radicalaire classique, qui est utilisée industriellement. Il serait possible d'étudier d'avantage l'influence de la microstructure des copolymères en ayant recourt à des polymérisations radicalaires contrôlées pour produire par exemple des copolymères à blocs (à partir de polymérisation par addition-fragmentation réversible (RAFT²⁵⁰), polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP²⁵¹) ou polymérisation radicalaire contrôlée par nitroxydes (NMP^{252,253}) des méthacrylates). La polymérisation de monomères contenant du phosphore n'est pas évidente et il y a peu d'exemples de polymérisation vivante radicalaire avec des monomères à base de phosphore²⁵⁴.

La polymérisation contrôlée (par RAFT) du MAPC1 et d'un analogue acide phosphonique ont été réussis récemment²⁵⁵. Quelques autres exemples tels : le monoacryloyloxyethyl phosphatasephate (MAEP) et le 2-(méthacryloyloxy) phosphate d'éthyle (MOEP) ont été polymérisés par RAFT²⁵⁶, ainsi qu'un acrylate d'acide phenylphosphinique²⁵⁷ ou encore le 2-(méth)acryloyloxyéthyl phosphorylcholine (MPC)^{258,259,260}. Le MPC a également été polymérisé par NMP du diethyl ou dimethyl paravinylbenzyl phosphonate^{261,262}. La polymérisation de MOEP déprotoné²⁶³ et le MPC a été effectuée par ATRP²⁶⁴. Pour finir, il est également possible de citer le diméthyl(1-éthoxycarbonyl)vinyle phosphate (DECVP) dont la structure est proche d'un (méth)acrylate et qui a été homopolymérisé (et copolymérisé avec du MMA) par ATRP²⁶⁵ (Figure 19).

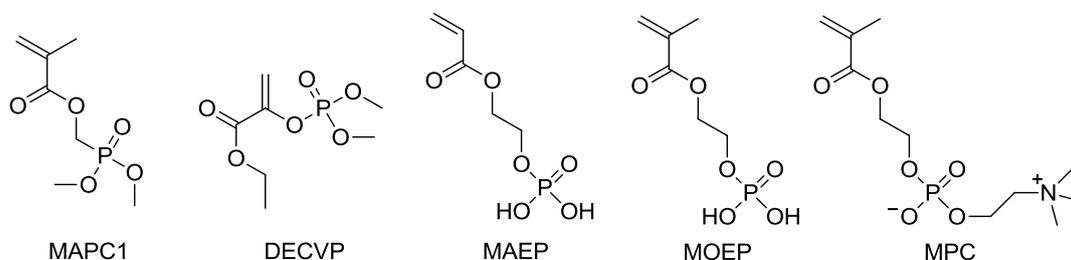


Figure 19. Monomères à base de phosphore polymérisés par une technique radicalaire contrôlée

Aucune piste ne permet de dire actuellement si la synthèse de macromolécules régulières avec ou sans blocs aurait un impact sur la tenue au feu des matériaux.

4. Dégradation thermique du PMMA

La dégradation thermique d'un matériau peut-être définie comme un ensemble de processus qui, lors d'une élévation de la température, causent une perte de propriétés physiques, mécanique ou électrique du matériau²⁶⁶.

Afin de savoir par quels moyens il est possible d'améliorer la tenue au feu d'un polymère, il faut étudier la façon dont celui-ci se dégrade en fonction de la température et de l'atmosphère dans

laquelle il se trouve. La combustion, au sens large, d'un polymère est un phénomène très complexe (**Figure 20**). Cette partie se limitera à résumer les connaissances disponibles sur la dégradation thermique du PMMA.

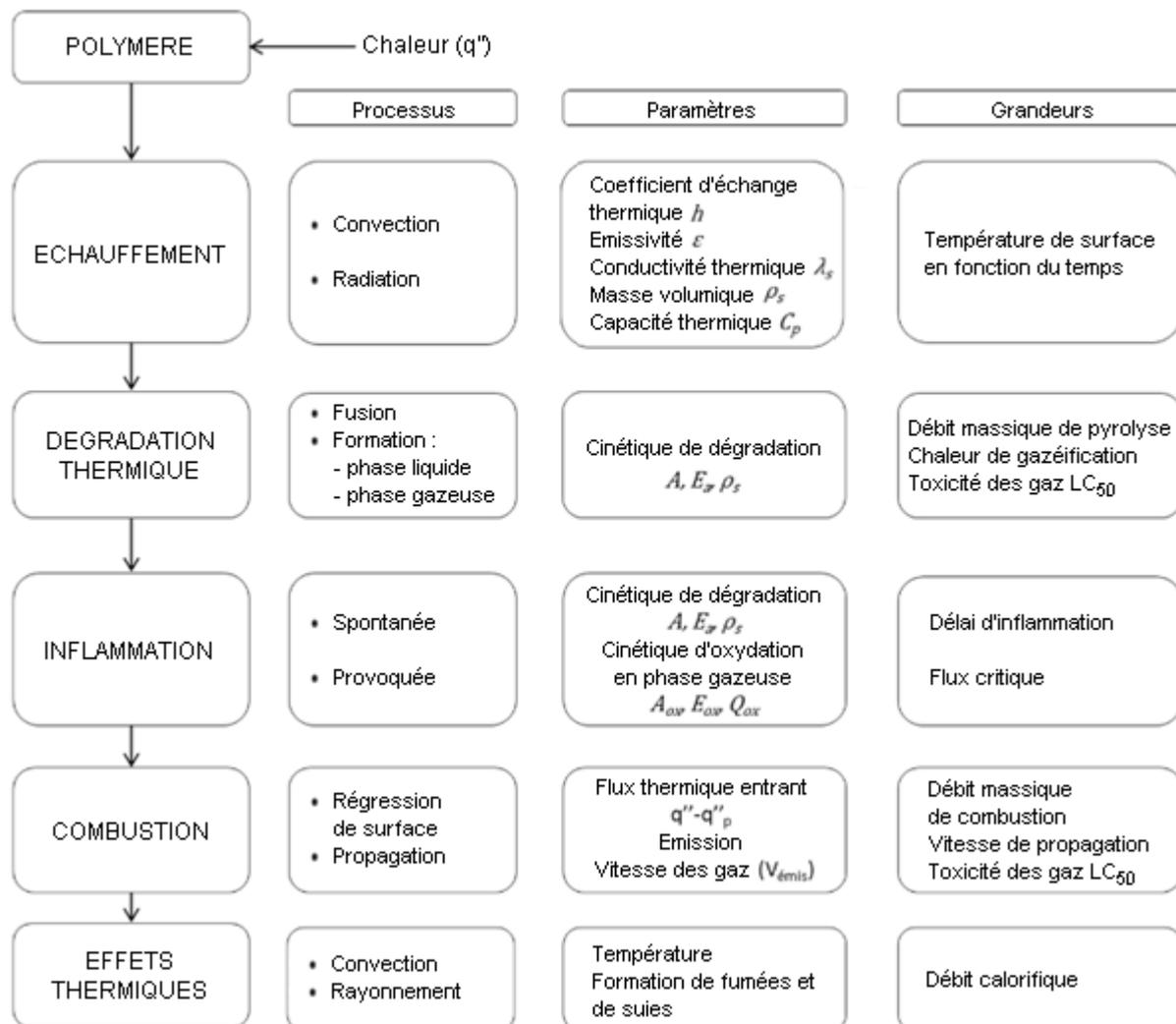


Figure 20. Processus, paramètres et grandeurs mis en jeu dans la combustion d'un matériau plastique^{267,268}

Le PMMA contient de l'oxygène. La structure chimique a une influence sur les mécanismes de thermodégradation qui ne sont pas les mêmes que ceux d'autres thermoplastiques qui par exemple ne contiendraient que des atomes de carbone et d'hydrogène.

4.1. Facteurs influençant la thermodégradation

4.1.1. Microstructure

Des paramètres de l'agencement des monomères entre eux, comme la présence d'enchaînements tête-queue ou tête-tête²⁶⁹, la tacticité²⁷⁰, ou d'autres défauts de chaînes²⁷¹ modifient la résistance du PMMA au vieillissement et à la température, ainsi que la nature des composés émis lors de la dégradation thermique^{272,273,274,275,276}.

Une étude sur des échantillons de PMMA préparés par polymérisation radicalaire en présence d'AIBN ou de peroxyde de benzoyle démontre que la nature chimique des extrémités des chaînes a une influence sur la vitesse de thermodégradation^{277,278,279,282} (les groupes peroxydes accélèrent la thermodégradation).

4.1.2. Présence d'impuretés

Les impuretés présentes dans les matériaux polymères sont souvent des monomères résiduels ou des oligomères issus de la synthèse^{280,281} ou sont présentes dans les réactifs de départ. Tous ces composés et leurs produits de dégradation participeront à la thermodégradation.

4.1.3. Présence d'additifs

Tous les additifs présents dans un matériau polymère sont susceptibles d'influencer sa thermodégradation. Parmi les additifs ayant un rôle limitant la dégradation thermique des polymères : les stabilisants thermiques et UV^{282,283}, les retardateurs de flamme^{101,157}, les antioxydants^{79,124}. Mais également les différentes charges ajoutées au polymère : charges solides²⁸⁴, nanoparticules^{285,286,287}, charges métalliques²⁸⁸. Ces charges modifient les propriétés physiques et thermiques des polymères même si, initialement, elles n'ont pas forcément été ajoutées pour cela.

4.1.4. Facteurs géométriques

La forme de l'échantillon étudié, sa masse²⁸⁹ et sa taille^{290,291,292,293} ont aussi une influence sur la thermodégradation. Sur un échantillon de l'ordre du milligramme, la température peut être considérée comme uniforme dans le matériau tandis que pour un échantillon plus important, des phénomènes diffusifs interviennent et contrôlent les températures régnant dans différentes zones de l'échantillon. Une plus forte perte de masse relative est donc observée sur des échantillons de plus petite taille.

4.1.5. Composition chimique de l'atmosphère de dégradation

Les atmosphères de dégradation thermique des matériaux sont généralement de deux types : inerte ou oxydante. L'étude sous atmosphère inerte est intéressante essentiellement pour deux aspects. D'un point de vue pratique elle est pertinente si le polymère est effectivement utilisé à l'abri de l'air. D'un point de vue plus théorique une étude sous atmosphère inerte est essentielle pour mieux appréhender le déroulement des étapes de dégradation thermique qui sont ainsi liées très directement à la nature du polymère et ne se trouvent pas combinées avec des réactions impliquant l'oxygène. Le gaz employé est souvent l'azote et parfois un gaz rare comme l'argon.

Bien sûr, les conditions habituelles d'utilisation de la majorité des matériaux impliquent une atmosphère oxydante à savoir l'air (dans certains travaux l'air atmosphérique est remplacé par un mélange gazeux diazote/dioxygène à 80/20 v/v). La thermodégradation est alors plus complexe en faisant intervenir des réactions d'oxydation. Afin de comprendre ces processus, la démarche suivie consiste à moduler la proportion de dioxygène dans l'atmosphère (mélanges diazote/dioxygène en proportions variables).

D'autres constituants de l'atmosphère peuvent également influencer sur sa vitesse de dégradation, c'est notamment le cas de l'eau (agent du principal processus de dégradation chimique de certaines familles de polymères comme les polyesters, polycarbonates et polyamides, qui ralentit la thermodégradation).

4.1.6. Les différents modes de thermodégradation dans les thermoplastiques

Il existe 4 principaux modes de décomposition²⁹⁴ des polymères (**Figure 21**). Le mode de thermodégradation le plus souvent impliqué est la rupture de la chaîne principale. Cette rupture peut se dérouler à partir des extrémités de chaîne²⁹⁵ ou aléatoirement le long de la chaîne²⁹⁶. La rupture en bout de chaîne conduit à la formation d'une molécule de monomère²⁹⁷ : c'est une

dépolymérisation (unzipping en anglais). La rupture aléatoire de la chaîne produit quant à elle des monomères, des oligomères, ainsi que d'autres espèces chimiques (par l'intermédiaire de réarrangements).

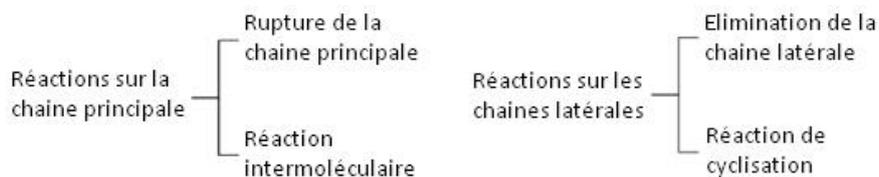


Figure 21. Les quatre principaux modes de décomposition des polymères

Les réactions intermoléculaires se produisent après une rupture de liaison et impliquent la création d'une liaison chimique entre deux chaînes macromoléculaires adjacentes. Ce mécanisme a pour effet d'augmenter la masse molaire moyenne et le taux de réticulation (cross-linking en anglais) du polymère. Ce phénomène est essentiel dans la formation de char (charbonnation).

Les réactions d'éliminations se traduisent par la rupture des liaisons chimiques entre la chaîne principale et les groupements latéraux. Ce mode de décomposition engendre fréquemment des composés volatils.

Les réactions de cyclisations se produisent par formation de liaisons entre différents groupes latéraux conduisant à des structures cycliques ; ce phénomène est également important dans la charbonnation.

4.2. Thermodégradation du PMMA radicalaire

La thermodégradation du PMMA est radicalaire comme pour la plupart des autres polymères. Le mécanisme principal est la dépolymérisation, dont la propagation s'effectue à partir d'un radical tertiaire en bout de chaîne pour former un monomère et un nouveau radical tertiaire en bout de chaîne. C'est la réaction inverse de la propagation qui survient lors de la polymérisation radicalaire. La thermodégradation du PMMA_r a été étudié la première fois en 1949²⁸².

La dégradation est initié par la formation d'un radical, de nombreux modèles ont été proposés^{237,277,298,299,300,301,302}. Une fois les radicaux formés, les différents mécanismes de dégradation se propagent. Les différents types d'initiation possèdent une énergie d'activation propre.

4.2.1. Mécanismes de thermodégradation du PMMA sous atmosphère inerte

Il a été montré que la dégradation thermique sous atmosphère inerte du PMMA, obtenu par polymérisation radicalaire, se déroulerait selon trois étapes principales²² qui seront examinées dans l'ordre croissant de la température :

- La première étape a lieu vers 165 °C : une dégradation serait initiée par la scission des enchaînements irréguliers de type tête-tête^{303,304,305} (**Figure 22**) car leur énergie de dissociation est moins élevée que les enchaînements de type tête-queue (gêne stérique et effet inductif des groupes esters vicinaux³⁰⁶).

Les liaisons tête-tête facilitent par ailleurs la coupure homolytique de la chaîne aux alentours de 200 °C²². Cependant il existerait une stabilisation due à un « effet de cage » qui réduit considérablement le nombre de ruptures de la chaîne principale, et limite en conséquence l'influence des liaisons "tête-tête"²⁶⁹ (**Figure 23**). L'effet de cage est dû au confinement des radicaux par les unités de répétition, il en résulte soit une recombinaison (1), soit une perte de monomère (2). Si les

collisions résultant de l'effet de cage ne sont pas efficaces, les radicaux ont une durée de vie suffisante pour s'engager dans d'autres réactions (3).

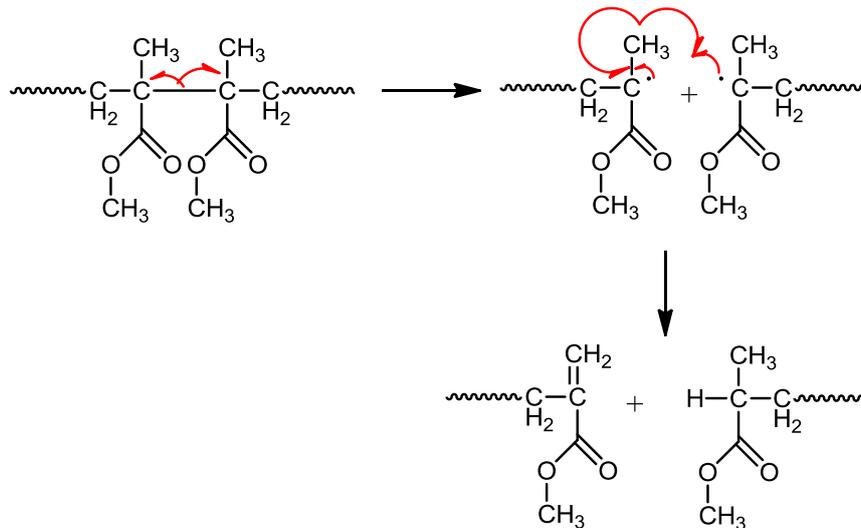


Figure 22. Dégradation thermique des liaisons tête-tête (première étape)

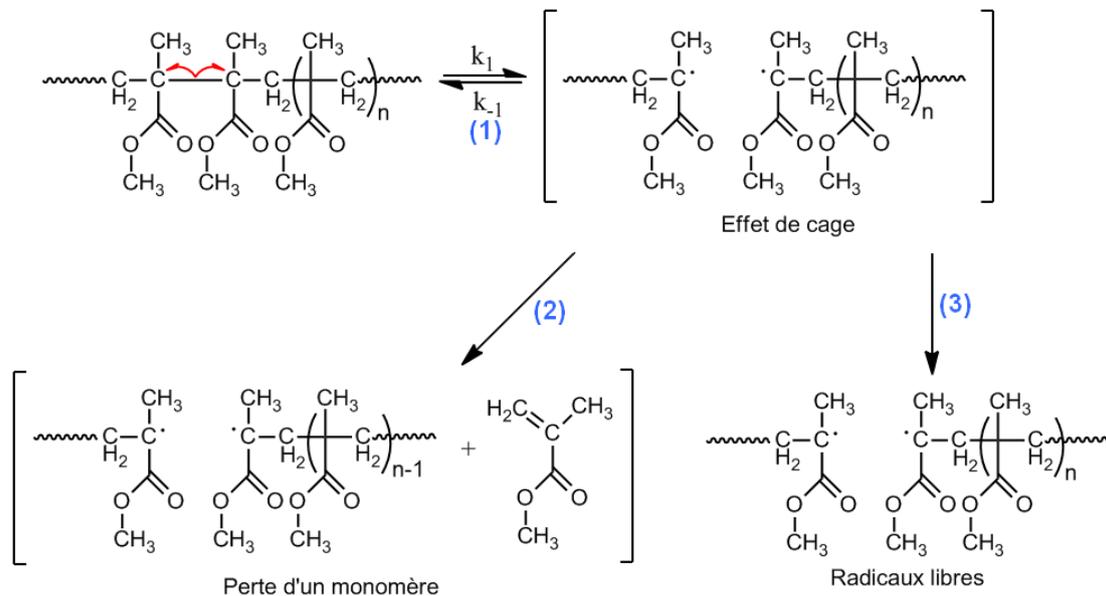


Figure 23. Scission homolytique avec effet de cage (première étape)

- La seconde étape se produit pour l'essentiel vers 250-270 °C (début à partir de 220 °C) et serait initiée par la scission homolytique (**Figure 24**) en β du groupement vinylique des doubles liaisons présentes aux extrémités des chaînes PMMA (cas des chaînes terminées par dismutation³⁰¹). Les doubles liaisons créées lors de la première et de la seconde étape participent aussi à cette étape. Deux mécanismes se déroulent en parallèle : la scission β (**Figure 25**) majoritairement initiée par un petit radical²³⁷, et la α réaction (**Figure 26**).

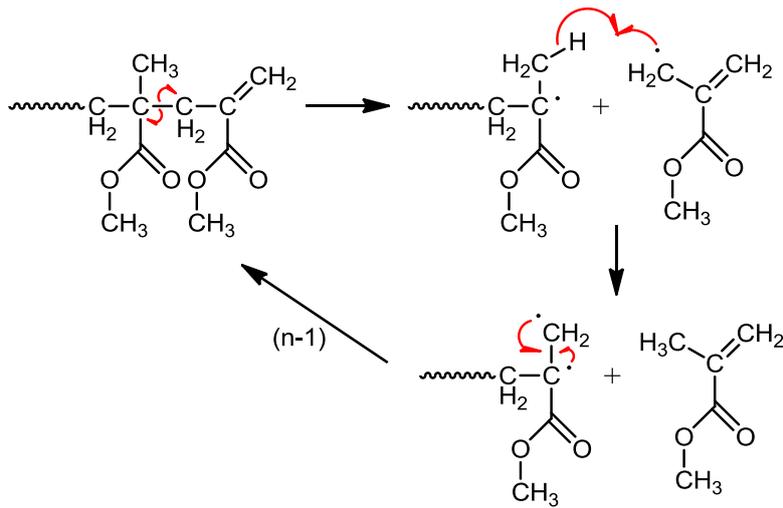


Figure 24. Dégradation thermique par scission β aux extrémités (seconde étape)

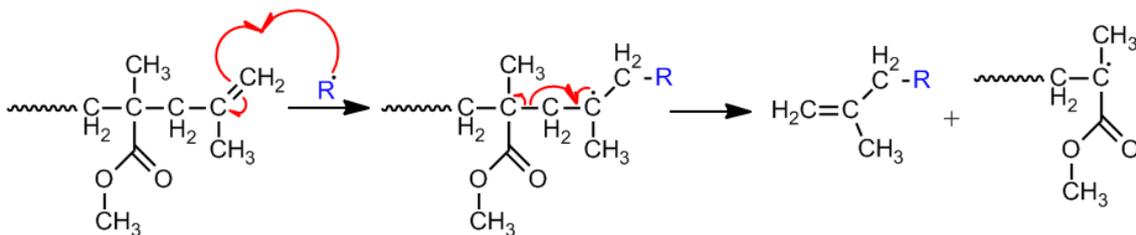


Figure 25. Initiation de la scission β par l'attaque d'un radical quelconque (seconde étape)

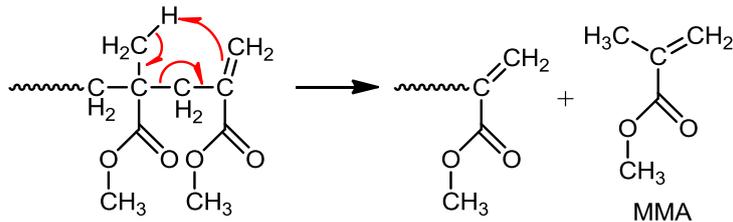


Figure 26. Dépolymérisation par ène réaction (seconde étape)

- Une dernière étape se produit principalement vers 360 °C (elle débute à partir de 300 °C) et consiste en la scission aléatoire des chaînes polymères. Une scission homolytique est initiée dans la chaîne carbonée, produisant un radical tertiaire et un radical primaire très instable³⁰¹ (**Figure 27**). Cette scission est donc coûteuse en énergie, ce qui explique qu'elle survient à une température nettement plus élevée que les deux précédentes. Le radical tertiaire engendre la dépolymérisation. Le radical primaire peut évoluer via une rupture de chaîne pendante, en formant un radical $\text{COOCH}_3\cdot$, et une chaîne avec une terminaison méthallyle²⁷¹. Le mécanisme de scission aléatoire augmente avec l'âge du PMMA dégradé³⁰⁸.

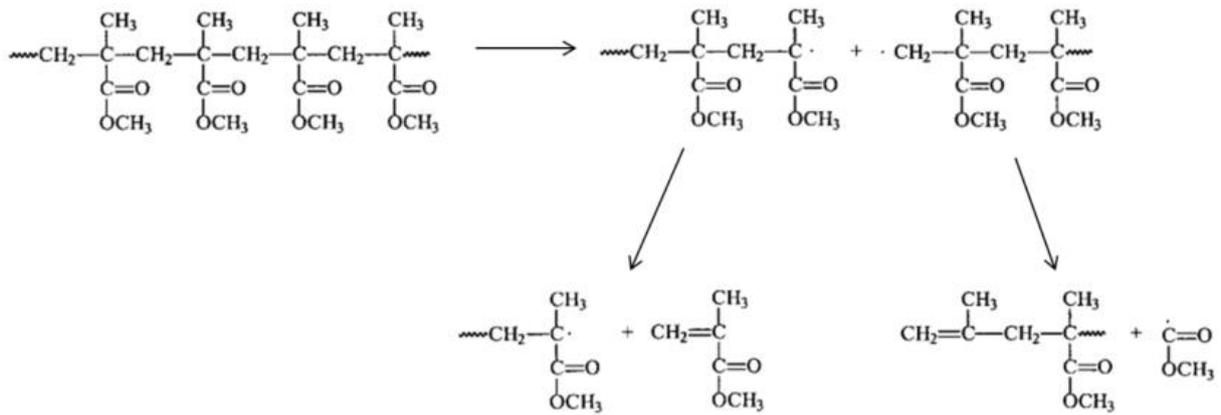


Figure 27. Dégradation thermique par scission homolytique aléatoire de la chaîne principale (troisième étape)

La rupture des groupes latéraux (méthoxycarboyles) (**Figure 28**) a été proposée comme plus importante que les scissions aléatoires^{237,307}. La rupture de la chaîne pendante conduit d'un côté au radical méthoxycarboyle et de l'autre côté à un radical tertiaire. Ce dernier peut évoluer par scission β conduisant au radical initiant la dépolymérisation et à une nouvelle chaîne à extrémité insaturée.

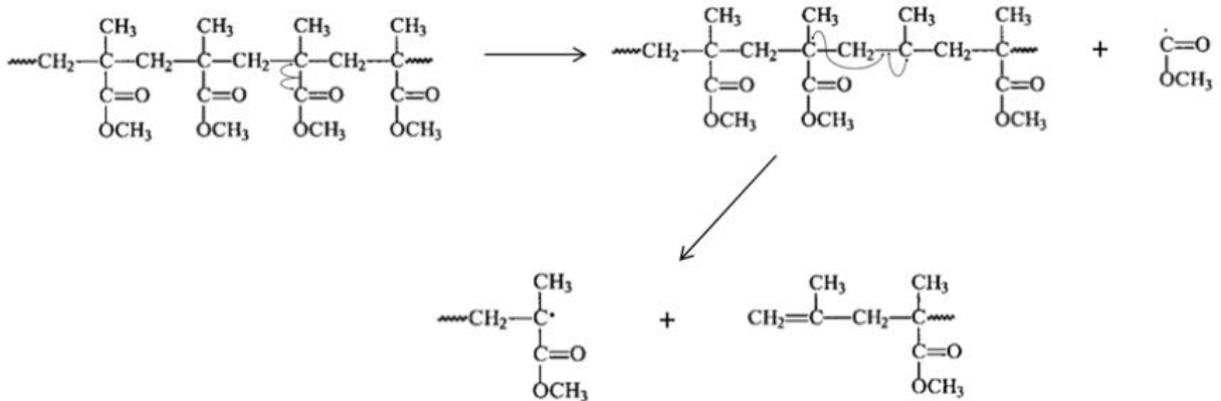


Figure 28. Scission de la chaîne principale par rupture des groupes latéraux méthoxycarboyles (troisième étape)

Les deux mécanismes de scission se déroulent en parallèle, d'après la littérature, entre 340 et 360 °C, la dépolymérisation induite par l'amorçage serait suivie d'une terminaison du premier ordre alors qu'à plus haute température (385-420 °C) la dépolymérisation serait complète³⁰⁸.

Après la scission, le radical COOCH_3^\bullet se décompose rapidement^{237,299}, pour donner (**Figure 29**) soit CO et un radical $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ soit CO_2 et un radical CH_3^\bullet . Les radicaux $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ et CH_3^\bullet réagissent par abstraction d'hydrogène sur une molécule hydrogénée ou sur le polymère pour former CH_3OH et CH_4 ²⁹⁹.

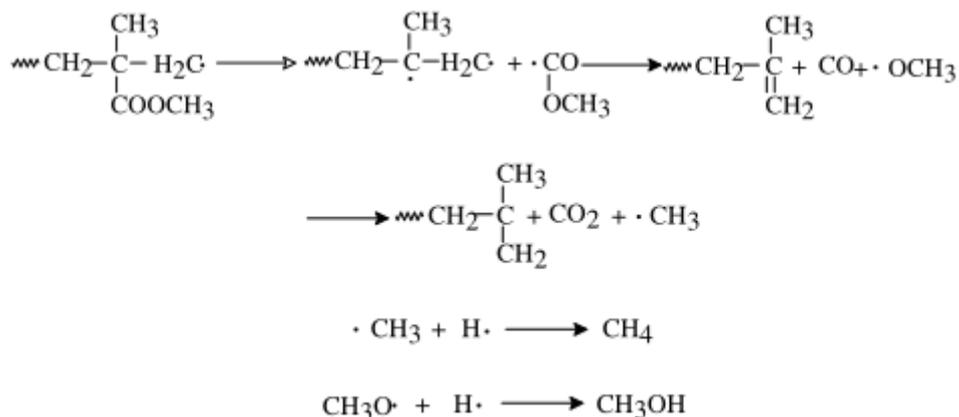


Figure 29. Formation de méthane et de méthanol après une scission

4.2.2. Mécanismes de thermodégradation du PMMA sous air

L'étude de la thermodégradation en présence d'oxygène est important puisque la plupart des matériaux sont utilisés sous air. L'air est une atmosphère oxydante qui modifie les réactions qui ont lieu durant la thermodégradation, avec par exemple la formation de CO₂ et H₂O.

Lors de la première étape de dégradation, l'oxygène réagit rapidement sur les radicaux R[•] tertiaires^{309,310} issus des scissions "tête-tête" en formant des radicaux ROO[•] (plus stables de 100 kJ.mol⁻¹ que les premiers³¹¹). La **Figure 30** présente les mécanismes proposés pour expliquer le rôle de l'oxygène sur les enchaînements "tête-tête"²².

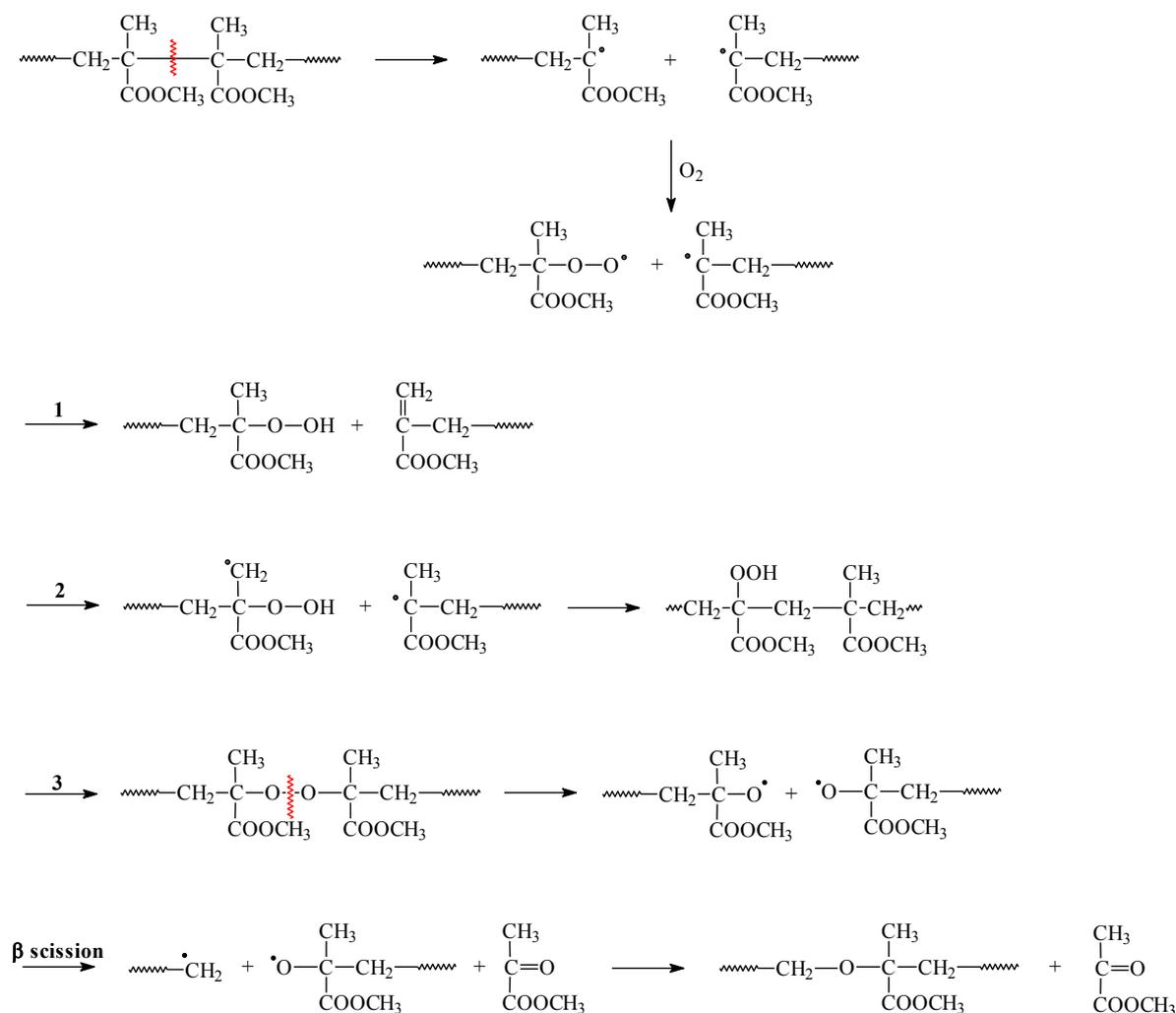


Figure 30. Rôle de l'oxygène lors de l'étape de dégradation initiée par les liaisons tête-tête

L'oxygène permet également de stopper la réaction de dégradation au niveau des liaisons doubles (par formation de radicaux peroxydes) et d'inhiber des radicaux³¹⁰.

En revanche à plus haute température, les scissions semblent favorisées par l'oxygène : par génération de nouveaux groupes fonctionnels²⁹⁹ (**Figure 31**) ; par action des hydroperoxydes (les radicaux peroxydes peuvent devenir hydroperoxydes en captant un hydrogène) qui se dégradent par rupture de la liaison O–O de faible énergie en formant deux radicaux RO[•] et [•]OH très réactifs qui vont accélérer la dégradation en attaquant d'autres chaînes et ainsi activer la dépolymérisation. De surcroît, l'augmentation de la température étant défavorable à la formation des radicaux peroxydes, la stabilisation diminue.

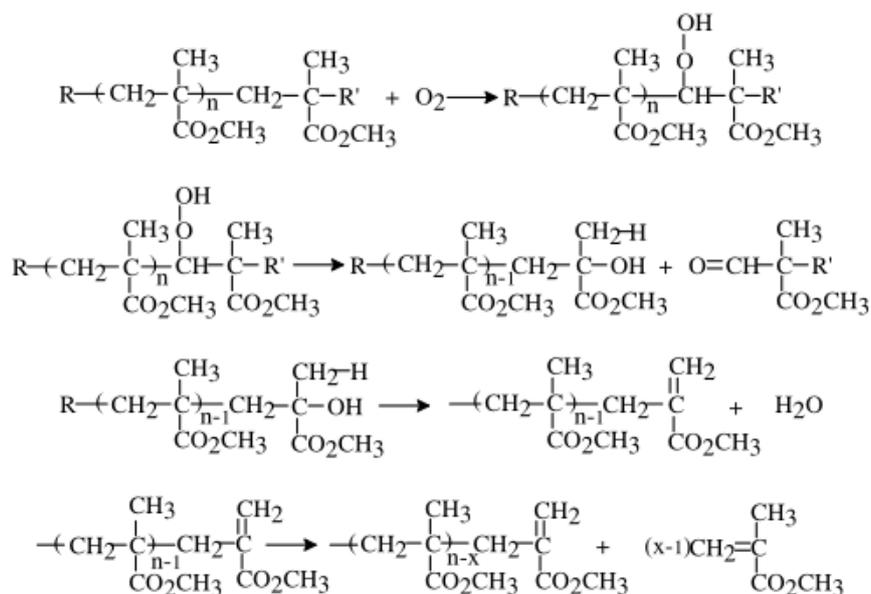


Figure 31. Génération par l'oxygène de nouveaux groupes fonctionnels

4.2.2.1. Formation des produits secondaires

Le taux de MMA récupéré après dégradation thermique du PMMA est moins important sous air que sous atmosphère inerte, mais le monomère est toujours majoritaire et en proportion élevée (> 90 %) ³¹².

Des auteurs ³¹² ont caractérisé par GC-MS les COV minoritaires : 2-méthoxycarbonyl-2-méthyl-oxirane (a) (2,2 %), pyruvate de méthyle (b) (0,4 %), méthanol (0,3 %), 2-méthylènebutanedioate de méthyle (0,3 %), acide méthacrylique (0,2 %), acétone (0,1 %). Les produits a) et b) ne sont pas détectés après dégradation sous azote (**Figure 32**). D'autres produits secondaires peuvent être formés (**Figure 33 et 34**).

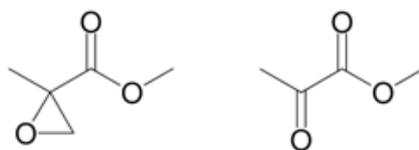


Figure 32. Formules développées du 2-méthoxycarbonyl-2-méthyl-oxirane et du pyruvate de méthyle

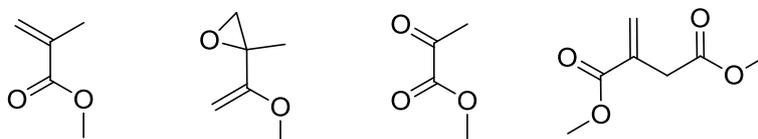


Figure 33. De gauche à droite : méthacrylate de méthyle, 2-méthyl-oxirane, acide carbonique méthyl ester, méthyl pyruvate et diméthyle itaconate

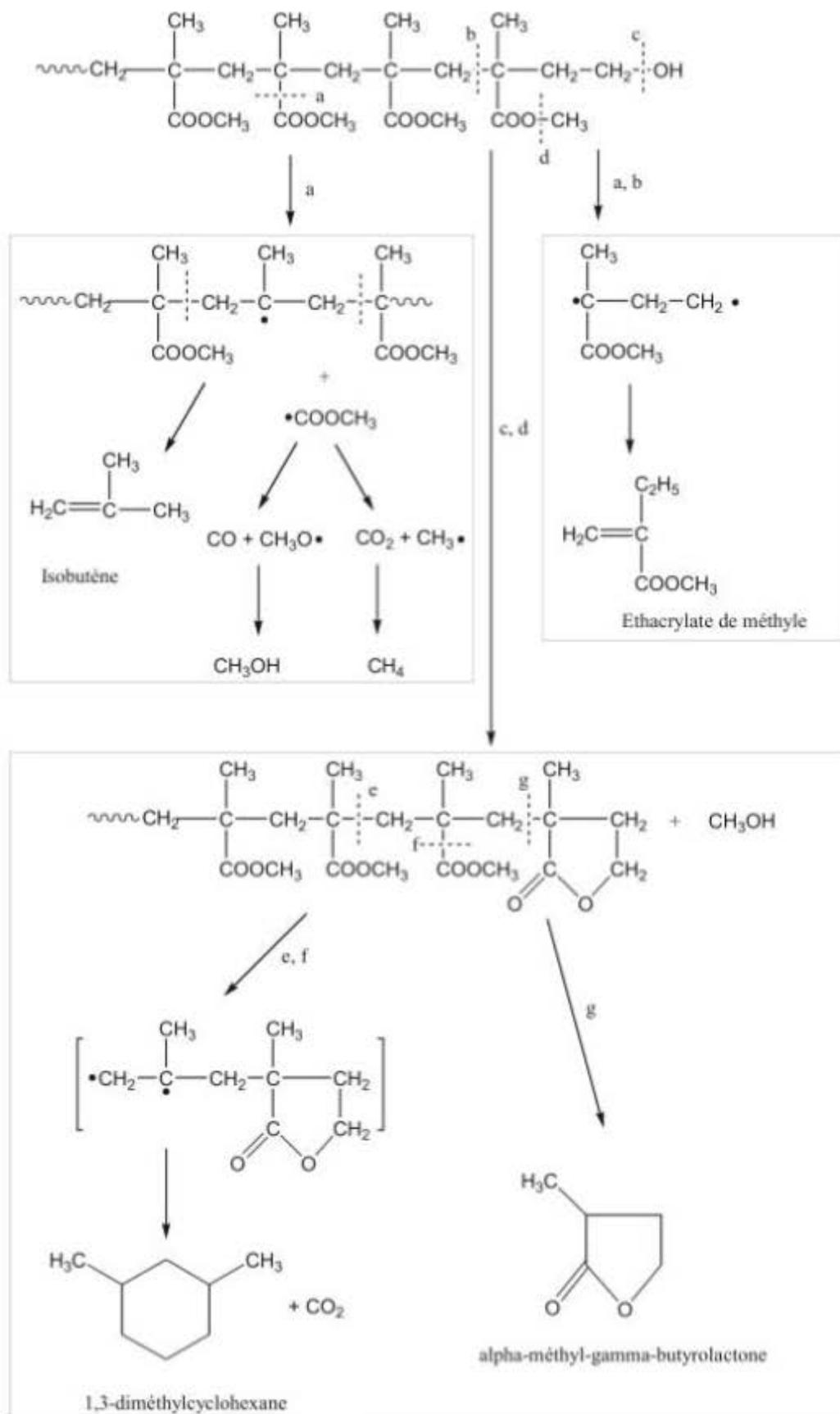


Figure 34. Scissions du PMMA et formation de produits secondaires dans le cas d'une macromoléculaire de PMMA terminée par un groupement alcool, dégradation de 0 à 500 °C sous azote^{124,299}

Un oxygène s'additionne sur la double liaison terminale d'une chaîne pour former un groupe époxy, puis s'ensuit l'élimination de formaldéhyde puis la captation d'un autre oxygène qui conduit à la formation d'un ester méthylique de l'acide propionique (**Figure 35**). La même fin de chaîne est reformée.

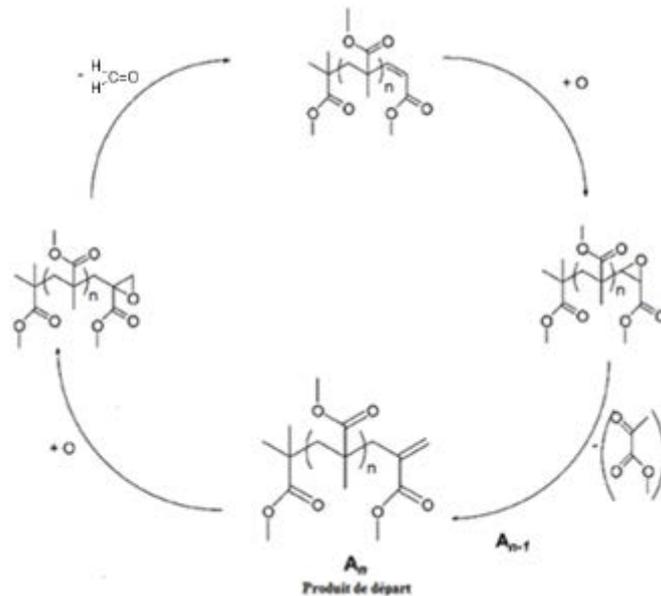


Figure 35. Formation de produits secondaires lors de la thermodégradation du PMMA : formaldéhyde

Après une scission de groupe latéral, la double liaison terminale réagit avec un oxygène (époxydation) et du formaldéhyde est éliminé. Une nouvelle fin de chaîne est formée. Un autre mécanisme de dégradation conduisant à la formation de formaldéhyde a été proposé (**Figure 36**).

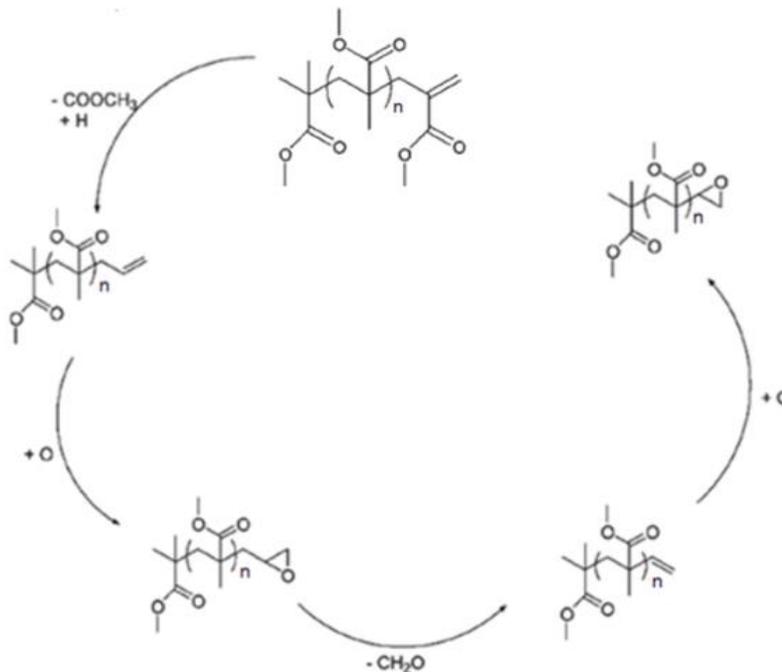


Figure 36. Autre mécanisme de dégradation par époxydation de la double liaison terminale et formation de formaldéhyde

4.2.2.2. Dégradation du MMA

D'autres produits secondaires susceptibles d'être formés par la dégradation du MMA sont des petites molécules combustibles : méthanol, méthane, formaldéhyde, propylène, 2-méthyl propylène (Figure 37).

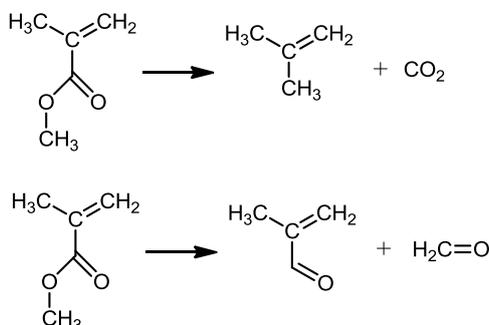


Figure 37. Réaction secondaires de décomposition du MMA lors d'une dégradation thermique

Produit	Formule	Pourcentage
MMA		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 %

Tableau 19. Exemple de proportion des produits de la thermolyse du PMMA sous air^{312,313} (en rendement massique, sans tenir compte des pertes gazeuses)

Le **Tableau 19** liste les différents produits obtenus par la pyrolyse du PMMA sous air. Les proportions obtenues varient légèrement selon les paramètres de thermodégradation.

4.3. Etude de la thermodégradation du PMMA

4.3.1. Dégradation isotherme du PMMA

La **Figure 38** présente les courbes de perte de masse du PMMA dégradés sous azote et sous air par chauffage isotherme (c'est-à-dire en maintenant le matériau à une température fixée). A haute température une perte de masse se produit avant même d'atteindre la température souhaitée pour l'expérience.

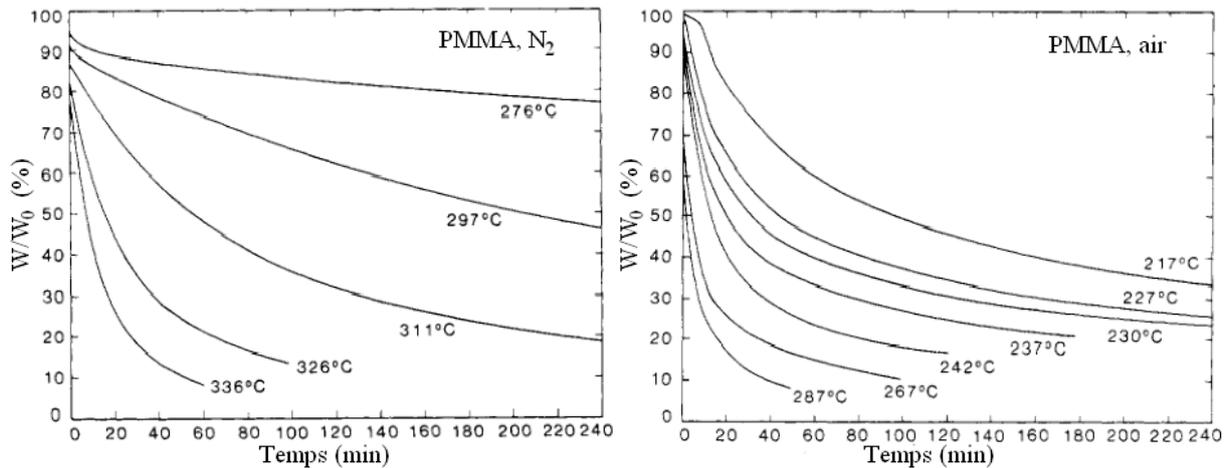
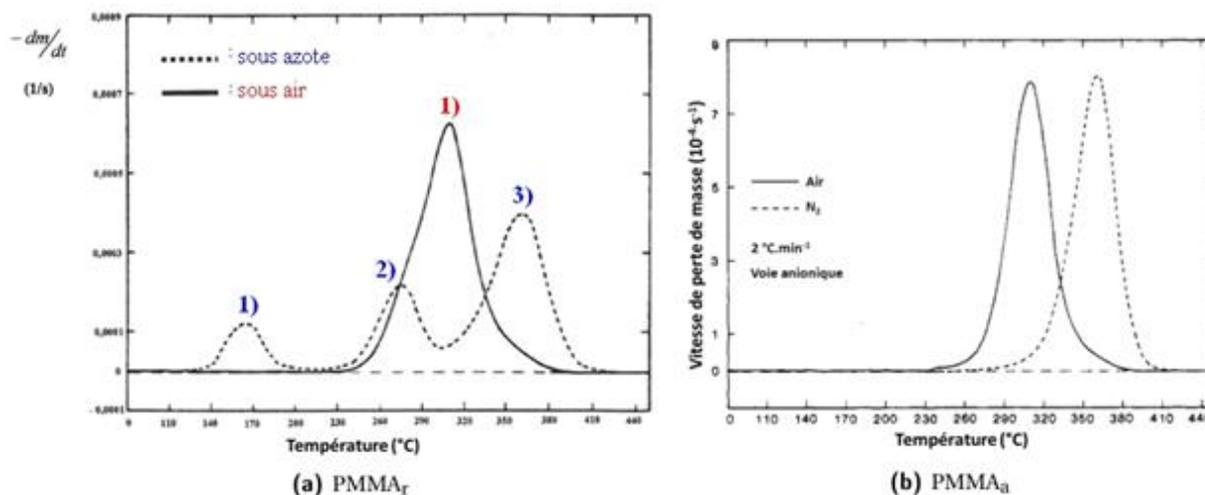


Figure 38. Courbes de perte de masse du PMMA sous azote et sous air par chauffage isotherme à diverses températures³¹⁴

Le suivi en isotherme (274 °C sous azote) du PMMA montre la diminution rapide de la masse molaire moyenne (donc du degré de polymérisation) par rapport à l'échantillon initial. Cette chute est encore plus rapide sous air (à 265 °C)²³⁶ où d'autres mécanismes se produisent.

4.3.2. Influence de l'oxygène

La dégradation sous azote présente trois pics correspondant aux trois étapes de dégradation thermique vues précédemment. En absence d'oxygène, la dégradation thermique du PMMA n'est pas affectée par l'atmosphère environnante (les mêmes étapes sont observées sous vide, sous gaz inerte (azote ou argon)³⁰⁵. Le pic 1) (rupture des liaisons tête-tête) qui est présent sous l'atmosphère d'azote disparaît quand l'expérience est conduite dans l'air (**Figure 39**) puisque l'oxygène stabilise les radicaux tertiaires formés. Dans l'air il y a un seul pic de dégradation (vers 300°C). Ce pic unique survient à une température plus basse sous air par effet accélérateur de l'oxygène sur les scissions à hautes température.



PMMA_r de masse molaire 44.600, vitesse de chauffe 2 °C.min⁻¹

Figure 39. Courbes DTG de PMMA radicalaire (a) et anioniques (b) sous azote et sous air²²

4.3.3. Influence du type de polymérisation

Le PMMA produit par polymérisation anionique ne contient pas d'irrégularités de structure comme les enchainements tête-tête et les extrémités de chaînes insaturées²⁴⁰. Ces irrégularités étant responsables des deux premiers pics de dégradation du PMMA obtenu par polymérisation radicalaire, il est donc plus stable thermiquement et se dégrade en une seule étape vers 300 °C sous air contre 360 °C sous azote (Figure 39). Les réactions responsables de ce pic correspondent à celles à l'origine du troisième pic du PMMA radicalaire (les scissions aléatoires des chaînes).

Le PMMA synthétisé par RAFT (polymérisation radicalaire contrôlée) présente également une très bonne stabilité thermique par rapport au PMMA radicalaire. Les réactions de dégradation surviennent à des températures très légèrement plus basses que dans le cas du PMMA anionique (Figure 40). En effet, l'utilisation d'agents de transfert de chaîne dans la réaction de polymérisation du PMMA diminuerait significativement le nombre de liaisons tête-tête et les extrémités de chaînes insaturées³¹⁵. Il faut pouvoir retirer les agents RAFT du polymère afin d'obtenir un matériau aussi stable thermiquement que le PMMA anionique³¹⁷, les agents RAFT pouvant entraîner des dégradations en bout de chaîne³¹⁶.

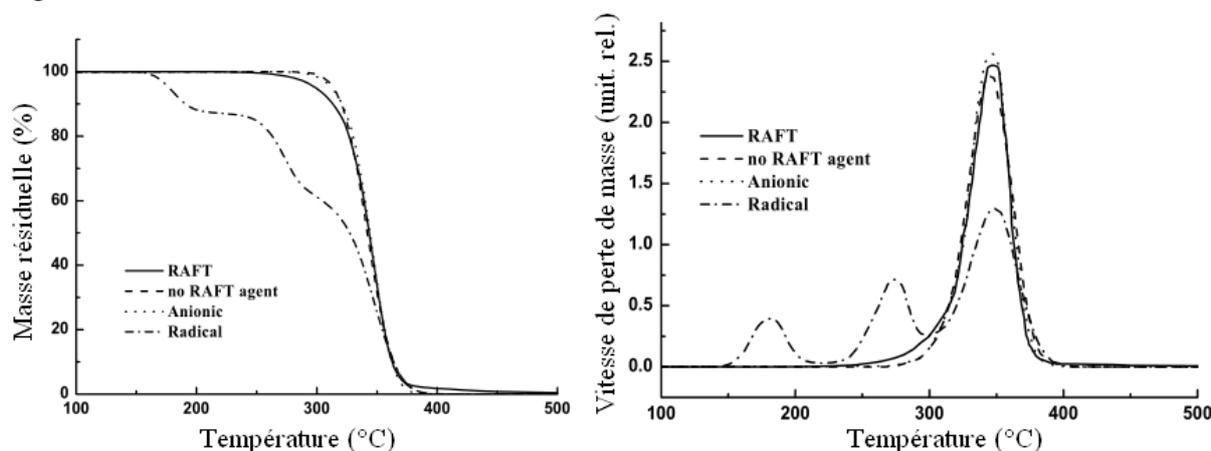


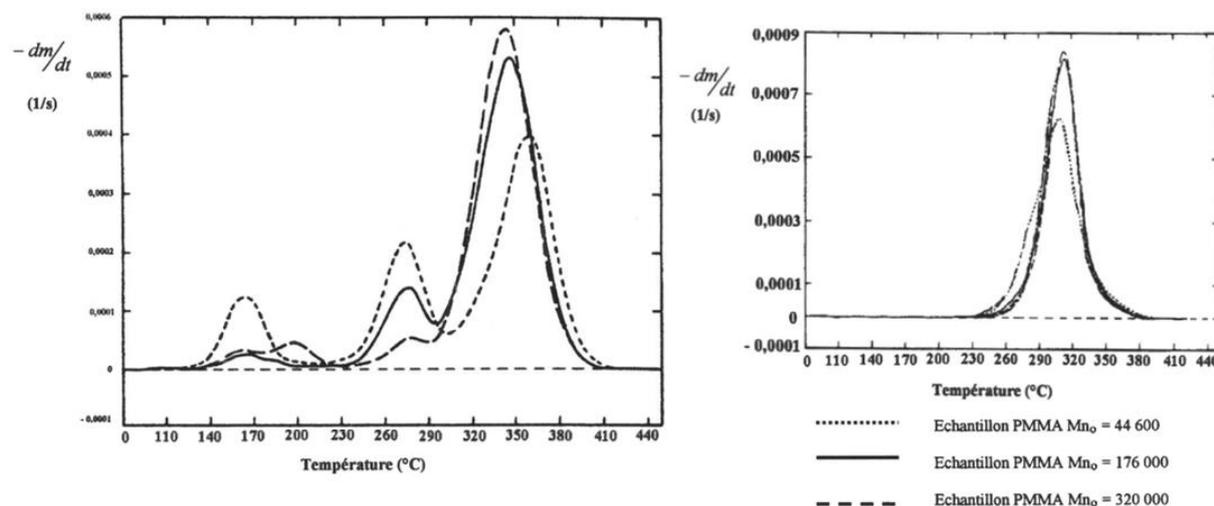
Figure 40. Courbes TGA et DTG de PMMA radicalaire, anionique et RAFT (avec et sans agent RAFT)³¹⁷

4.3.4. Influence de la masse molaire

Lorsque les expériences sont effectuées sous azote, les premiers et seconds pics de dégradation diminuent avec l'augmentation de la masse molaire (Figure 41): le nombre

d'insaturations aux extrémités augmente pour les faibles masses molaires, la dégradation thermique est donc plus rapide. Par contre le troisième pic (scissions aléatoires) devient plus important quand la masse molaire augmente, ce qui est dû au fait que la part de dégradation thermique se produisant via ces processus devient plus grande puisque les autres processus se trouvent amoindris.

Sous air, la température de dégradation est quasiment la même quelle que soit la masse molaire de l'échantillon de PMMA considéré. En effet, du fait de l'impact de l'oxygène, les réactions impliquant les enchainements irréguliers et les extrémités de chaînes sont peu présentes.



Vitesse de chauffe $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, les taux de liaisons tête-tête et insaturées par rapport au nombre de chaînes sont identiques
Figure 41. Influence de la masse molaire sur les courbes de DTG pour des échantillons de PMMA, dégradés sous azote²² (à gauche) et sous air³¹⁸ (à droite)

La modélisation des thermogrammes est possible, il faut tenir compte de chaque dégradation et plus leur nombre va croissant moins il est aisé de faire correspondre l'équation avec les données expérimentales³¹⁹. Avec les interactions qui en découleraient, la modélisation du thermogramme d'un copolymère n'est donc pas encore d'actualité.

4.3.5. Dégradation du PMMA en solution

Le PMMA peut aussi être dégradé thermiquement en solution, le solvant (toluène, acétate d'éthyle, chloroforme...) agit comme un agent de transfert et les radicaux ainsi formés peuvent entraîner les scissions de chaîne. Le monomère est également largement formé³²⁰.

L'énergie d'activation de la dégradation du PMMA dans le toluène³²¹ est d'environ $35\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (entre 200 et 300 °C) ce qui est plus faible que pour un PMMA solide. Les auteurs suggèrent que l'étape de dépropagation par scissions de bout de chaîne est majoritaire. De plus, il n'y a pas de preuve de scission aléatoire.

La thermodégradation oxydante en solution du PMMA a été étudiée pour différentes températures et concentration en peroxydes³²². La dégradation (cinétique de premier ordre) est lente à 75 °C mais très rapide à 100 °C. Le mécanisme prédominant est la scission aléatoire des chaînes (accélérée par l'oxygène). Cela permet d'anticiper le vieillissement du matériau.

4.3.6. Energie d'activation de la dégradation thermique du PMMA

Au stade initial, l'énergie d'activation du PMMA est relativement élevée (environ 200 kJ/mol) dans l'air, ce qui selon les auteurs suggère que la première la perte de poids est plutôt due à une décomposition initiée par scission aléatoire (**Figure 42**). La diminution de l'énergie d'activation reflète une contribution croissante de la dégradation par la voie des hydroperoxydes, dans la vitesse de

décomposition globale. L'augmentation de E_a à partir de $\alpha > 0,55$ impliquerait la contribution croissante de la décomposition initiée par scission aléatoire dans la décomposition du PMMA.

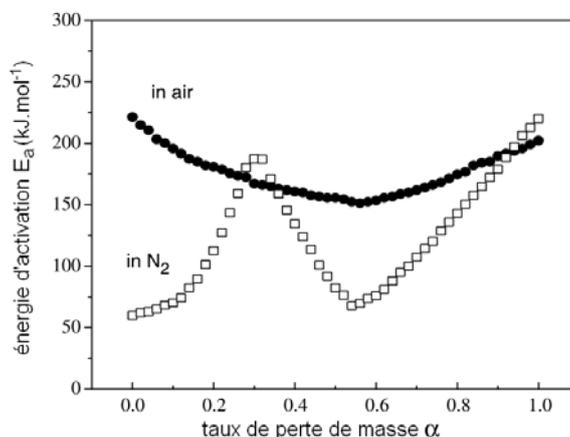


Figure 42. L'énergie d'activation de la dégradation thermique du PMMA sous azote et sous air³⁰⁵

4.3.7. Résidus et char du PMMA

Les résidus de thermodégradation d'un polymère peuvent être de type charbonneux (char), inorganiques (hétéroatomes contenus dans sa structure ou additifs) ou une combinaison des deux.

La dégradation thermique du PMMA pur forme une très petite quantité de résidu carboné : 0,1 à 0,4 % à 450 °C²³⁸, au-delà de cette température il n'y a pas de résidu. La quantité de ce char diminue avec le degré de polymérisation³⁰⁰ mais augmente avec l'âge du PMMA dégradé³⁰⁸ (accumulation de groupements insaturés). Le char du PMMA est constitué de différentes espèces chimiques notamment des espèces conjuguées³⁰⁸. Un copolymère réticulé de PMMA peut se dégrader en formant un char plutôt que donner lieu à une scission de bout de chaîne, cela augmente la stabilité thermique³²³.

4.4. Inflammation/combustion du PMMA

Le déroulement de l'inflammation des polymères est difficile à décrire précisément du fait de la complexité des formulations (additifs, mélanges de polymères, copolymères), de l'état physique des polymères (mousse, films, fibres, solides massifs) et de leur géométrie. La combustion d'un matériau polymère³²⁴ est un processus très complexe impliquant une série d'étapes indépendantes et/ou liées entre elles survenant dans les phases condensées et gazeuses³²⁵.

4.4.1. Mécanisme de combustion

La combustion du PMMA est constituée de trois étapes principales^{305,326} (**Figure 43** et **Figure 44**). Sous l'action d'une source extérieure de chaleur, de fines bulles font leur apparition à la surface du PMMA qui s'échauffe. La décomposition du PMMA (pyrolyse) s'amorce alors comme présenté précédemment (ruptures des chaînes, dépolymérisation) pour produire le méthacrylate de méthyle (étape a) et une faible proportion de produits secondaires selon les réactions³²⁷. L'inflammation est provoquée par la vaporisation du mélange monomère-oxygène. L'ébullition s'intensifie, la flamme se propage par transfert thermique^{328,329} et la combustion est auto-entretenu jusqu'à la consommation totale du combustible.

Pour illustrer la complexité du phénomène de combustion, il faut noter que le monomère MMA va aussi se décomposer en plus petites molécules elles aussi combustibles^{326,327,330,331,332,333} (telles que méthanol, méthane, formaldéhyde, propylène, 2-méthyl propylène et acétone) (étape b),

un phénomène mineur dans la combustion du PMMA. En outre, il y a la combustion possible des molécules gazeuses produites avec l'oxygène de l'air (notamment méthane^{334,335,336}, méthanol³³⁷, le formaldéhyde^{338,339} et acétylène^{340,341,342,343,344}) qui implique un nombre fabuleux de réactions radicalaires différentes conduisant ultimement à la formation de dioxyde de carbone (CO₂), de monoxyde de carbone (CO) et d'eau (H₂O) (étape c).



Figure 43. Les trois étapes principales de la combustion du PMMA

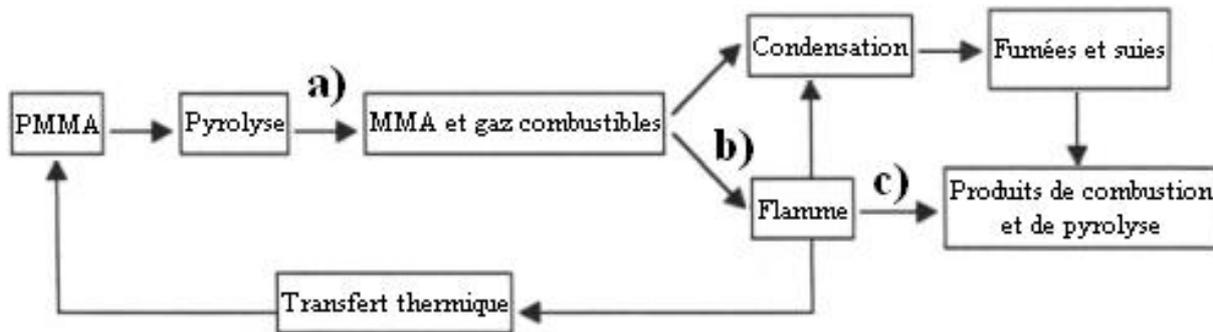


Figure 44. Schéma général du processus de combustion du PMMA

La composition gazeuse et la température au dessus d'un échantillon de PMMA en combustion ont été mesurées dans une atmosphère contenant la même proportion d'oxygène que l'air (Figure 45). Il y a une forte concentration de MMA à proximité de l'échantillon, qui faiblit très vite. La flamme contient la totalité du MMA, des hydrocarbures formés ainsi que la majorité du H₂, de plus tout le O₂ est consommé.

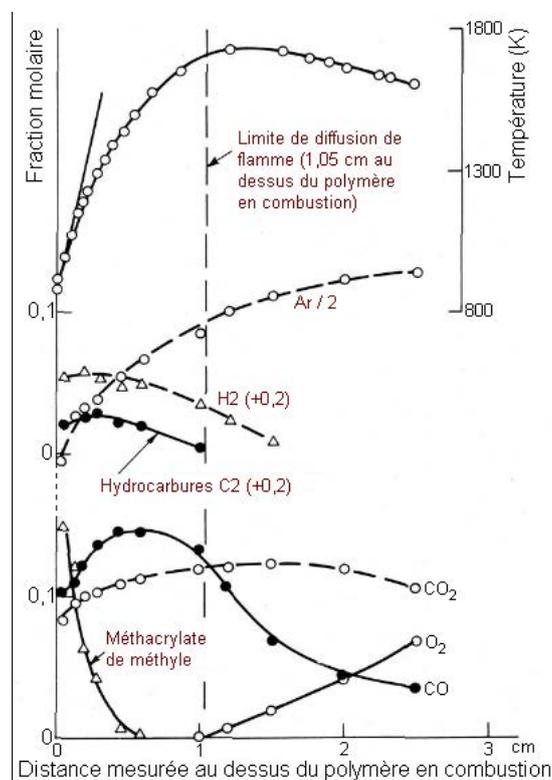


Figure 45. Composition gazeuse et température le long de l'axe central au-dessus d'un échantillon de PMMA en combustion d'une section de 0,36 cm² dans l'argon avec 20 % d'oxygène³⁴⁵

5. Le DOPO, un retardateur de flamme

5.1. Le phosphore

Le phosphore a une forte énergie de première ionisation (10,48 eV) et une faible affinité électronique, par conséquent la chimie du phosphore est principalement covalente. Le **Tableau 20** présente les propriétés des liaisons formées par le phosphore. Le phosphore possède une forte affinité avec l'oxygène (caractère oxophile), ce qui se traduit notamment dans l'énergie de dissociation des liaisons avec l'oxygène (**Tableau 21**). La formation d'un oxyde de phosphine est fréquente et constitue la force motrice de nombreuses réactions.

Type de liaison	Composé et phase	Longueur de liaison (pm)	Enthalpie de dissociation \bar{D} (kJ.mol ⁻¹)
P-H	PH ₃ (g)	144	322
P-D	PD ₃ (g)	152	
P-F	PF ₃ (g)	154	489
P-Cl	PCl ₃ (g)	204	318
P-Br	PBr ₃ (g)	218	260-264
P-I	PI ₃ (g)	247	184
P-C	P(CH ₃) ₃ (g)	184	272
P-C	P(C ₆ H ₅) ₃ (c)	183	297
P=C	CH ₂ =P(C ₆ H ₅) ₃ (c)	166	578
P≡C	HC≡P (g)	154	665
P=O	Cl ₃ P=O (g)	145	586
P=O	(CH ₃) ₃ P=O (c)	148	580
P=O	(CH ₃ O) ₃ P=O		625
P-O(-P)	P ₄ O ₆		360
P-O(-R)	P(OCH ₃) ₃		380
P=S	(C ₂ H ₅) ₂ P=S (c)	186	
P=S	(C ₂ H ₅ O) ₂ P=S		381
P-P	P ₄ (c)	221	209
P=P			352
P-N	(C ₆ H ₅) ₂ P(:O)N(CH ₃) ₂ (c)	167	230
P-N	[(CH ₃) ₂ N] ₃ P		293
P=N	(Cl ₂ P=N) ₃ (c)	159	334
P=N	(CH ₃) ₃ P=NC ₂ H ₅		405
P≡N	P≡N (g)	149	685

Tableau 20. Quelques propriétés des liaisons formées par le phosphore ^{346,347,348,349,350}

Liaison	Energie (kJ.mol ⁻¹)	Liaison	Energie (kJ.mol ⁻¹)
P-H	322	C-H	414-443
P-O	360-380	C-O	356-364
P=O	460-625	C=O	607
P-N	230-293	C-N	272-306

Tableau 21. Comparaison des énergies des liaisons du phosphore et du carbone ^{347,350}

Les liaisons P-O-C et P-N présentent une instabilité hydrolytique, les polymères avec des liaisons P-C dans la chaîne principale ont une bonne stabilité hydrolytique. La liaison P=O est assez forte. P-O-C est plus stable que P-O-P et P-O-Si. P=S est moins stable thermiquement et hydrolytiquement que P=O.

La longueur de liaison de P-C (aromatique) = 1,778 Å, P-C (aliphatique) = 1,832 Å ³⁵¹ et les liaisons plus courtes sont plus fortes ³⁵² (**Tableau 22**).

Liaison	longueur de liaison (Å)
P-H ³⁵³	1,32-1,451
P-C (aliphatique)	1,832
P-C (aromatique)	1,778
P=O	1,475
P-O	1,580

Tableau 22. Longueur de quelques liaisons du P³⁵¹

5.1.1. Résonnance magnétique nucléaire

Le phosphore est un élément mono isotopique : l'espèce $^{31}_{15}\text{P}$ est abondante à 100 % dans la nature et a un nombre quantique de spin $I = \frac{1}{2}$. En conséquence, le phosphore est détectable par spectroscopie à résonnance magnétique nucléaire (RMN) à la fois par des études directes du noyau de phosphore et par couplage avec d'autres noyaux tels que ^1H , ^{13}C , ^{19}F .

A cause de ses relativement faibles moment magnétique et rapport gyromagnétique, la sensibilité des noyaux de phosphore en onde continue est équivalente à seulement 0,066 celle des protons dans un même champ. C'était un problème majeur qui a été réglé avec l'avènement de la spectroscopie pulsée à transformée de Fourier qui a beaucoup amélioré la sensibilité.

En RMN ^1H et ^{13}C , dans le cas où une molécule comporte un atome de phosphore, celui-ci se couple avec les noyaux de spin $\frac{1}{2}$ donc le ^1H et le ^{13}C : les signaux RMN sont donc dédoublés et des constantes de couplages de type 3J et 4J seront observées (parfois jusqu'à 5J)³⁵⁴.

Les déplacements chimiques en RMN ^{31}P sont souvent référencés par rapport à une solution aqueuse à 85 % de H_3PO_4 (référence externe)^{355,356}, parfois le P_4O_6 ³⁵⁷, le $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ (triméthylphosphate)³⁵⁸ et le $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ (triéthylphosphate)³⁵⁹ sont utilisés (référence externe secondaire). L'étendue des déplacements chimiques en RMN du phosphore est très large (> 700 ppm).

5.1.2. Les composés phosphorés

Les matériaux contenant du phosphore (composés minéraux ou organophosphorés (**Figure 46 et Tableau 23**)) sont utilisés dans une large gamme d'applications : tels que le domaine pharmacie/biomatériaux/biomédical^{360,361,362} (os, vectorisation de médicaments³⁶³ ou de gènes, ingénierie tissulaire), dans l'industrie pour souder les métaux^{364,365,366,367}, comme dispersants, agents anticorrosifs ou agents anti dépôts³⁶⁸, agents retardateurs de flamme^{369,370}, en chimie de synthèse, en chimie de coordination, science des matériaux, catalyse homogène, antioxydants, lubrifiants, polymérisation contrôlée³⁷¹.

En tant que polymères ils sont employés pour les adhésifs^{372,373,374}, l'anticorrosion^{373,375}, dans les retardateurs de flamme³⁷⁶, le dentaire^{377,378,379,380,381,382} ou encore l'ingénierie tissulaire^{383,384,385,386}.

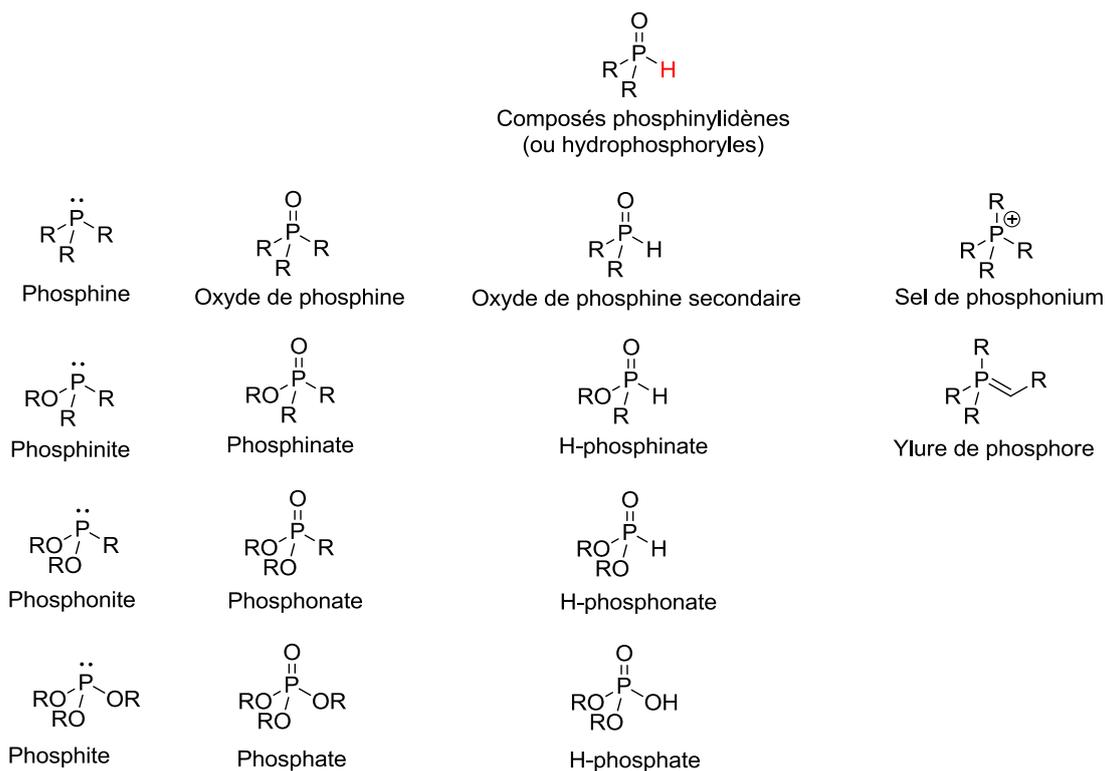


Figure 46. Nomenclature des principaux composés organophosphorés^{387,388,389}

Degré d'oxydation	-III	-II	-I	0	+I	+III	+IV	+V
Composés inorganiques ³⁹⁰	PH ₃	(P ₂ H ₄)		Phosphore (P ₄)	(H ₃ PO ₂)	(H ₃ PO ₃)	(H ₄ P ₂ O ₆)	(H ₃ PO ₄)
Composés organo-phosphorés	Phosphines		Oxydes de phosphine		Acides phosphiniques	Acides phosphoniques Phosphites H-phosphonates ³⁹¹		phosphates

Tableau 23. Les états d'oxydation du phosphore

5.2. Généralité sur la molécule de DOPO

Le DOPO, de formule chimique brute C₁₂H₉O₂P, est une molécule de structure diphenyle où le phosphore est engagé dans un groupe phosphinylidène P(O)–H. La molécule présente une bonne stabilité thermique^{392,393}, une bonne résistance à l'oxydation et une bonne résistance à l'eau^{392,393}. Des ligands organométalliques ont été synthétisés à partir de cette molécule³⁹⁴. Il peut être utilisé comme agent antibactérien, antioxydant, anti-âge.

Le DOPO (**Figure 47**) est, du fait de son groupement fonctionnel, un H-phosphinate (parfois aussi appelé ester d'acide phosphinique³⁹⁵).

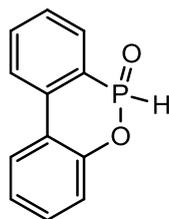


Figure 47. Le 10-oxyde de 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrène (ou DOPO)

Le DOPO et ses dérivés ont essentiellement été développés comme agents retardateur de flamme pour les résines époxydes^{396,397,398,399} depuis environ 20 ans ou le PET^{400,401} depuis environ 10 ans. Ils apparaissent également prometteurs pour améliorer sa réaction au feu d'autres polymères (ou composites) et constituent une alternative intéressante aux retardateurs de flamme halogénés. Quelques propriétés du DOPO sont répertoriées dans le **Tableau 24**.

Masse molaire (g.mol ⁻¹)	T _{fusion} (°C)	Taux de Phosphore	Solubilité	Aspect
216,0	116-121	14,35 %m	Méthanol, éthanol, chloroforme	Poudre blanche

Tableau 24. Quelques propriétés du DOPO

5.3. Spectres RMN du DOPO

Le spectre RMN ¹H du DOPO montre la présence de huit protons aromatiques, cohérent avec la structure parente de type phénanthrène^{402,403}. Le doublet à 8,04 ppm (¹J P–H = 604 Hz) est caractéristique de la liaison P–H. Les multiplets aromatiques se chevauchant, des analyses en 2D ont été nécessaires pour les attribuer⁴⁰⁴ (**Figure 48**).

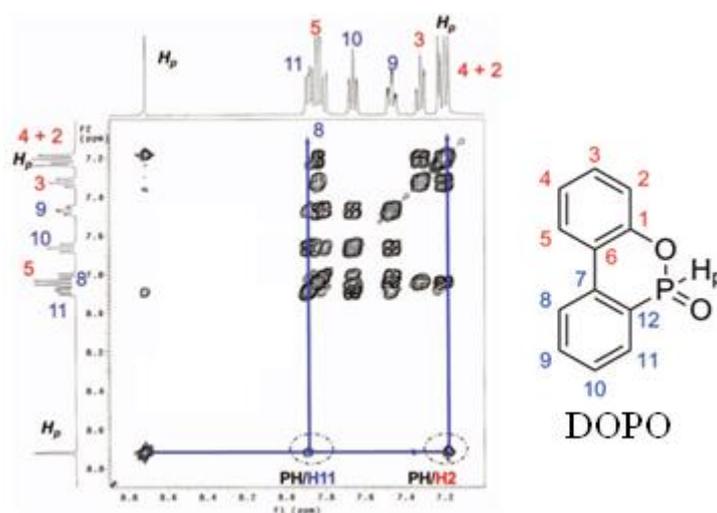


Figure 48. Spectre RMN H,H-COSY du DOPO dans CDCl₃⁴⁰⁴

La structure du DOPO et de ses dérivés (géométrie quasi-plane et système conjugué) favorise l'existence de couplages longue-distance. Les grandes constantes de couplage des protons H2 et H11 indiquent un couplage avec l'atome de phosphore. Le degré d'oxydation élevé du phosphore entraîne un déplacement plus important pour H11 que pour H2⁴⁰⁴. Les déplacements chimiques du DOPO sont présentés dans le **Tableau 25**.

RMN ¹ H					RMN ¹³ C		
H	δ (ppm)	J ¹ Hx- ¹ Hy 3J (Hz)	J ³¹ P- ¹ H (Hz)		C	δ (ppm)	J ³¹ P- ¹³ C (Hz)
Hp	8,04	-	-	604 (¹ J)	C1	148,2 (d)	8,4 (² J)
H2	7,23 (d)	8,0	³ J _{H2-H3}	-	C2	120,7 (d)	6,3 (³ J)
H3	7,33 (t)	8,3	³ J _{H3-H2}	1,0 (⁵ J)	C3	131,0 (s)	-
H4	7,21 (t)	8,0	³ J _{H4-H3}	-	C4	125,3 (s)	-
H5	7,84 (d)	7,6	³ J _{H5-H4}	-	C5	125,2 (s)	-
H8	7,81 (dd)	7,6	³ J _{H8-H9}	16,5 (⁴ J)	C6	122,1 (d)	12,2 (³ J)
H9	7,47 (td)	7,5	³ J _{H9-H8}	3,5 (⁵ J)	C7	135,9 (d)	6,5 (² J)
H10	7,66 (td)	8,3	³ J _{H10-H9}	1,0 (⁴ J)	C8	130,7 (d)	12,7 (³ J)
H11	7,89 (d)	8,0	³ J _{H11-H10}	5,2 (³ J)	C9	128,8 (d)	14,3 (⁴ J)
					C10	134,2 (d)	2,4 (³ J)
					C11	124,1 (d)	9,7 (² J)
					C12	123,6 (d)	122,1 (¹ J)

RMN ³¹ P	
P	δ (ppm)
P1	15,7

Tableau 25. Déplacements du DOPO en RMN ¹H, RMN ¹³C et RMN ³¹P dans CDCl₃.⁴⁰⁴

5.4. La synthèse du DOPO

En 1972, Sanko Chemical Co., Ltd. a breveté une nouvelle classe de composés organophosphorés cycliques et leur méthodes de fabrication dont le DOPO.

Le DOPO est synthétisé par la phosphorylation stœchiométrique du 2-hydroxybiphényle (ou 2-phénylphénol ou *o*-phénylphénol) avec PCl₃, suivie d'une alkylation de Friedel-Crafts intramoléculaire pour former le chlorure phosphoneux DOP-Cl (10-chloro-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphénanthrène) qui subit enfin, une hydrolyse (Figure 49).

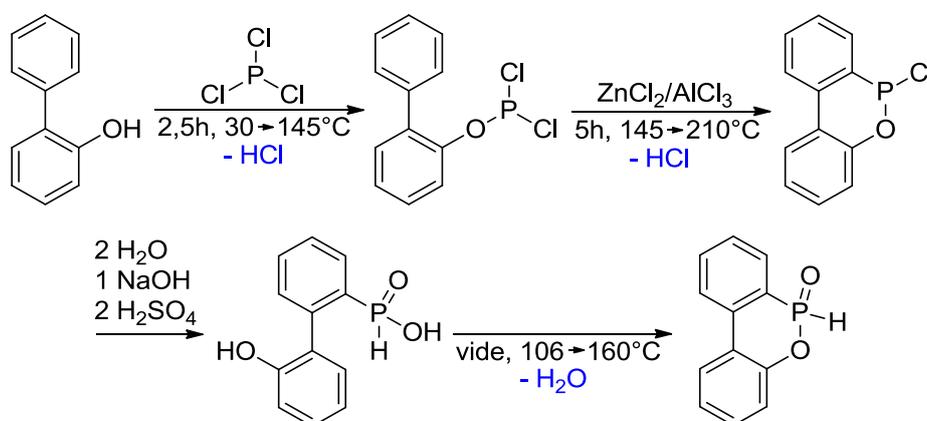


Figure 49. Synthèse du DOPO à partir de 2-phénylphénol^{405,406406}

5.4.1. Tautomérisation du DOPO

Le groupe phosphinylidène P(O) –H peut tautomériser quand au moins un oxygène est lié. La vitesse de tautomérisation du DOPO est rapide par rapport aux autres phosphinylidènes concernés par ce phénomène³⁸⁷. En effet la constante de vitesse de deutération de la liaison P–H dans D₂O (qui est fortement corrélée à la tautomérisation) est de 2,68.10⁻³ s⁻¹ (et une demi-vie de 259 s) et son énergie de tautomérisation est faible : 5,4kcal.mol⁻¹. La forme tautomère du DOPO est un acide phosphoneux (Figure 50).

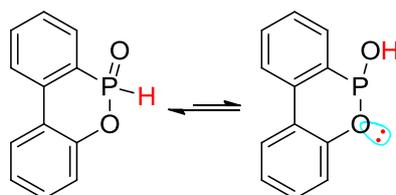


Figure 50. Tautomérisation du DOPO⁴⁰⁷

5.4.2. Hydrolyse du DOPO

Le DOPO absorbe assez facilement l'humidité de l'air et s'hydrolyse (**Figure 51**). Cependant ce phénomène est réversible⁴⁰⁸ sous l'effet de la température. Ainsi, dans la littérature, la méthode évoquée pour purifier le DOPO consiste à le porter à l'état liquide (160 °C) pendant plusieurs heures sous vide afin de déplacer l'équilibre dans le sens de l'ouverture du DOPO⁴⁰⁹ (puis recristallisation dans le THF⁴⁰⁶).

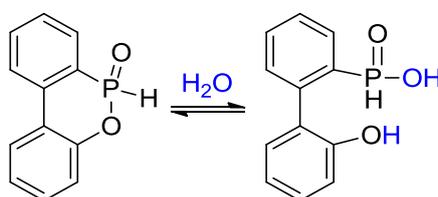


Figure 51. L'hydrolyse réversible du DOPO

5.4.3. Solubilité du DOPO

Le DOPO est facilement soluble dans des solvants tels que : méthanol, éthanol, chloroforme, isopropanol, DMF, DMSO. Il peut aussi être solubilisé dans le benzène, le toluène, le méthoxychloré. Il est très peu soluble dans l'eau, le n-hexane.

5.4.4. Toxicité du DOPO

Les propriétés après la combustion, l'impact sur la santé et sur l'environnement du DOPO ont été étudiés⁴¹⁰ (impact des gaz de combustion sur la couche d'ozone). Le DOPO présente une toxicité très faible, déterminée par des tests sur des puces d'eau *daphnia magna*^{411,412} selon la méthodologie préconisée par l'OCDE⁴¹³. Le DOPO ne se retrouve pas dans les poussières⁴¹⁴ et n'a pas d'effet estrogénique ou anti-estrogénique⁴¹⁵. Le DOPO a donc un avantage important par rapport aux composés halogénés qui produisent des gaz toxiques lors de la combustion et peuvent-être bioaccumulables ou encore mutagènes⁴¹⁶.

5.5. Utilisation du DOPO en tant qu'ignifugeant

Le DOPO peut être incorporé à une matrice polymère (thermoplastique ou thermodurcissable) selon deux stratégies. Le plus simple et courant est le mélange physique des molécules de DOPO (tout comme ses dérivés) avec la matrice : c'est la voie additive. L'autre méthode consiste à lier chimiquement un motif DOPO sur les chaînes carbonées, la méthode est plus complexe car il faut modifier le DOPO pour que celui-ci puisse être copolymérisé avec les autres monomères.

5.5.1. Le DOPO utilisé par voie additive

Le DOPO est connu pour être un très bon retardateur de flamme des résines époxydes⁴¹⁷. La littérature comporte de nombreuses références à ce sujet. Concernant les polymères thermodurcissables, il a aussi été étudié dans des polyesters insaturés et des résines phénoliques⁴¹⁸.

Le DOPO (et ses dérivés) a été utilisé comme additif dans plusieurs matériaux polymères thermoplastiques tels que le PLA^{419,420}, l'ABS⁴²¹, le PP⁴²², la polyurée⁴²³, le polyuréthane^{424,425,426}, le PA6^{427,428}, le PC⁴²⁹, la poly(benzoxazine)¹²⁹. Par exemple le DOPO-PEPA (**Figure 52**) ajouté dans du PET permet d'atteindre la norme L-94 V-0 pour un taux massique de 17,5 %⁴³⁰, et dès 5,7 % en résine époxyde⁴³¹.

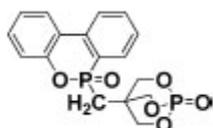


Figure 52. DOPO-PEPA, composé additionné dans des PET

Plusieurs additifs dérivés du DOPO⁴³² utilisés pour augmenter la stabilité thermique d'une matrice époxyde novolaque ($T_g = 180\text{ °C}$) sont présentés **Figure 53**.

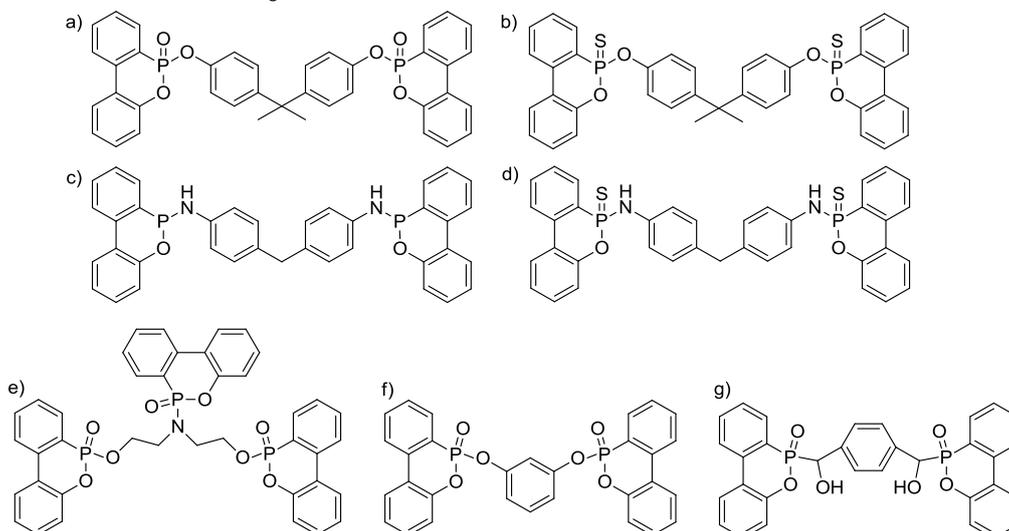


Figure 53. Exemples d'additifs : dérivés du DOPO pontés bisphénol A, diaminodiphénylméthane⁴³², tri-DOPO-amine⁵²¹ : (a) BA-(DOP)₂-O, b) BA-(DOP)₂-S, c) DDM-(DOP)₂, d) DDM-(DOP)₂-S) avec d'autres exemples sont présentés (f) R-(DOP-O)₂ et g) DOPO₂-TDA)

Les auteurs ont par ailleurs montré que la présence de ces additifs dans le matériaux n'entraînait pas de diminution de la T_g par rapport à celle de la matrice sans additif.

5.5.2. Le DOPO utilisé par voie réactive

Tout comme pour la voie additive, les polymères où le DOPO a été introduit par voie réactive sont principalement les résines époxydes^{178,433,434,435} (**Figure 54**).

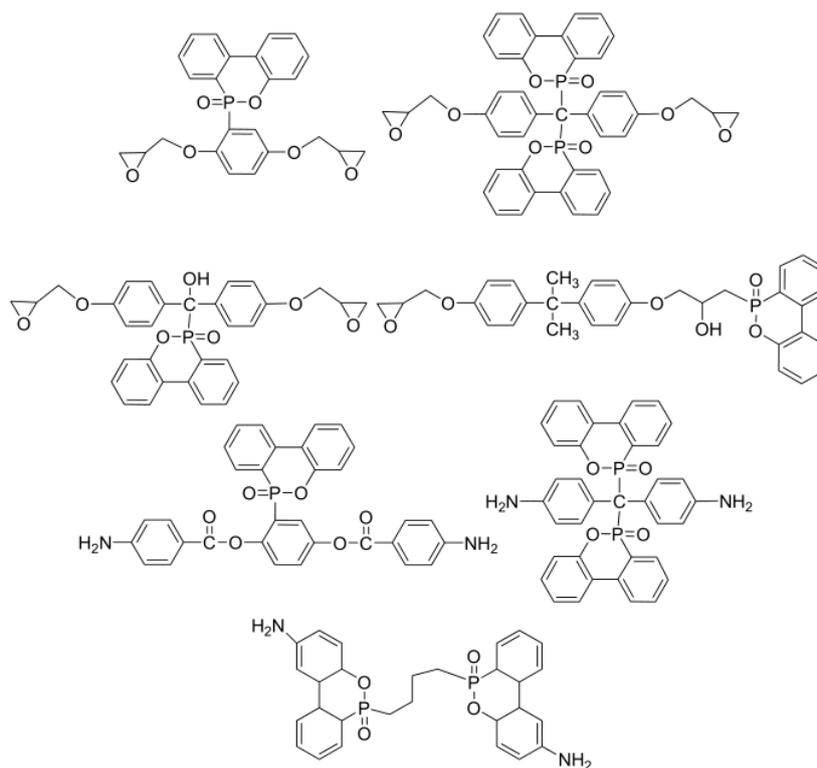


Figure 54. Divers monomères époxydes dérivés du DOPO^{436,437,438}

Dans les thermoplastiques on trouve les PET^{400,401,439} (Figure 55a⁴⁴⁰, Figure 55b⁴⁴¹, Figure 55c⁴⁴², Figure 55d⁴⁴³, Figure 55e et Figure 55f, Figure 55g³⁹⁹), le poly(éthylène naphthalate) (PEN)⁴⁴⁴ (Figure 56c), le poly(butylène naphthalate) (PBN)⁴⁴⁵ (Figure 56d), les polyesters^{400,401,446} (Figure 56e) et les poly(ester-imide)⁴⁴⁷ (Figure 56f). Mais aussi dans le PVA⁴⁴⁸, PPO (poly(oxyde de phénylène))^{449,472}, les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA)⁴⁵⁰, poly(styrène)^{505,451}, poly(ester-imide)⁴⁴⁷, polysulfones (PSF)^{452,453,454}, polyamide⁴⁵⁵, polyaryléthercétones (PAEK)⁴⁵⁶, les copolymères de styrène et d'acrylate de méthyle⁴⁵⁷, ou encore dans du chitosane⁴⁵⁸. Il en résulte une amélioration de la stabilité thermique des matériaux.

Par exemple, dans le poly(styrène)⁴⁵¹ cela a permis d'augmenter la température à partir de laquelle la matrice va perdre significativement de la masse d'environ 80 °C. Par ailleurs, le taux de résidus après dégradation thermique est considérablement augmenté et la présence d'un groupement amine dans le dérivé du DOPO améliore encore cet aspect. Dans les polycarbonates de faibles quantités de DOPO sont suffisantes pour faire passer l'IOL de 26 à 33 % avec un apport de 1 %m en phosphore.

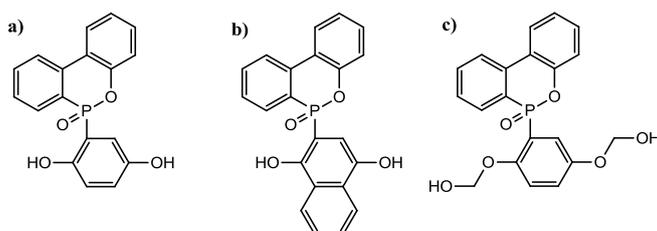


Figure 55. Monomères à base de DOPO utilisés dans les matériaux polymères thermodurcissables

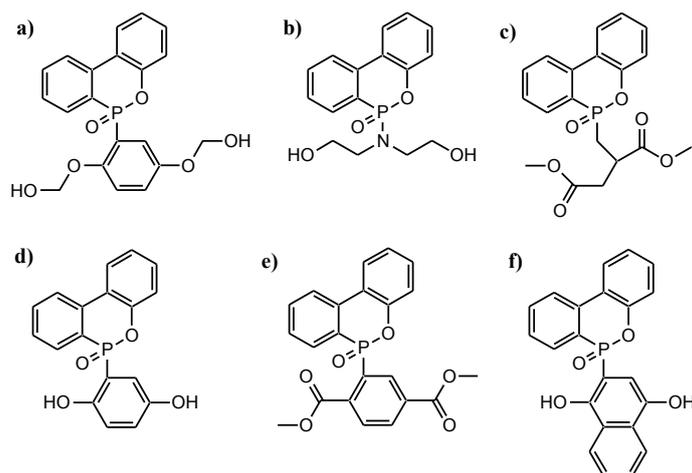


Figure 56. Monomères à base de DOPO utilisés dans les matériaux polymères thermoplastiques

5.6. Le DOPO seul dans le PMMA

Très peu de références bibliographiques, à notre connaissance, font état de l'étude de l'addition de DOPO (jusqu'à 10 %m, soit 9,09 %mol) dans le PMMA. Une étude concerne le mélange de DOPO et de PMMA lors d'une opération d'extrusion⁴⁵⁹. Il est rapporté que, dans les conditions de mélange, le DOPO peut réagir avec les liaisons doubles terminales du polymère (**Figure 57**).

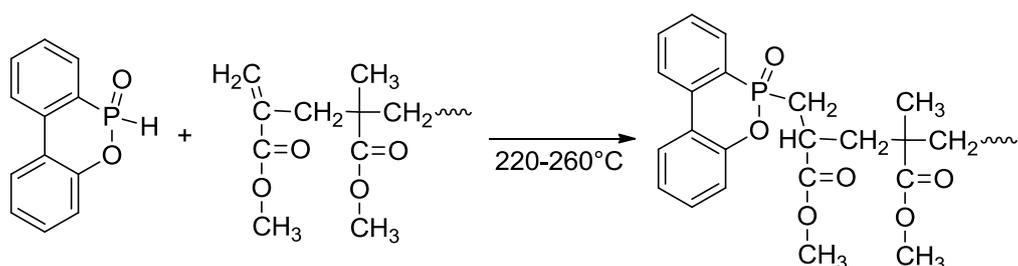


Figure 57. Réaction proposée du DOPO sur les liaisons doubles en extrémité de chaîne du PMMA lors d'une opération d'extrusion⁴⁵⁹

Dans la même étude, l'impact du DOPO additif dans le PMMA est donné : le LOI du PMMA avec 10 %m de DOPO passe de 17,9 à 20,4⁴⁵⁹. Parallèlement la T_g des PMMA contenant du DOPO diminue quand le taux de charge de DOPO augmente ($T_{g,PMMA} = 112 \text{ °C}$, $T_{g,PMMA+DOPO,100/10} = 92,7 \text{ °C}$). Pour la stabilité thermique, les auteurs rapportent des résultats de TGA qui montrent que l'addition de DOPO provoque une diminution de la température correspondant à une perte de masse de 10 % ($T_{10\%}$), tant sous azote que sous air. Cependant, le polymère utilisé présente une valeur de $T_{10\%}$ de 348 °C, ce qui est assez élevé pour du PMMA produit par polymérisation radicalaire (voir dans ce qui précède) et peut être attribué à une grande masse molaire (non précisée dans l'article). Ces caractéristiques ne semblent pas les plus indiquées pour l'utilisation du DOPO comme additif RF (voir plus loin la stabilité thermique du DOPO) et peuvent expliquer les résultats rapportés.

Dans un travail de thèse datant de 2007, dont le manuscrit a été rendu public durant la rédaction du présent manuscrit¹⁹⁷, une décroissance linéaire de la T_g a été mise en évidence avec l'addition de DOPO dans le PMMA (**Figure 58**). Cependant, l'auteur ne rapporte pas de résultats concernant la stabilité thermique des mélanges de PMMA et de DOPO.

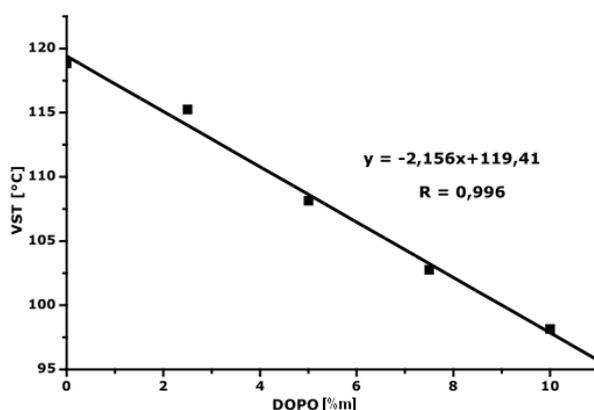


Figure 58. Corrélation linéaire entre VST (température de ramollissement Vicat ou Vicat Softening Temperature en anglais, proche de T_g) et le pourcentage massique de DOPO

Les travaux précédents montrent que le DOPO introduit comme additif dans du PMMA se comporte comme un plastifiant et entraîne une diminution de la T_g du matériau comparativement à celle du PMMA seul. La T_g du mélange PMMA + DOPO peut devenir inférieure à 100 °C lorsque la quantité de DOPO est voisine de 10 %m. A notre connaissance, il n'y a pas d'autre étude publiée qui rapporte la stabilité thermique de matériaux constitués de mélanges de PMMA et de DOPO.

5.7. Stabilité et dégradation thermique du DOPO

La température de décomposition du DOPO est plus élevée que pour les phosphates organiques, ce qui s'explique par la plus grande stabilité des liaisons O=P-O comparativement aux liaisons O-P-O⁴⁴. Le DOPO est plus stable thermiquement que les autres H-phosphinates, ce qui peut être attribué à la plus grande stabilité de l'enchaînement O=P-O cyclique par rapport à l'enchaînement ouvert⁴⁵⁰. Lors de la dégradation thermique du DOPO, c'est la liaison P-H qui se brise en premier⁴⁶⁰.

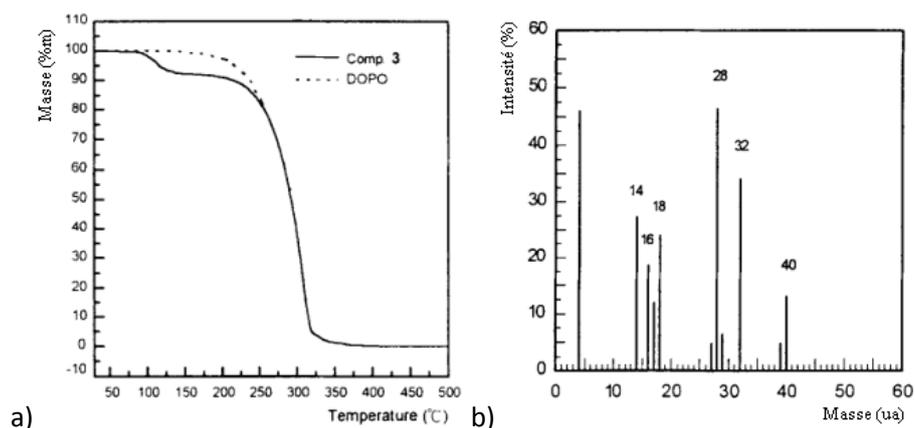


Figure 59. TGA du DOPO (pointillés) et de sa forme hydrolysée⁴⁰⁹ (ligne continue) sous N_2 (a) et spectre de masse de décomposition du DOPO à 192 °C (b)

La décomposition thermique du DOPO sous azote démarre vers 200 °C (**Figure 59**) et est très prononcée jusqu'à 300 °C, température à laquelle il est quasiment entièrement dégradé⁴⁰⁹. Sous air, la $T_{5\%}$ du DOPO est de 228 °C et les températures pour lesquelles la vitesse de dégradation est la plus élevée sont 283 °C et 381 °C. A 800 °C il ne reste aucun résidu⁴⁶¹. La forme hydrolysée du DOPO est stable jusqu'à environ 100 °C puis perd environ 8 % de sa masse, correspondant à la perte d'une

molécule d'eau, le cycle se ferme et le DOPO est obtenu. L'énergie d'activation de la dégradation du DOPO a été estimée à 98 kJ.mol⁻¹.

La plage de température de dégradation du DOPO sous azote se situe essentiellement entre 200 et 300 °C. Comme les 3 étapes de dégradation thermique du PMMA sous atmosphère d'azote se situent vers 165 °C, 260 °C et 360 °C, ceci laisse envisager une action du DOPO sur le second pic de thermodégradation, ce qui serait très pertinent puisque cela pourrait prolonger significativement la tenue en température du matériau. Ceci permet également de justifier que pour un échantillon de PMMA subissant très peu de dégradation lors des deux premières étapes, le DOPO s'avère peu efficace pour augmenter la stabilité thermique⁴⁵⁹ (voir plus haut). Cependant, en l'absence de données de la littérature cette conjecture devra être vérifiée expérimentalement.

5.8. Modes d'action du DOPO

La plupart des retardateurs de flamme à base de phosphore^{175,272} permettent d'augmenter la formation de char lors d'une dégradation thermique. De manière générale, l'action des composés à base de phosphore est fondée sur des réactions en phase condensée et en phase gazeuse^{462,463}. Le DOPO lui, agit majoritairement en phase gaz^{121,464,465}, même s'il peut parfois favoriser la formation d'une couche protectrice, en synergie avec d'autres composés (par exemple du graphène⁴⁷).

En phase gazeuse¹²¹, le DOPO permet d'inhiber des radicaux propageant la réaction de combustion. Des expériences TD-MS (spectrométrie de masse à désorption thermique) ont confirmé cette activité en phase gaz. Elles ont notamment indiqué l'activité des espèces PO[•] et HPO⁴⁶⁶. La **Figure 60** montre les mécanismes proposés.

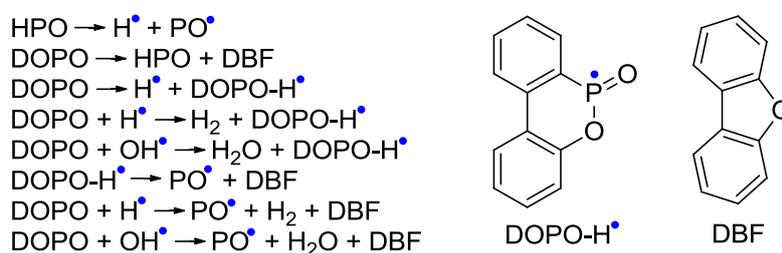


Figure 60. Mécanismes proposés de dégradation thermique radicalaire pour le DOPO en phase gazeuse⁴⁶⁶

Le DOPO conduit à la formation de radicaux comme PO[•] au cours de sa décomposition. Ces radicaux de faible énergie peuvent réagir avec des radicaux de haute énergie comme les radicaux hydrogène H[•] et hydroxyle OH[•] responsables de l'activité de la flamme^{467,468}. (**Figure 61**). Une réaction ultérieure de HPO avec les radicaux H[•] et OH[•] conduit à une régénération de l'espèce active PO[•]. Ainsi, l'action retardatrice de flamme de PO[•] qui conduit à une libération d'énergie inférieure et par la suite à un refroidissement.

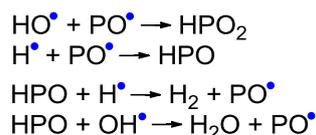


Figure 61. Mécanismes proposés de dégradation thermique radicalaire pour les radicaux PO[•]

6. Les réactions du DOPO

Le DOPO a la particularité de pouvoir réagir à la fois avec des molécules nucléophiles et des molécules électrophiles, ceci grâce à ses deux formes tautomériques.

Dans un premier temps seront présentées les réactions qui ont été utilisées dans la littérature pour fonctionnaliser la molécule de DOPO (c'est-à-dire l'intégrer à un monomère polymérisable par voie radicalaire).

Dans un second temps, nous évoquerons rapidement quelques autres réactions possibles rapportées dans la littérature.

6.1. Fonctionnalisation du DOPO

6.1.1. Réaction de Michaelis-Becker

Le DOPO-MS (DOPO lié à un méthylstyrène) ou 4-[[6-oxido-6H-dibenz[*c, e*][1, 2]oxaphosphorin-6-yl]]méthylstyrène⁴⁵¹ (**Figure 62**) a été obtenu en deux étapes à partir du DOPO. Dans un premier temps l'hydrogène de la molécule est arraché par une base très forte (NaH). Dans un second temps du 4-chlorométhylstyrène est substitué.

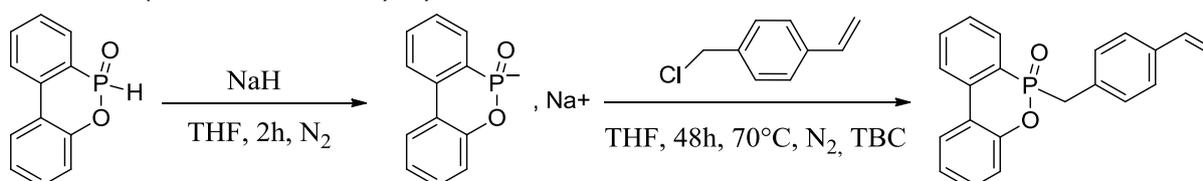


Figure 62. Synthèse de 4-[[6-Oxido-6H-dibenz[*c, e*][1,2]oxa-phosphorin-6-yl]]méthylstyrène

6.1.2. Réaction d'Abramov

Le DOPO-AA (DOPO lié à un groupement acrylate de méthyle) ou 6-oxido-6H-dibenzo[*c, e*][1,2]oxaphosphinin-6-yl)méthylacrylate⁴⁶⁹ a été synthétisé. Le DOPO réagit avec du formaldéhyde en solution, il s'agit d'une addition sur la fonction aldéhyde C=O (**Figure 63**).

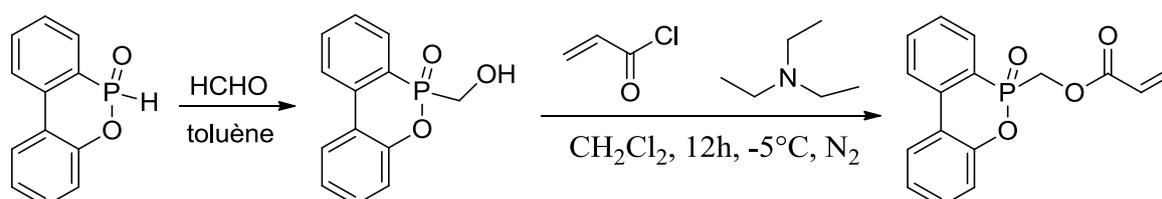


Figure 63. Synthèse de 6-oxido-6H-dibenzo[*c, e*][1,2]oxaphosphinin-6-yl)méthylacrylate

6.1.3. Additions et substitutions électrophiles

Le DOPO-AP⁴⁷⁰ (DOPO lié à un groupement acrylate de pentyle) sont deux monomères acryliques synthétisés dans la littérature selon le même principe (**Figure 64**). Le DOPO réagit d'abord avec du pentèn-1-ol : il s'agit d'une addition électrophile des doubles liaisons C=C sur le DOPO. La seconde étape est une réaction de substitution nucléophile (alcool et groupe chloré).

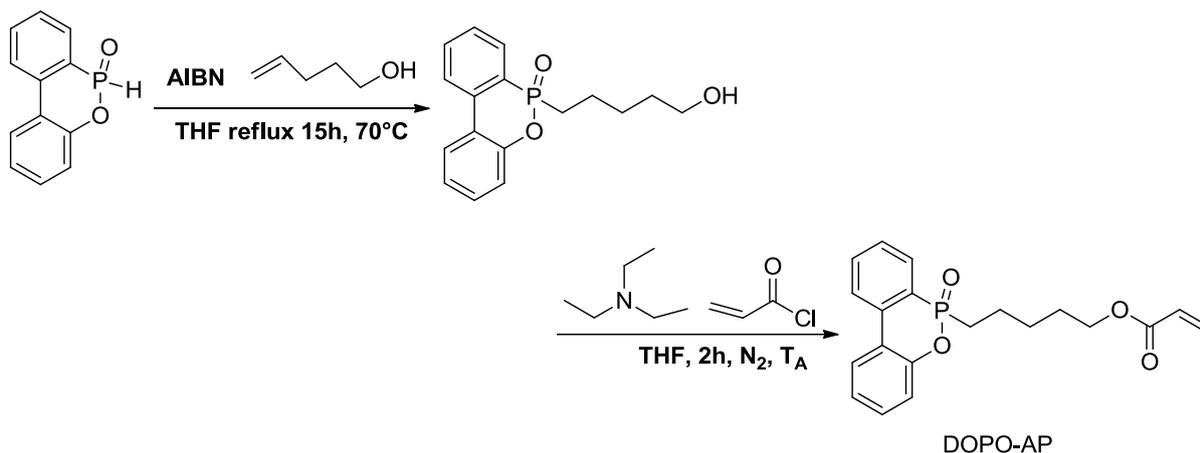


Figure 64. Synthèse du DOPO-AP

6.1.4. Obtention de liaisons phosphore-hétéroatome

Le DOPO-AS (DOPO lié à un aminostyrène) ou 4-[(6-oxydo-6H-dibenz[c,e][1,2]oxa-phosphorin-6-yl)]aminostyrène⁴⁵¹ (Figure 65) est obtenu en deux étapes. Un premier intermédiaire est synthétisé à partir du DOPO, le DOPO-Cl : substitution de l'hydrogène par un chlore apporté par le CCl_4 . La seconde étape consiste en une substitution nucléophile. Il s'agit d'une réaction d'Atherton-Todd (substitution nucléophile).

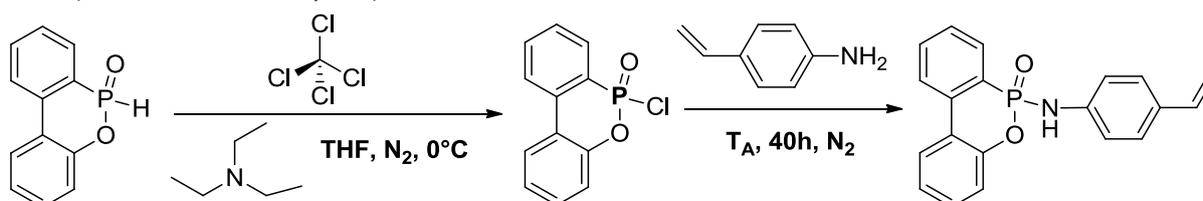


Figure 65. Synthèse de 4-[(6-oxydo-6H-dibenz[c,e][1,2]oxa-phosphorin-6-yl)]aminostyrène

6.1.5. Synthèse d'un monomère dérivé du DOPO à partir d'un méthacrylamide

La synthèse ci-dessous (Figure 66) permet l'obtention d'un monomère méthacrylamide contenant un motif phosphoré dérivé du DOPO. L'intermédiaire utilisé est le DOP-Cl, synthétisé dans une première étape à partir d'*o*-phénylphénol et de trichlorure de phosphore. Le réactif (N-hydroxyéthylméthacrylamide, ou HMA) est issu d'une synthèse de Patentvor-Schrift modifiée⁴⁷¹. Dans la seconde étape le DOP-Cl et le HMA sous atmosphère inerte réagissent en présence de titane tetra-*tert*-butylate et de triéthylamine. Le motif phosphoré n'est pas équivalent au DOPO puisqu'il n'y a pas de double liaison phosphore-oxygène : c'est un phosphonite.

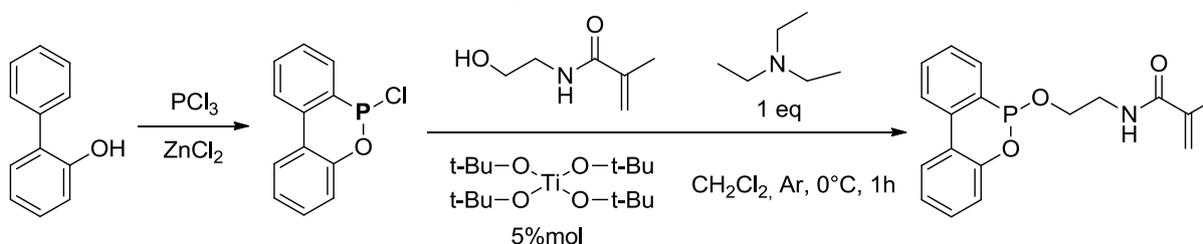


Figure 66. Synthèse du DOP-HMA à partir de DOP-Cl¹⁹⁷

6.2. Autres réactions du DOPO

6.2.1. Création de liaisons P-C

6.2.1.1. Réaction de Michaelis-Becker

Les H-phosphinates, tels que le DOPO, peuvent former des anions en présence d'une base forte qui capture le proton acide. L'anion formé réagit comme un nucléophile permettant des réactions d'addition sur des alkyles halogénés et conduit au phosphinate correspondant par réarrangement (**Figure 67**). Deux exemples sont présentés avec un composé chloré (**Figure 68**) et un composé bromé (**Figure 69**).

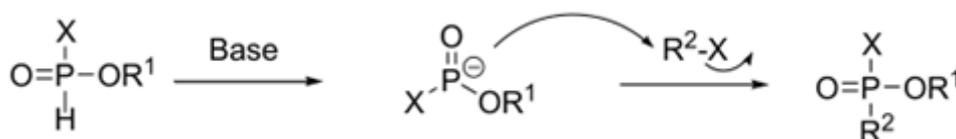


Figure 67. Schéma général de la réaction de Michaelis-Becker

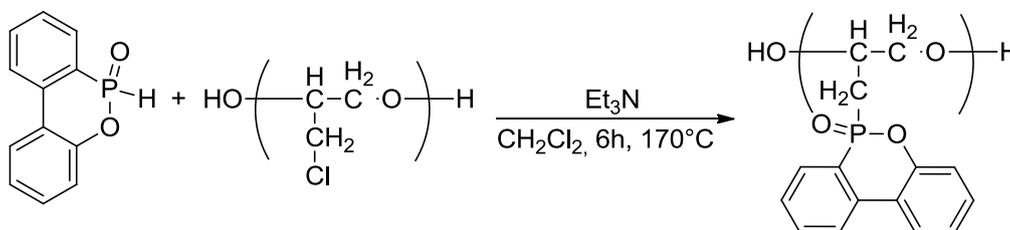


Figure 68. Exemple de réaction de Michaelis-Becker du DOPO avec un chlorure d'alkyle (R-Cl)⁴²⁴

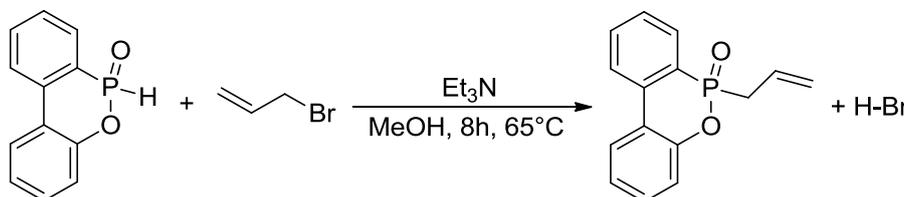


Figure 69. Exemple de réaction de Michaelis-Becker du DOPO avec un bromure d'alkyle (bromure d'allyle)⁴⁷²

6.2.1.2. Addition du DOPO sur un carbocation

Après la formation de l'anion DOPO avec une base forte, une addition sur un carbocation est possible. La **Figure 70** présente la réaction d'addition du DOPO sur un bisphénol (4,4'-(9-fluorenylidène)diphénol)⁴⁷³. Le mécanisme proposé est exposé **Figure 71**.

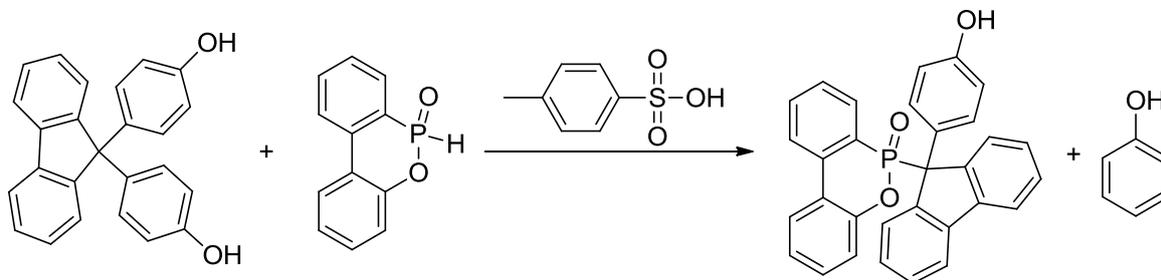


Figure 70. Synthèse de phénols phosphinates par addition de carbocation du DOPO sur un bisphénol

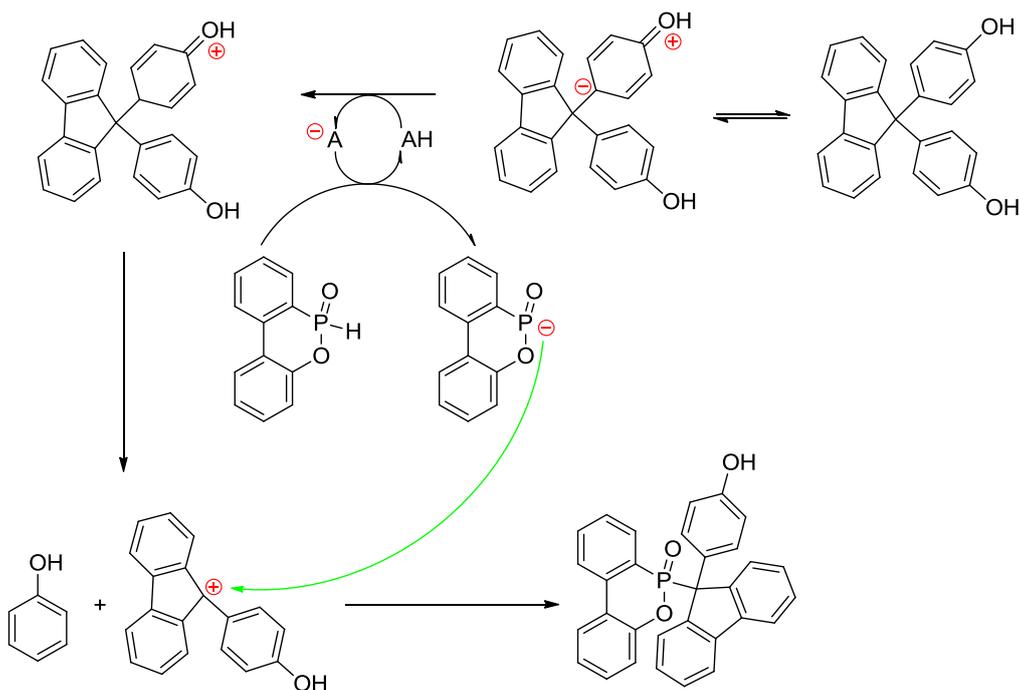


Figure 71. Mécanisme d'addition carbocation proposé du DOPO sur du 4,4'-(9-fluorenylidène)diphénol⁴⁷³

6.2.2. Additions et substitutions nucléophiles

Avec sa forme tautomère et l'effet électronique des groupes aromatiques, le DOPO est capable de donner lieu à des réactions nucléophiles⁴⁰⁷. Le DOPO peut attaquer une grande variété d'électrophiles tels que les cétones^{474,475}, aldéhydes^{476,477,478,502}, benzoquinones^{479,480,481,482,483,484,485}, imines⁴⁸⁶, époxydes^{49,487}.

6.2.2.1. Addition de Michael (ou addition conjuguée ou addition 1,4)

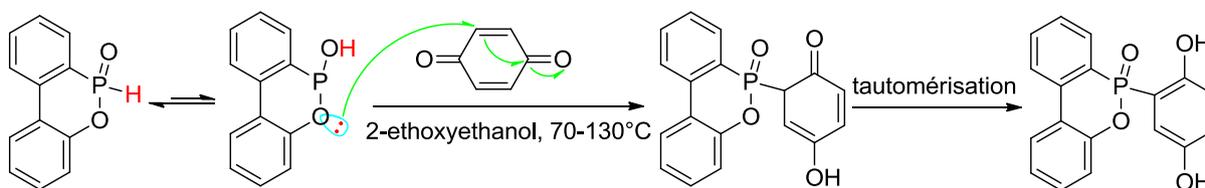


Figure 72. Synthèse du DOPO-HQ par addition 1,4^{406,488}

C'est une addition nucléophile. Dans le cas présenté, le DOPO réagit avec de la p-benzoquinone (**Figure 72**). Le mécanisme proposé fait intervenir la forme tautomère du DOPO. D'autres exemples sont présentés. Le DOPO-HQ est un monomère et un intermédiaire de réaction très utilisé (réactions avec des bromures, des chlorures ou encore des anhydrides⁴⁸⁹). D'autres dérivés ont été synthétisés de façon similaire (**Figure 73**).

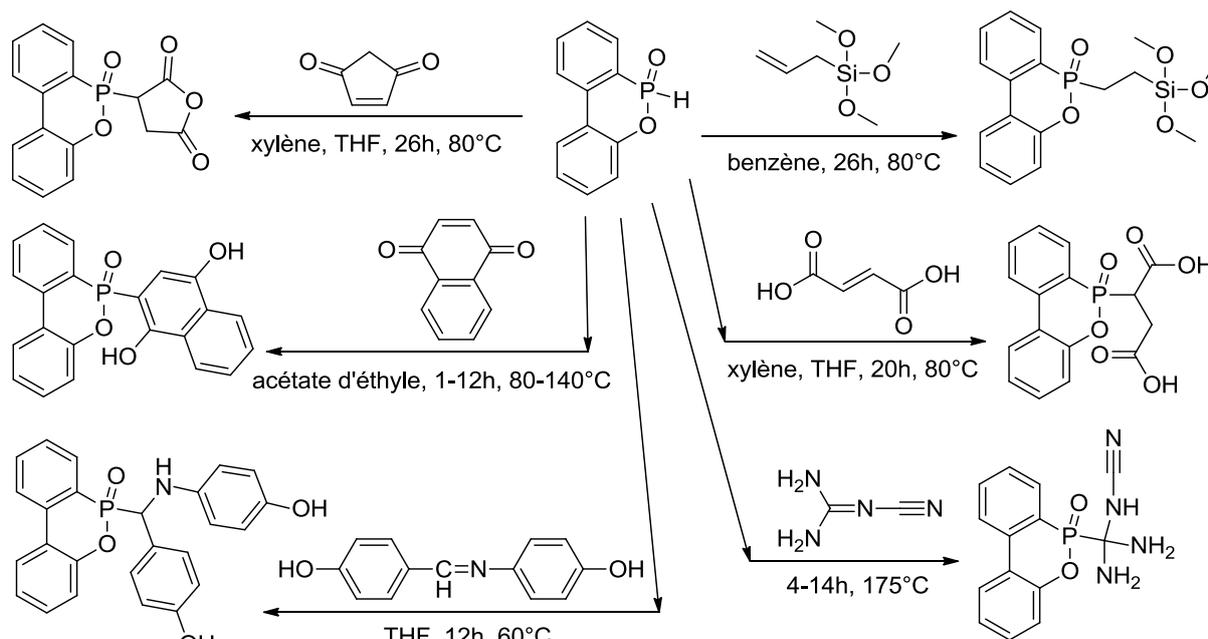


Figure 73. Exemples de réactions de Michael avec le DOPO^{489,490,491,492,493,494,495,496,497,498}

Le DOPO peut lui-même réagir sur le DOPO-HQ et former le dérivé p-benzoquinone disubstitué correspondant⁴⁸⁸ : le DOPO-HQ est oxydé avec MnO_2 formant deux mésomères, un des deux mésomères réagit avec la forme tautomère du DOPO, pour finir l'intermédiaire se réarrange encore par tautomérisation. Des dérivés p-benzoquinone tri et tetrasubstitués ont également été préparés⁴⁹⁹.

6.2.2.2. Réaction d'Abramov : réaction d'addition nucléophile du DOPO sur une cétone

Le DOPO peut réagir avec les cétones^{455,475,500} (**Figure 74**). Cela a permis de synthétiser facilement des monomères avec une fonctionnalité supérieure ou égale à deux pour les époxydes et polyamides.

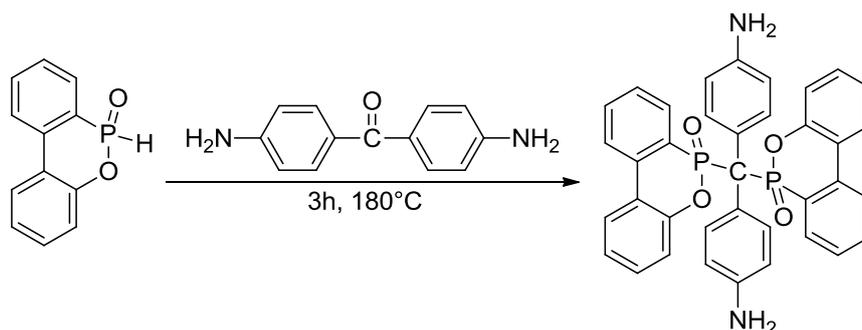


Figure 74. Exemple de réaction du DOPO sur une cétone (4,4'-diaminobenzophenone (DABP))^{474,501}

6.2.2.3. Réaction d'Abramov : réaction d'addition nucléophile du DOPO sur un aldéhyde

Le DOPO réagit avec les aldéhydes^{477,478,502}, par exemple avec du 4-hydroxybenzaldéhyde (4-HBA) (**Figure 75**) pour former une liaison P-C⁵⁰² ou avec du paraformaldéhyde (polyoxyméthylène) (**Figure 76**) formant un DOPO-alcool^{503,504}. Le mécanisme proposé est présenté dans la **Figure 77**.

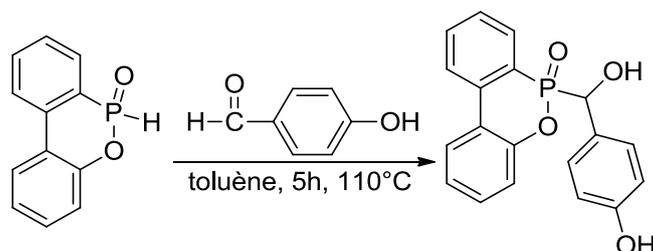


Figure 75. Réaction du DOPO sur un aldéhyde (4-hydroxybenzaldéhyde)

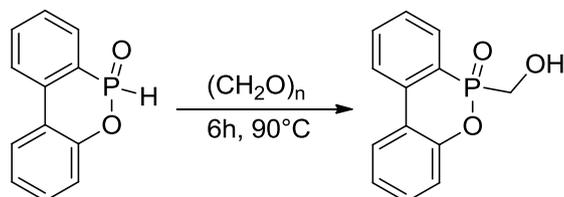


Figure 76. Réaction du DOPO sur un aldéhyde (paraformaldéhyde^{504,505})

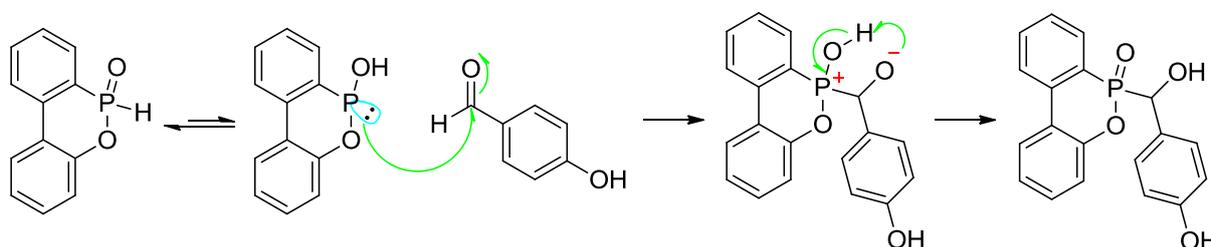


Figure 77. Mécanisme proposé pour les réactions du DOPO sur un aldéhyde (synthèse du DOPO-HB)

6.2.2.4. Réaction d'addition nucléophile du DOPO sur un isocyanate

Comme dans le cas d'autres carbonyles, le DOPO peut réagir avec les isocyanates^{393,506}. Le schéma général de la réaction est montré **Figure 78**.

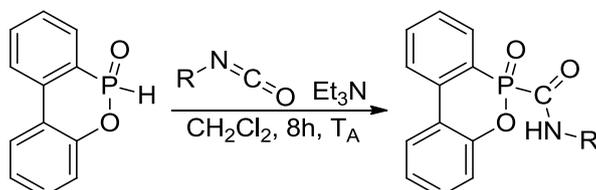


Figure 78. Schéma général de l'addition nucléophile du DOPO sur un isocyanate

6.2.2.5. Réaction d'addition nucléophile du DOPO sur une imine

Le DOPO peut également réagir avec une imine^{399,507} (groupe C=N), le schéma général de la réaction est présenté **Figure 79**. Il en résulte quatre centres stéréogènes donnant quatre stéréoisomères pouvant être regroupés par paires d'énantiomères, soit 2 diastéréoisomères (RR + SS et RS + SR).

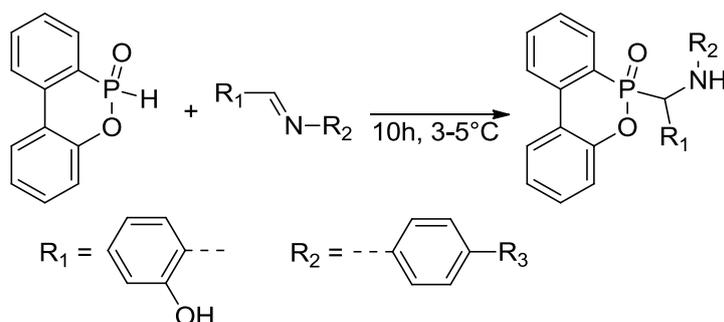


Figure 79. Schéma général de l'addition nucléophile du DOPO sur une imine

La réaction présentée (**Figure 80**) dure 22h dans le DMF porté à reflux (120 °C).

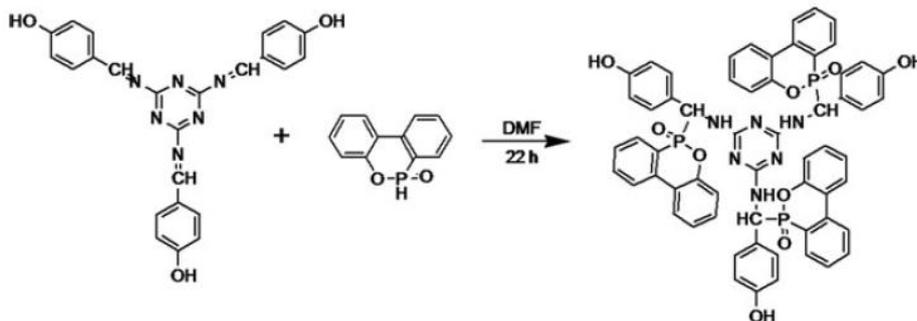


Figure 80. Addition nucléophile du DOPO sur une imine : synthèse du P-MSB

6.2.2.6. Arylation et alkylation catalysées du DOPO (substitution nucléophile)

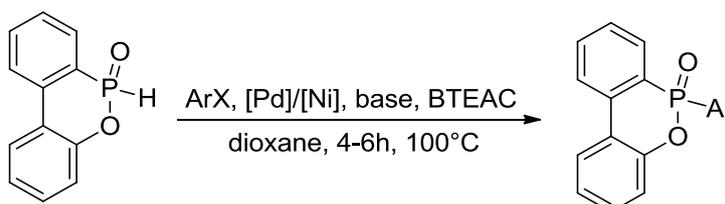


Figure 81. Arylation du DOPO avec des dérivés halogénés du phényle³⁹⁵

L'arylation du DOPO avec des composés bromés ou iodés est également possible à l'aide d'un catalyseur à base de nickel ou palladium, d'une base et d'un catalyseur de transfert de phase (CTP) (**Figure 81**). Plusieurs combinaisons de réactif, CTP et base sont possibles. Par exemple le couplage du DOPO avec de l'iodure de phényle, en présence de la base carbonate de potassium (K_2CO_3) et du CTP chlorure de benzyltriéthylammonium (BTEAC) est quantitatif au bout de 6h avec un catalyseur $PdCl_2(PPh_3)_2$.

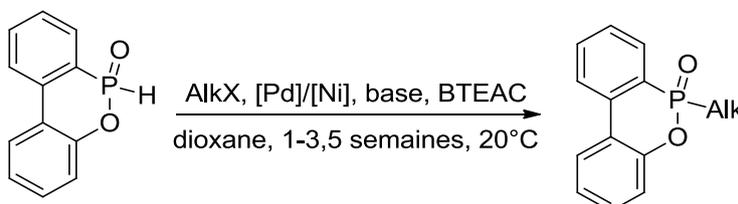
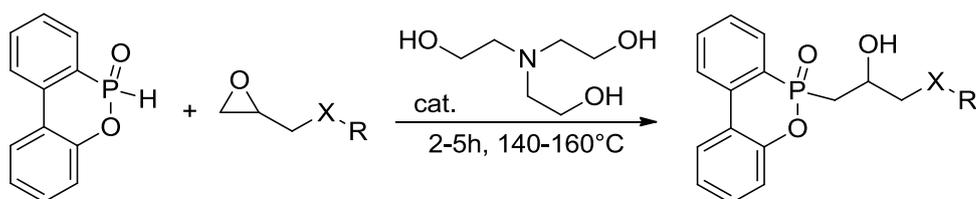


Figure 82. Alkylation du DOPO avec des dérivés halogénés³⁹⁵

L'alkylation du DOPO avec des alkyles chlorés ou iodés est possible en présence de K_2CO_3 et BTEAC (**Figure 82**). Cette réaction est quasiment quantitative, en revanche elle est très lente (une à plusieurs semaines) et ne peut être accélérée par la hausse de température.

6.2.2.7. Réaction d'addition nucléophile du DOPO sur un cycle époxyde

Le DOPO peut ouvrir le cycle époxyde d'un composé en milieu basique⁵⁰⁸ (**Figure 83**), par exemple : la réaction sur une résine époxyde novolaque⁴⁴⁰ (accélérée par de la triéthanolamine) s'effectue à 140 °C pendant 2h¹²¹ et à 160 °C pendant 5h sur du DGEBA⁵⁰⁸. La réaction avec l'oxirane seul a également été rapportée⁵⁰⁹ donnant un DOPO-éthanol.



avec X= O, NR'

Figure 83. Schéma général de la réaction du DOPO avec un cycle époxyde

Cette réaction a également été utilisée pour greffer le DOPO directement sur un polymère contenant des fonctions époxyde^{121,396}.

6.2.2.8. Oxydation du DOPO avec le peroxyde d'hydrogène (liaison P–OH)

Le DOPO réagit avec du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) pour former l'acide phosphonique correspondant (DOPO-OH)¹⁸⁰ qui peut être un intermédiaire de réaction intéressant (Figure 84) en ouvrant par exemple la réactivité avec les fonctions époxyde.

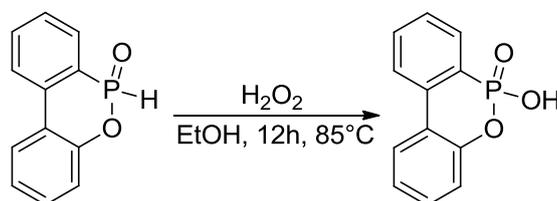


Figure 84. Réaction du DOPO avec le peroxyde d'hydrogène

6.2.3. Additions et substitutions électrophiles

Le DOPO est également capable de donner lieu à des réactions électrophiles du fait de ses formes tautomères et de l'effet électronique des groupes aromatiques.

La réaction du DOPO avec une molécule comportant une liaison double C=C a été utilisée dans un certain nombre de travaux^{392,429,444,510,511,512,513,514}. Dans l'exemple proposé (Figure 85), la réaction dure environ 12h, dans des conditions plus fortes (90 °C sous agitation et flux d'azote) avec un rendement élevé de 96 %.

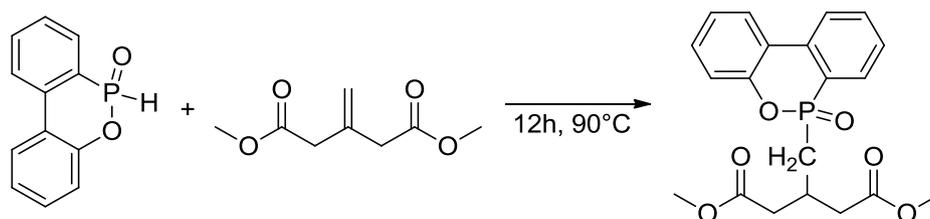


Figure 85. Réaction électrophile entre le DOPO et la double liaison du diméthyle itaconate⁴⁴⁴

6.2.4. Obtention de liaisons phosphore-hétéroatome

6.2.4.1. Réaction d'Atherton-Todd (substitution nucléophile)

Cette réaction a été rapportée pour la première en 1945 par Atherton et Todd^{515,516}. Il s'agit d'une transformation de la liaison P–H en liaison P–Cl par l'utilisation du tétrachlorure de carbone en présence d'une base organique. La caractéristique principale de la réaction est l'oxydation du phosphore qui va permettre de le rendre attaquant par des nucléophiles à base d'oxygène et d'azote (alcools et amines primaires et secondaires principalement³⁹⁴, parfois thiols^{388,517}). Les alcools sont généralement peu efficaces pour cette réaction⁵¹⁵ sauf dans quelques rares cas⁵¹⁷. Cette réaction peut atteindre des rendements élevés. Le mécanisme proposé est présenté Figure 86. La

base utilisée (souvent la triéthylamine) permet d'arracher le proton et de piéger l'acide chlorhydrique formé⁵¹⁸.

Le DOPO-Cl obtenu avec la réaction d'Atherton-Todd^{388,394,451} est un intermédiaire réactionnel qui va permettre la création de liaisons P-O ou P-N.

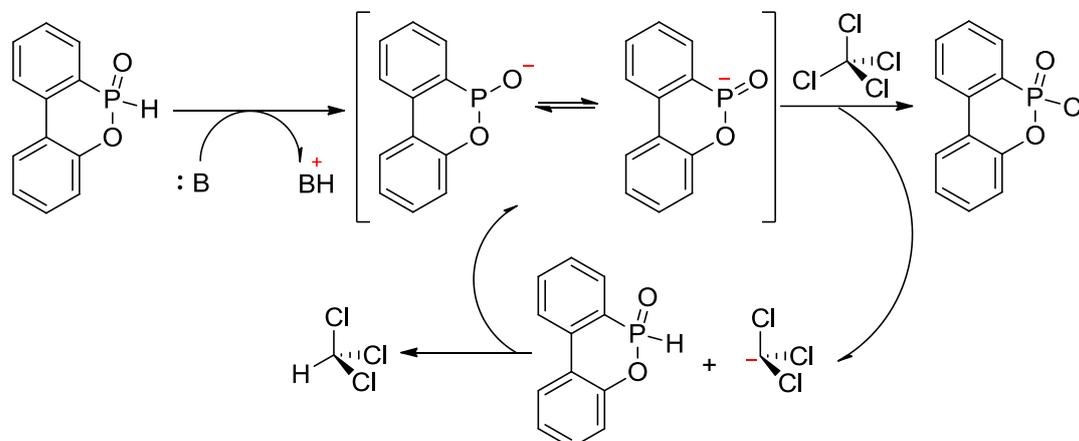


Figure 86. Mécanisme proposé pour la réaction d'Atherton-Todd du DOPO

Cette réaction est stéréospécifique^{517,519}. Cette réaction n'est pas chimiosélective dans le cas du DOPO^{520,521} bien que des cas de chimiosélectivité aient été rapportés pour d'autres composés⁵²². L'utilisation de 1-méthylimidazole en tant que base a été récemment rapportée et offrirait la possibilité d'une régénération de l'amine et d'une séparation plus aisée des produits de réaction⁵²³. La réaction d'Atherton-Todd est exothermique ainsi la température ne doit pas excéder 0-5 °C (maximum 10 °C) lors de l'ajout de CCl₄, cela permet de défavoriser la réaction concurrente avec l'eau. De plus la réaction doit se faire sous atmosphère inerte.

Un frein à l'utilisation de cette réaction est l'emploi de CCl₄ (composé cancérigène et dangereux pour l'environnement). Des alternatives à l'utilisation de CCl₄ ont été proposées : l'acide trichlorocyanurique (TCCA) qui conduit à une réaction très exothermique et le chlorure de sulfuryle qui est à l'origine de la formation de sous-produits tels que HCl et SO₂.

6.2.4.2. Création d'une liaison P-O-Si³⁹⁵

Le triméthylsilyl phosphonite est obtenu par traitement du DOPO avec de l'hexaméthyldisilazane dans le dioxane à ébullition (100 °C) pendant 7 h, avec élimination d'ammoniac (NH₃) (Figure 87).

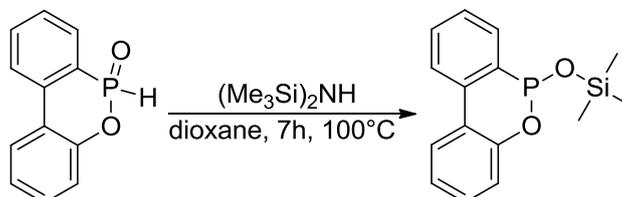


Figure 87. Synthèse de triméthylsilyl phosphonite à partir de DOPO et d'hexaméthyldisilazane³⁹⁵

6.2.4.3. Réaction organométallique du DOPO et du magnésium

Récemment une première réaction organométallique faisant intervenir le DOPO et du magnésium a été rapportée⁵²⁴ (Figure 88). La présence de l'atome de magnésium repousse fortement la température de dégradation ainsi que l'absorption d'eau.

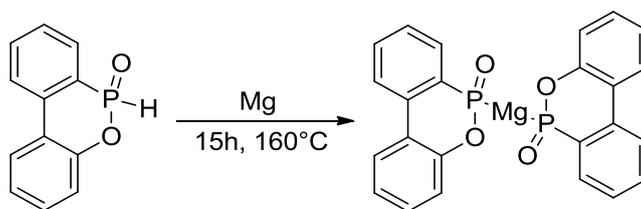


Figure 88. Schéma de synthèse de $\text{DOPO}_2\text{-Mg}^{524}$

6.2.5. Dérivés du DOPO obtenus à partir d'autres réactifs

6.2.5.1. Réarrangement de Michael-Arbuzov

Des dérivés du DOPO possédant des liaisons P–C peuvent être synthétisés à partir d'une réaction de Michael-Arbuzov (**Figure 89**). Par exemple à partir d'alkoxydibenzooxaphosphorines et d'un catalyseur à base de soufre (principalement l'acide p-toluènesulfonique monohydrate^{525,526}) ou de brome (**Figure 90**).

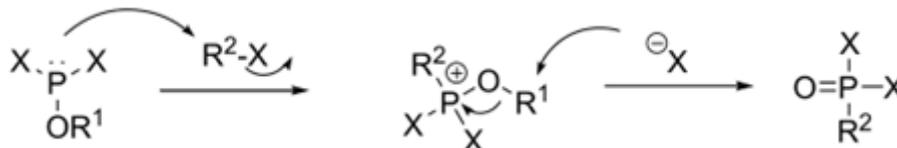
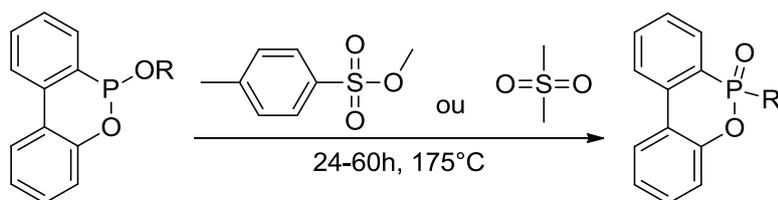
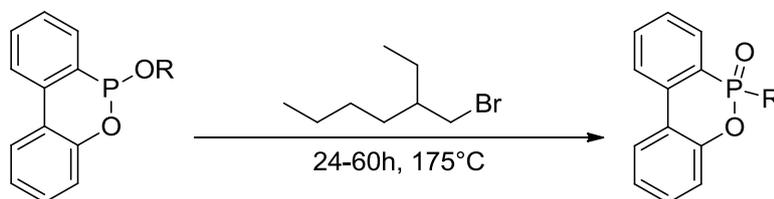


Figure 89. Mécanisme général de la réaction de Michael-Arbuzov



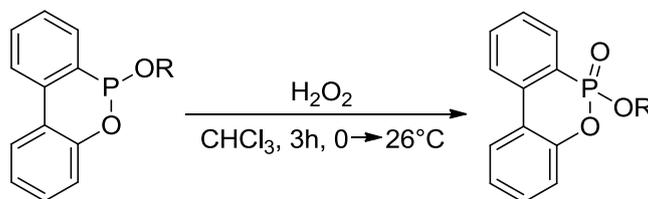
avec R = Me, Et, Pr, octyle, décyle, octadécyle, 2-allyloxyéthyle, allyle



avec R = 2-éthylhexyle

Figure 90. Synthèse de dérivés du DOPO à partir d'alkoxy-dibenzooxaphosphorines

Des dérivés du DOPO avec des liaisons P–O–C ou P–N–C peuvent être synthétisés respectivement à partir de peroxyde d'hydrogène et d'alkoxydibenzooxaphosphorines^{527,528} (**Figure 91**) ou d'aminodibenzooxaphosphorines⁴⁶⁵ (**Figure 92**).



avec R = Me, Et, ⁱPr, ⁱBu

Figure 91. Synthèse d'oxydes d'alkoxy dibenzooxaphosphorine à partir d'alkoxy-dibenzooxaphosphorines

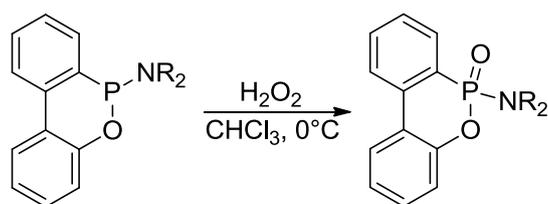


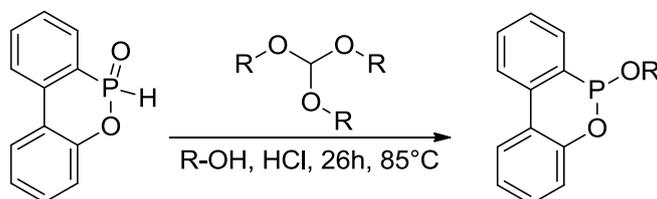
Figure 92. Synthèse de phosphoramidates à partir d' amino-dibenzooxaphosphorines

6.2.6. Modification de la fonction contenant le phosphore

Plusieurs réactions permettent finalement de modifier le groupement phosphoré du DOPO et ainsi de faire varier son degré d'oxydation.

6.2.6.1. Synthèse d'alkoxy-dibenzooxaphosphorines à partir de DOPO

Des alkoxy-dibenzooxaphosphorines peuvent être synthétisés en modifiant le DOPO avec un triéther en conditions acides (Figure 93) ou par déshydratation catalysée par acide (Figure 94). Le produit est un motif dérivé du DOPO qui ne comporte pas la liaison double P=O.



avec R = Me, Et

Figure 93. Synthèse d'alkoxy-dibenzooxaphosphorines à partir de DOPO^{489,529}

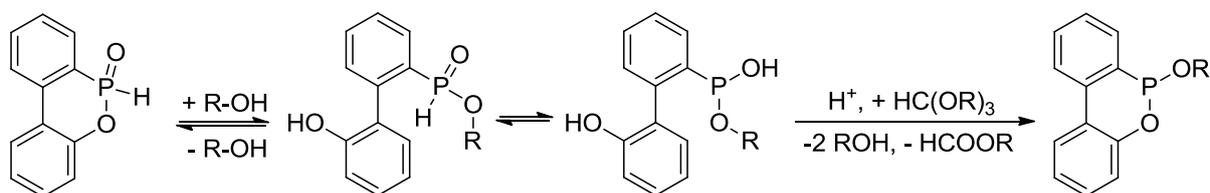


Figure 94. Mécanisme proposé pour la synthèse d'alkoxy-dibenzooxaphosphorines à partir de DOPO

6.2.6.2. Synthèse de chloro-dibenzooxaphosphorine

La forme tautomère du DOPO (acide phosphoneux) peut réagir avec le trichlorure de phosphore pour former la chlorodibenzooxaphosphorine (Figure 95). L'équilibre tautomérique permet la chloration. D'autres composés halogénés tels le chlorure thionyle ou le phosgène sont soit inefficaces, soit à l'origine de réactions secondaires.

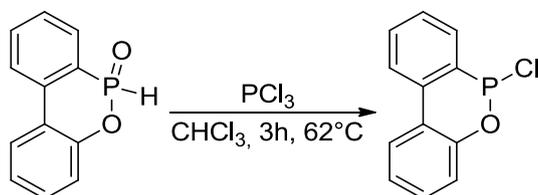


Figure 95. Synthèse de chlorodibenzooxaphosphorine à partir de DOPO et de trichlorure de phosphore⁵³⁰

6.2.6.3. « Sulfuration » du DOPO : les dérivés du DOPS⁵³¹

Le remplacement de la liaison P=O par une liaison P=S est obtenu avec un réactif de Lawesson ou du pentasulfure de phosphore (P₂S₅) et permet la synthèse de DOPS (Figure 96).

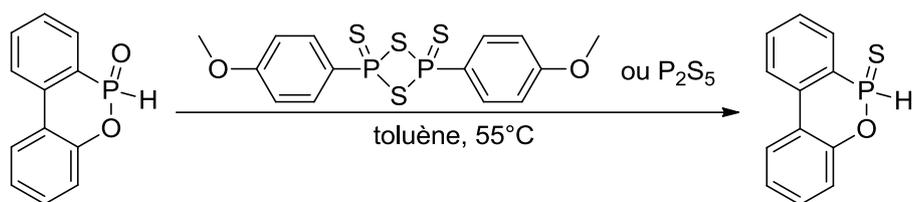


Figure 96. Synthèse de DOPS avec un réactif de Lawesson⁵³² ou P_2S_5

Le DOPO peut réagir avec du cyclooctasoufre (S_8) : la liaison P=O devient P=S et un groupe hydroxyle se substitue à l'hydrogène (Figure 97).

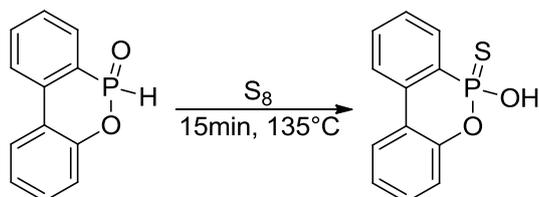


Figure 97. Synthèse de DOPS-OH avec du cyclooctasoufre⁵³³

La réaction du DOPO avec du thiosulfate d'ammonium permet de former un sel de DOPS (Figure 98).

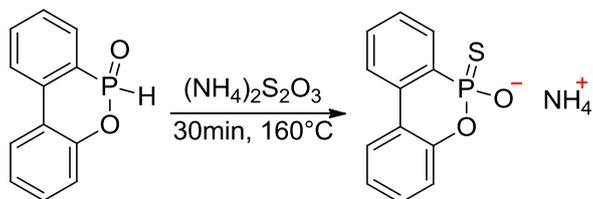


Figure 98. Synthèse de DOPS-OH-NH₄ avec du thiosulfate d'ammonium⁵³³

Enfin des bis-DOPO pontés avec un atome de soufre ont été synthétisés (Figure 99).

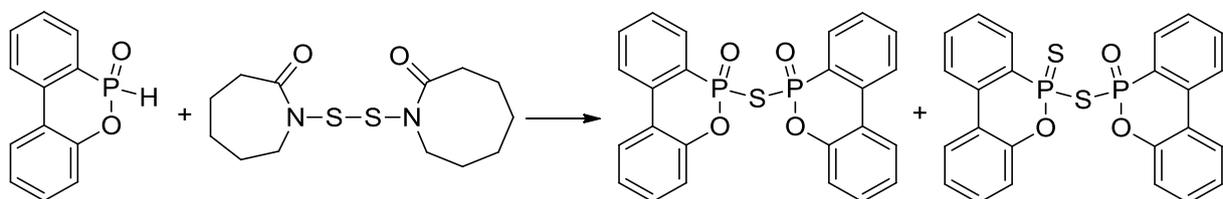


Figure 99. Synthèse de DOPO pontés : DOPO-S-DOPO et DOPS-S-DOPO⁵³³

6.3. Conclusion sur la chimie du DOPO

Le DOPO a été découvert en 1972 mais c'est seulement depuis une quinzaine d'années que les recherches autour de ce composé se sont véritablement intensifiées, motivées par le besoin de retardateurs de flamme non-halogénés. De nombreux dérivés du DOPO avec des liaisons P-O, P-N et P-C ont ainsi été synthétisés et testés en tant qu'agents RF. La chimie et les composés ayant des liaisons P-hétéroatomes sont moins connus à l'heure actuelle. Concernant les monomères à base de DOPO, un certain nombre sont utilisés dans les matériaux polymères thermodurcissables. Concernant les monomères polymérisables par voie radicalaire, les nombreuses réactions chimiques rapportées laissent de nombreuses possibilités de synthèse pour l'avenir.

7. Conclusion de la partie bibliographique

La bibliographie a permis de faire le point sur les caractéristiques du PMMA (T_g , rigidité, recyclabilité, transparence même si elle peut être très impactée) et son intérêt potentiel comme matrice thermoplastique de matériaux composites.

La molécule de DOPO au regard de la littérature apparaît prometteuse via sa réactivité chimique pour préparer de nouveaux monomères à caractéristiques RF. En tant qu'additif RF le DOPO agit principalement en phase gazeuse ce qui permettrait de ne pas laisser de char résiduel lors d'un recyclage chimique visant à récupérer le maximum de monomère MMA à partir d'une pièce à recycler.

Sur la base des principes et méthodes d'ignifugation des matériaux polymères, de la comparaison des avantages et des inconvénients entre la voie additive et la voie réactive, nous avons décidé de privilégier cette seconde voie. La copolymérisation de monomères à caractéristiques RF et de monomères couramment utilisés pour la préparation de matériaux polymères thermoplastiques, nous semble offrir des possibilités de maintenir des propriétés thermomécaniques suffisantes tout en apportant des caractéristiques RF.

Afin d'améliorer la compréhension des phénomènes de dégradation thermique du PMMA, une revue assez complète de l'état de l'art sur le sujet a été faite. Les facteurs ayant le plus d'influence ont été identifiés (mode de synthèse, amorceur, atmosphère, masse molaire, additifs et impuretés ou encore durée de vie du matériau). Les résultats expérimentaux d'analyse thermogravimétrique et les mécanismes radicalaires permettant d'en rendre compte ont été recensés et nous serviront de base pour discuter nos travaux.

En regard de l'état de l'art, notre travail propose d'étudier plus avant l'application de la voie réactive à l'élaboration de matériaux polymères thermoplastiques constitués majoritairement d'unités de répétition de type méthacrylate de méthyle et contenant une faible proportion d'unités à caractère retardateur de flamme.

Le DOPO constitue actuellement une alternative prometteuse aux additifs RF halogénés. L'addition de DOPO dans le PMMA a déjà été examinée ponctuellement dans un nombre très limité de travaux. Ces derniers ont révélé que le DOPO se comporte comme un plastifiant du PMMA. L'incorporation du DOPO par la voie réactive semble une alternative prometteuse pour limiter cet effet de plastification. L'utilisation du DOPO pour améliorer la tenue en température du PMMA par la voie réactive a été explorée dans seulement trois études^{451,469,470}. Nous proposons dans ce travail de concevoir et de synthétiser une famille de monomères comportant un groupement substituant dérivé du DOPO en faisant varier différentes caractéristiques structurales de façon à mieux saisir leur impact sur l'effet RF obtenu dans le matériau. Ces monomères seront copolymérisés avec le MMA de façon à produire des échantillons de matériaux polymères thermoplastiques contenant essentiellement des unités MMA.

Peu de monomères à base de DOPO ont été synthétisés et utilisés par voie radicalaire comme présenté dans la partie 6.1. (**Tableau 26**). Ces quelques exemples présents dans la littérature ont permis d'étendre le champ d'utilisation du DOPO à des thermoplastiques (synthétisés par voie radicalaire) dans un but d'augmentation de leur stabilité thermique. La synthèse de monomères méthacrylate à base de DOPO sera l'une des originalités de cette thèse.

La recyclabilité potentielle de ces matériaux est un objectif important et les choix qui seront effectués par la suite prendront en compte cet aspect. En particulier, nous envisagerons

principalement des monomères de type méthacryliques de façon à conserver la possibilité d'une dépolymérisation à chaud permettant un recyclage du matériau.

Nous examinerons l'influence de la structure et de la quantité des unités de répétition RF sur la tenue en température des copolymères et sur leur température de transition vitreuse, comparativement à celle du PMMA.

Nom	formule	type	référence
DOPO-MS		styréniques	451
DOPO-AS			
DOPO-AA		acryliques	469
DOPO-AP			470
DOP-HMA (dérivé)		méthacrylamide	179

Tableau 26. Monomères à base de DOPO décrits dans la littérature

Chapitre 2 – Matériels et méthodes

1. Méthodes analytiques

1.1. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse des vibrations moléculaires. Elle permet de détecter la présence d'enchaînements d'atomes qui vibrent selon des modes vibratoires discrets et donc d'identifier les types de liaisons présentes dans un échantillon. Les longueurs d'ondes observées vont typiquement de 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} ce qui permet de visualiser la plupart des fonctions chimiques par le mouvement de leurs liaisons sous l'action du laser. Il existe trois modes de vibration : les vibrations d'élongation (ν) (symétrique et antisymétrique), les vibrations de déformation dans le plan (β) (rotation et cisaillement) et de déformation hors du plan (δ) (balancement et torsion). Les spectres IR ont été enregistrés en transmission avec un spectromètre FTIR Bruker Tensor 27 (**Figure 100**) en utilisant une poudre ou une solution du composé à analyser. Un background est effectué une goutte du solvant utilisé pour l'analyse des liquides et par rapport à l'air dans le cas des poudres. La résolution est de 2 cm^{-1} et 64 scans sont effectués pour chaque spectre. Le traitement des spectres est effectué à l'aide du logiciel OPUS 5.0 de Brüker. Le **Tableau 27** compile des informations sur plusieurs bandes de vibrations utiles pour ce travail.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Liaison chimique associée
3500-3300	$\nu(\text{N-H})$ élongation (amine primaire, liaison libre)
3400-3200	$\nu(\text{O-H})$ (alcool avec liaison hydrogène)
3080-3030	$\nu(\text{C-H})_{\text{aromatiques}}$ élongation
2995	$\nu_{\text{a}}(\text{C-H})$ élongation antisymétrique (dans O-CH_3)
2950	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ élongation symétrique (dans O-CH_3)
2845-2850	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ élongation symétrique (dans $-\text{CH}_2-$)
~2400	(P-H)
1720-1740	$\nu(\text{C=O})$ élongation (aldéhydes aliphatiques)
1520	$(\text{C=C})_{\text{aromatiques}}$ (dans styrène)
1484	$\delta(\text{CH}_2)$ flexion
1442	$\delta_{\text{a}}(\text{C-CH}_3)$ flexion antisymétrique
1387	$\delta_{\text{s}}(\text{C-H})$ flexion symétrique (dans CH_3)
1241	$\nu(\text{C-O})$ élongation
1150-1020	$\nu_{\text{a}}(\text{C-O-C})$ élongation antisymétrique (éthers)
1140	(P=O)
1030-1060	(P-O-C) ⁵³⁴
989	(O-CH ₃) bascule
960-880	(C-O-C) déformation simple
844	$\gamma(\text{CH}_2)$ bascule (dans $-\text{CH}_2-$)
840	(P-N)
750	$\gamma(\text{C-C})$

Tableau 27. Quelques bandes de vibrations en infrarouge relatives aux composés utilisés dans ce travail

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹) et intensité relative (F=forte, m=moyenne, f=faible)
P-H	2440-2280 (m)
P-H_{DOPO}	2384⁴⁰⁶ (m)
(Alkyl-O) ₃ P=O	1290-1255 (F)
(Aryl-O) ₃ P=O	1315-1290 (F)
P=O	(Aryl) ₃ P=O 1145-1095 (F)
	(Alkyl) ₂ P(OH)=O 1205-1135 (F)
P=S	805-655 (f) 730-550 (f)
P-OR	1055-990 (F)
P-CH ₃	1320-1280 (m)
P-Cl	580-440 (F)
P-F	885-810 (F)

Tableau 28. Domaines d'absorption des liaisons chimiques à base de phosphore

Le **Tableau 28** regroupe différentes bandes de vibration des liaisons faisant intervenir un atome de phosphore et en comparaison de la liaison caractéristique P-H du DOPO.



Figure 100. Spectromètre infrarouge (IR) utilisé

1.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

1.2.1. Généralités

Les spectres RMN ¹H, RMN ¹³C et RMN ³¹P ont été enregistrés à 25 °C avec un spectromètre Brüker Avance 300. Les champs utilisés sont respectivement de 300 MHz, 75,5 MHz et 22 MHz. Les concentrations en produit sont respectivement de 10 g.L⁻¹, 100 g.L⁻¹ et 10 g.L⁻¹. Le nombre de scans utilisé est de 64. Les analyses RMN sont réalisées à partir de solutions homogènes du ou des composés à analyser dans 0,50 mL d'un solvant deutéré : soit du diméthyl sulfoxyde (DMSO-d₆, fournisseur Euriso-Top), soit du chloroforme (CDCl₃, fournisseur Sigma-Aldrich). Les échantillons ont été préparés à partir de 5 mg de produit pour les expériences RMN¹H, à partir de 40 mg de produit pour les expériences RMN ¹³C et à partir de 5mg de produit en ajoutant une goutte de triéthylphosphate pour les expériences RMN³¹P. Les déplacements chimiques δ des signaux observés sont exprimés en ppm par rapport à une référence : le tétraméthylsilane (TMS) pour les expériences en RMN¹H et RMN¹³C et le triéthylphosphate (en référence interne, c'est-à-dire une gouttelette ajoutée dans le tube) pour les expériences en RMN³¹P (à noter que l'acide phosphorique aurait également pu être utilisé). Les constantes de couplages J sont exprimées en Hertz (Hz). La multiplicité des signaux est indiquée par les abréviations suivantes : s (singulet), sl (singulet large), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), qt (quintuplet), m (multiplet), dd (doublet de doublet), dt (doublet de

triplet), dq (doublet de quadruplet). La technique de RMN du carbone fait apparaître sur les spectres des pics positifs et négatifs : en modulation selon les constantes de couplage (J_{mod}). Les signaux des carbones quaternaires et CH_2 sortent vers le haut et ceux des carbones impairs vers le bas sur les spectres (par convention). Quelques fois l'analyse est complétée par une analyse HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence) : corrélation hétéronucléaire entre un proton et un carbone liés par liaison covalente. Le traitement des spectres obtenus est effectué à l'aide du logiciel TopSpin 3.2 de Brüker.

1.2.2. Calcul du taux de conversion du monomère par RMN ^1H

Les analyses sont effectuées après s'être assuré que le temps de solubilisation du polymère dans le solvant deutéré soit suffisant. Sur les spectres RMN ^1H se retrouvent des pics caractéristiques du monomère et du polymère. Dans le cas du polystyrène la fraction molaire de monomère résiduel (quantité de monomère résiduel rapportée à la quantité d'unités de répétition et de monomère résiduel) peut être déterminée par le rapport de la somme des intégrations des pics (ou aire, notée A) à 5,1 et 5,6 ppm ($=\text{CH}_2$ doubles liaisons du monomère) sur l'intégration du pic à 1,3 ppm (correspondant aux groupements $-\text{CH}_2-$ du polymère, **Équation 3**).

$$\text{taux de conversion du styrène} = 1 / \left(1 + \frac{A_{\text{pic } 5,1} + A_{\text{pic } 5,6}}{A_{\text{pic } 1,3}} \right)$$

Équation 3. Détermination du taux de conversion du styrène par RMN ^1H dans CDCl_3

Dans le cas du PMMA, le taux de conversion du monomère peut être déterminé par le rapport des intégrations du pic de déplacement chimique à 3,6 ppm (correspondant aux groupements $\text{O}-\text{CH}_3$ du polymère) sur la somme des intégration des pics de déplacement chimique 3,60 ppm et 3,77 ppm (correspondant respectivement aux groupements $\text{O}-\text{CH}_3$ du polymère et du monomère, **Équation 4**).

$$\text{taux de conversion du MMA} = \frac{A_{\text{pic } 3,60}}{A_{\text{pic } 3,60} + A_{\text{pic } 3,77}}$$

Équation 4. Détermination du taux (ou fraction molaire) de PMMA par RMN ^1H dans CDCl_3

Les spectres étant simples d'autres relations peuvent aussi être valables.

1.2.3. Résonance magnétique nucléaire DOSY (RMN DOSY)

En 1992, les conditions nécessaires pour la méthode DOSY ont été développées⁵³⁵. Cette approche permet la mesure de coefficient de diffusion par spectroscopie RMN. La méthode RMN DOSY permet la discrimination de coefficients de diffusion pour des molécules dont les signaux sont susceptibles d'être superposés.

En milieu dilué, lorsque que la concentration est inférieure à la concentration de recouvrement, le coefficient d'autodiffusion du polystyrène dans le tétrachlorométhane est uniquement dépendant de la masse molaire du polymère⁵³⁶.

D'après la relation de Stokes-Einstein, l'effet majeur déterminant le coefficient de diffusion est la viscosité du solvant⁵³⁷.

1.3. Les chromatographies

1.3.1. Chromatographie par exclusion stérique (SEC)

Les masses molaires moyennes en nombre et en masse (respectivement M_n et M_w) et les dispersités (\mathcal{D}) ont été déterminés par chromatographie d'exclusion stérique (ou GPC pour chromatographie par perméation de gel). L'appareil est équipé de trois détecteurs en série : un détecteur de diffusion de la lumière (MALLS pour Multi-Angle Laser Light Scattering) Wyatt Technology miniDAWN, un réfractomètre différentiel dynamique (DR) Waters 410 et un détecteur viscosimétrique. Le détecteur de diffusion de la lumière donne des résultats conduisant à la masse molaire des macromolécules éluées, le réfractomètre quant à lui donne des résultats proportionnels à la concentration du polymère en solution. La séparation des différents produits est effectuée par le passage dans 3 colonnes successives : une pré-colonne PL gel 5 μ m Guard 50 x 7,5 mm puis deux colonnes PL gel 5 μ m Mixed-D 300 x 7,5 mm. Le débit de l'éluant (phase mobile) est de 0,7 ou de 1 $mL \cdot min^{-1}$ sous une pression de 110 bars. Les polymères étudiés sont dissous dans l'éluant : de la DMF (HPLC grade), de la DMF contenant 2 %mol LiCl ou du THF (HPLC grade), pour une concentration de 10 $mg \cdot mL^{-1}$. Avant d'être injectés, les échantillons sont filtrés sur une membrane en PTFE (porosité 0,2 μ m, fournisseur Alltech). Les résultats sont traités avec le logiciel Astra pour Windows version 5.0.

1.3.2. Chromatographie sur colonne

Voici la méthode expérimentale : dans une colonne verticale en verre, est tassé au fond un bout de coton ensuite recouvert d'une hauteur d'un centimètre de sable de fontainebleau. Au-dessus est disposée de la silice ou de l'alumine (théoriquement 40 fois la masse de produit à séparer, ici une vingtaine de centimètres en hauteur). L'éluant (phase mobile) est ensuite passé à travers la colonne (composé d'un mélange de solvants plus ou moins polaires comme, l'éthanol, l'acétate d'éthyle, l'éther de pétrole, l'hexane), afin de la mouiller. Ici les éluants utilisés sont principalement : des mélanges : acétate d'éthyle/éther de pétrole/hexane (45/45/10, v/v), acétate d'éthyle/hexane (50/50, v/v), et l'éthanol. Une fois que toute la colonne est mouillée et qu'il n'y a pas de bulles d'air ou de fissure, le produit brut (dissous dans un minimum d'éluant, étape importante pour une meilleure séparation) est alors disposé très délicatement sur la surface au sommet de la silice, puis recouvert de l'éluant. Par l'action de la gravité, le produit passe peu à peu dans la colonne, emporté par l'éluant à une vitesse différente des autres composés. Des fractions du mélange produit/éluant sont récupérées à l'aide d'un nombre variable de tubes à essais. Les prélèvements sont ensuite analysés par CCM (voir ci-dessous) et ceux contenant uniquement l'espèce chimique voulue sont regroupés et séchés.

1.3.3. Chromatographie sur couche mince (CCM)

Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été effectuées sur des plaques de silice. Trois microgouttes de produit brut ainsi que des différents composés dont il est pertinent de vérifier la présence (tels que les réactifs de départ) sont déposées en un point, à distance les unes des autres, à un centimètre du bord inférieur de la plaque de silice. Les échantillons sont ensuite plongés dans un flacon contenant une hauteur d'un centimètre d'éluant. L'éluant va faire migrer vers le haut les différentes espèces chimiques à des hauteurs variables. Lorsque le front de l'éluant atteint environ 5 cm, la plaque est retirée, le front d'éluant est repéré au crayon à papier. La plaque est laissée à sécher à l'air. Enfin, la plaque est exposée à la lumière UV, à une longueur d'onde de 254 nm, et des taches laissées par les espèces chimiques peuvent être observées et entourées au crayon à papier.

1.3.4. Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)

L'instrumentation est composée d'une colonne de silice 250 x 4,6 mm (chrom spher, fournisseur Varian) avec une pré-colonne (guard column), une chaîne, un dégazeur, une pompe (capable de faire des gradient de solvant) et un détecteur UV (à 254 nm par défaut, réglé à 280 nm quand l'acétate d'éthyle est utilisé dans la phase mobile). Du bout d'une pipette pasteur, un peu de produit est prélevé. Il est solubilisé dans du dichlorométhane. La solution est encore diluée car le détecteur utilisé en HPLC est très sensible.

1.4. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage permet de repérer des transitions de phases dans un matériau (par exemple les températures de fusion ou de cristallisation et la température de transition vitreuse, T_g). Le dispositif de chauffage couvre une gamme de température allant de -80 °C à 550 °C . La différence de quantité de chaleur absorbée par unité de temps des deux échantillons est mesurée. Les analyses DSC ont été effectuées avec un appareil constitué d'une enceinte calorimétrique contenant à la fois l'échantillon à analyser et la référence (**Figure 101**). La référence est un creuset en aluminium avec couvercle, vide. L'appareil est étalonné à l'aide d'indium dont l'enthalpie et la température de fusion sont connues. Les échantillons de 10-12 mg et la référence sont introduits dans le four par un passeur et sont étudiés sous balayage d'un gaz inerte (ici du diazote). Un premier chauffage jusqu'à 200 °C ($10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) suivi d'un refroidissement (trempe à $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) jusqu'à -40 °C permet d'effacer l'histoire thermique du matériau (cristallisation éventuelle etc.). Puis 3 cycles sont effectués (chauffage à $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 160 °C et refroidissement à $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à -40 °C). Tous les passages sont enregistrés, c'est le second passage qui est retenu après comparaison avec les premier et troisième (élimination de solvant éventuel et vérification de la répétabilité de l'analyse). La **Figure 102** schématise les différents phénomènes observables en DSC.

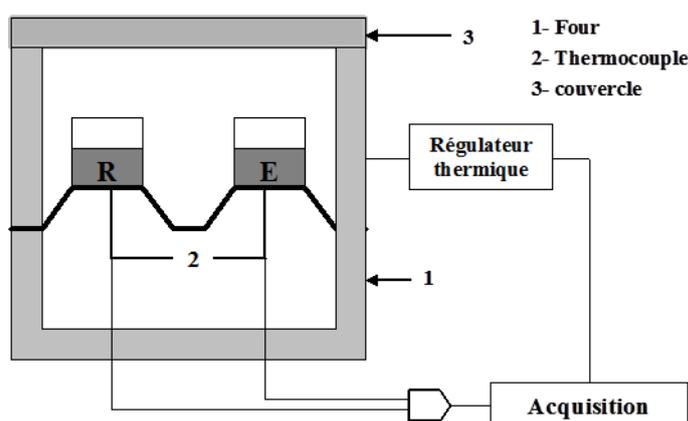


Figure 101. Schéma du calorimètre différentiel à balayage

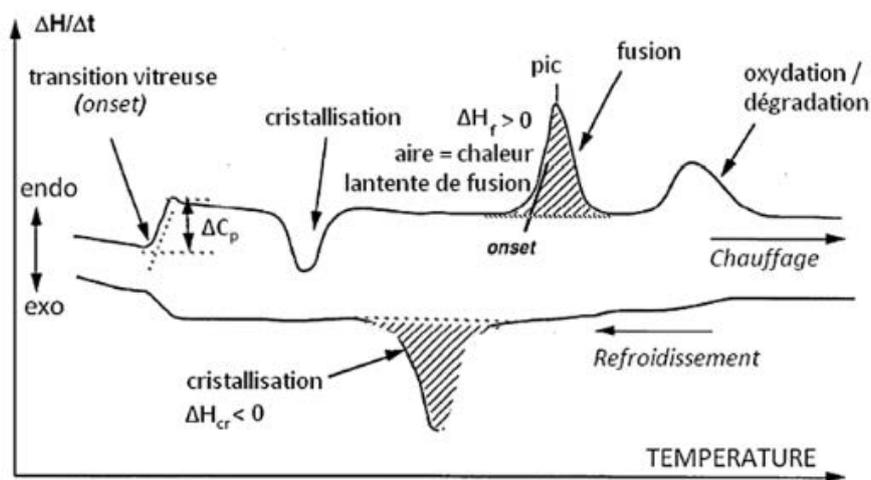


Figure 102. Courbe d'analyse thermique caractéristique d'un polymère semi-cristallin¹²⁴

1.5. Spectrométrie de masse (MS)

Les analyses en spectrométrie de masse ont été effectuées sur un appareil LCMS-2020 de marque Shimadzu. La source d'ionisation utilisée est un électrospray (désolvation d'ions préformés), l'ionisation est positive. Le solvant vecteur utilisé est de l'acétonitrile contenant 0,1 % d'acide formique. L'analyseur du spectromètre est un quadripôle, enfin le détecteur est de type photomultiplicateur (détection des ions à la sortie de l'analyseur et conversion d'un signal électriquement faible en un signal mesurable par l'électronique du système).

1.6. Microcalorimétrie de combustion (PCFC)

La calorimétrie par flux de combustion par pyrolyse (PCFC) est une technique éprouvée et reproductible permettant de mesurer les paramètres de combustion dynamiques et statiques des matériaux. C'est une technique pratique pour estimer le potentiel de risque dans un incendie d'un matériau, tout en utilisant uniquement des échantillons seulement de l'ordre du milligramme. Dans le cadre de nos études, la quantité d'échantillon utilisée est de l'ordre de 2 mg. L'appareil utilisé est présenté **Figure 103**.



Figure 103. Microcalorimètre (PCFC) utilisé

La microcalorimétrie de combustion (PCFC pour pyrolysis - combustion flow calorimetry) a été développée par Lyon et Walters de l'Administration de l'Aviation Fédérale en collaboration avec la société Fire Testing Technology. Il s'agit d'un appareil appartenant au LMOPS (EA 4423).

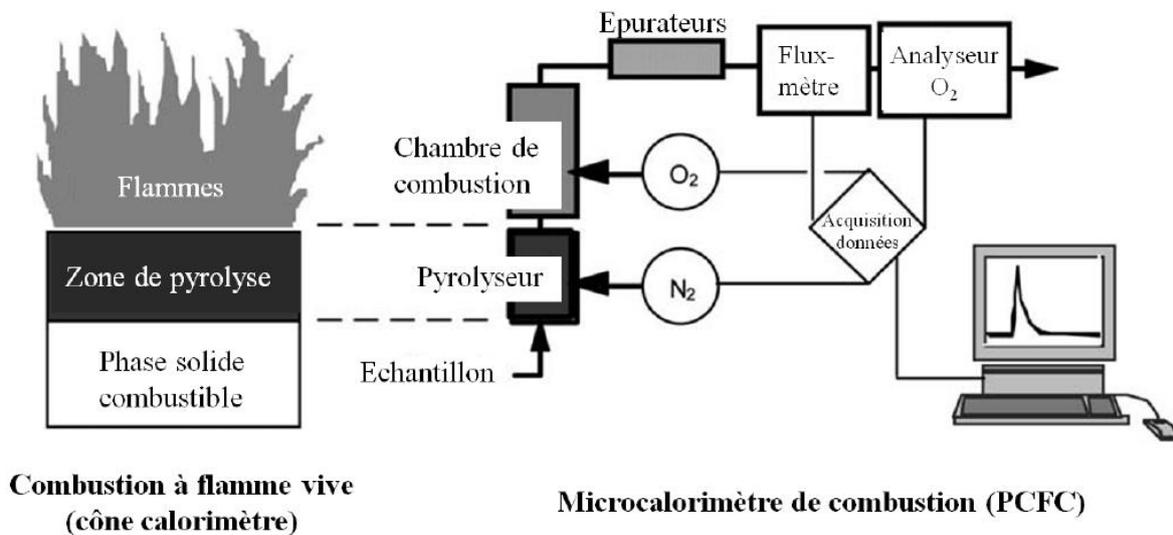


Figure 104. Schéma de la combustion et de la pyrolyse du microcalorimètre (PCFC)⁵³⁸

La **Figure 104** montre comment les différents processus de la combustion à « flamme vive » (cône calorimètre) sont reproduits dans le microcalorimètre de combustion.

L'expérience se déroule sous gaz inerte, en deux étapes séparées. Le but est de simuler les processus en phase solide d'une part et en phase gazeuse d'autre part, qui se produisent lors d'une combustion. L'échantillon pesé précisément puis introduit dans l'appareil. Dans la première étape, cet échantillon est pyrolysé (jusqu'à 750 °C) sous gaz inerte (afin de limiter la dégradation aux mécanismes en phase condensée) en lui imposant une rampe en température (linéaire, $1 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$). La seconde étape consiste à diriger les produits de la pyrolyse (CO_2 , H_2O , gaz acides...), vers un four dans un milieu gazeux contrôlé (mélange N_2/O_2 à 80/20), celui afin d'en réaliser la combustion. Cette combustion s'opère « spontanément » car la température du four est élevée (900 °C).

Les résultats sont obtenus sous forme d'une courbe. Il est alors possible de déterminer plusieurs valeurs caractéristiques :

- L'aire sous la courbe représente la chaleur totale dégagée (THR, Total Heat Release en anglais, en $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$).
- Le flux calorifique ou taux de libération de chaleur (Heat Release Rate en anglais, HRR) est calculé à partir de données de débit et de concentration en oxygène gazeux (d'après l'hypothèse qu'un gramme de O_2 libère 13,1 kJ de chaleur durant une combustion).
- Le pic de flux calorifique (pHRR, Peak of Heat Release Rate en anglais, en $\text{W} \cdot \text{g}^{-1}$).
- La température aux différents pics (en °C)
- Le taux de carbonnement (ou taux de résidus, en %) qui est le rapport entre la masse résiduelle et la masse initiale de l'échantillon.
- Enfin la capacité de débit calorifique (HRC, Heat Release Capacity en anglais, en $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), c'est la quantité maximum de débit calorifique par unité de masse et par degré. Cela correspond au rapport débit calorifique maximum et de la vitesse de chauffe, c'est une propriété intrinsèque du matériau.

De bons résultats (matériau résistant au feu) se traduisent par une température au pic la plus élevée possible, et un THR, un HRC, un pHRR les plus faibles possibles. Un pourcentage de résidu élevé en fin d'expérience dénote une combustion moins complète.

Le microcalorimètre utilisé est un modèle FFA de la marque Fire Testing Technology Limited. Le programme de température utilisé pour toutes nos analyses est de 1 K.s^{-1} , de la température ambiante jusqu'à 750 °C , la combustion se produit à 900 °C . La masse pesée d'échantillon varie de 2 à 3 mg déposés dans un creuset en alumine. Les analyses ont été reproduites sur certains échantillons (par exemple du PMMA pur) et la reproductibilité s'est avérée excellente (avec une différence $< 5 \%$ sur le HRC). Nous ne prendrons pas en compte dans notre étude, le taux de charbonnement donné par cette technique car il est moins précis que par ATG ; en effet, les pesées sont effectuées par un opérateur avant et après la mesure au microcalorimètre sur des très faibles quantités.

1.7. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La méthode d'analyse thermique dite thermogravimétrique (thermogravimetric analysis en anglais, TGA, **Figure 105**) permet de suivre la variation de masse d'un échantillon de matériau en fonction du temps et d'une variation de la température dans une atmosphère définie et contrôlée. Les courbes de variations de masse sont souvent similaires, il faut réaliser plusieurs traitements de courbes pour les interpréter (à l'aide d'un logiciel, ici STAR^e SW 10.00). La dérivée des courbes montre plus précisément à quels points (temps ou température) les vitesses de variation sont les plus importantes.

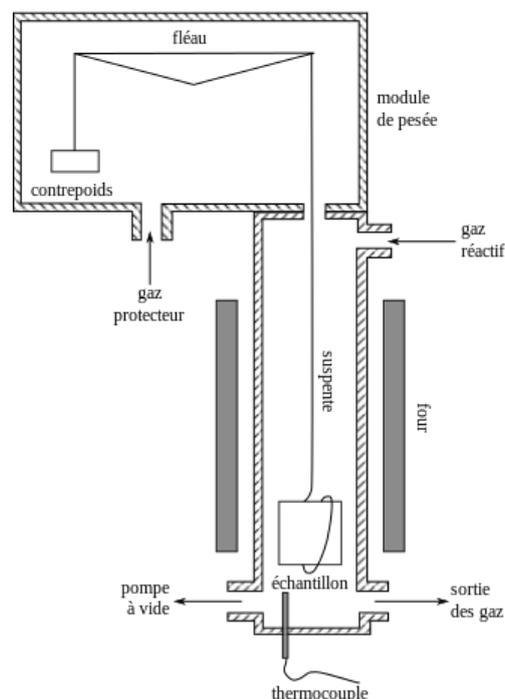


Figure 105. Schéma simplifié d'une ATG (le circuit de refroidissement n'est pas représenté)⁵³⁹

Le but ici sera de pouvoir observer la ou les différentes étapes de dégradation des échantillons de PMMA, de mélanges physiques et de différents copolymères (auxquelles correspondent différentes pertes de masse) et les températures qui y sont associées. Le taux de résidus sera également noté (même si dans le cas du PMMA le taux de résidus est quasi nul, l'ajout

d'autres composés pourrait modifier la quantité de char). Les mesures pourront être effectuées en atmosphère inerte (azote) ou dans l'air. En effet, les vitesses de dégradation, les températures et parfois le nombre d'étapes peuvent être modifiées par l'atmosphère.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée avec un appareil Mettler Toledo (**Figure 106**) dans des creusets en aluminium (150 μL) contenant 10-12 mg de produit à analyser, pesés précisément. Les tests ont été réalisés à une vitesse de chauffage de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous air et sous atmosphère inerte (azote) avec un flux de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Le logiciel de traitement des données utilisé est STAR^e 10.00. Cet appareil appartient au LRGP (UMR 7274).



Figure 106. ATG DSC (appareil couplant analyse thermogravimétrique et calorimétrie différentielle à balayage)

L'ATG fournit une courbe (thermogramme), qui représente :

$$\frac{m}{m_0} = f(T)$$

Avec m , la masse au temps t , m_0 la masse initiale de l'échantillon et T la température au temps t . La mesure ATG permet de déterminer si la dégradation est totale ou s'il existe un résidu solide en fin de dégradation qui corresponde au char dans le cas des polymères.

Cette mesure permet aussi d'accéder à deux températures caractéristiques :

- la température à laquelle le matériau initie sa dégradation,
- la température à laquelle la dérivée du thermogramme est maximale, qui correspond à la vitesse maximale de dégradation.

2. Modes opératoires des synthèses des monomères

2.2. Synthèse du DOPO-AS

Du DOPO (6,48 g, 0,03 mol) est dissout dans un mélange de 75 mL de CCl_4 (tétrachlorure de carbone) et de 45 mL de THF dans un ballon tricol. La solution est refroidie à $0\text{ }^\circ\text{C}$ par un bain de glace et le milieu est maintenu sous atmosphère d'azote et sous agitation (couleur blanche) durant une heure. Du 4-aminostyrene (1,1 équivalents : 3,93 g, 0,033 mol) dans 30 mL de CCl_4 est ajouté en une fois. La solution prend une couleur jaune très pâle et est maintenue sous agitation pendant 30 min. Puis une solution de triéthylamine (1,1 équivalents : 3,3 g, 0,033 mol \sim 4,4 mL) dans 45 mL de CCl_4 est ajoutée goutte à goutte sur une période de 10 minutes afin d'activer la liaison P-H du DOPO. Un atome de chlore peut alors se substituer à l'hydrogène porté par le phosphore dans une première

substitution. Le 4-aminostyrène déjà présent dans le milieu se substitue alors à l'atome de chlore (substitution nucléophile). On maintient le milieu sans agitation pendant deux jours sous azote et à température ambiante (aspect opaque blanchâtre). Une purification est nécessaire afin d'éliminer les différents réactifs résiduels et sous-produits. La suspension formée durant la réaction est dissoute dans un minimum de dichlorométhane puis 250 mL d'eau distillée sont ajoutés. La phase organique est séparée, lavée avec deux fois 200mL de solution de chlorure de sodium saturée, séchée sur du sulfate de magnésium anhydre afin d'éliminer les traces d'eau, filtrée et enfin le solvant est retiré par rotation-évaporation sous atmosphère réduite à 35 °C. On obtient un liquide blanc opaque qui finit par jaunir avec le temps s'il reste de l'amine résiduelle. Le brut est purifié sur colonne chromatographique de silice en utilisant un mélange acétate d'éthyle /hexane (50:50, v/v) comme éluant initial jusqu'à éliminer l'amine résiduelle (vérification par RMN) puis un éluant à 90/10 (voir 100/0) pour faire sortir le produit plus rapidement. Les fractions sont concentrées et le produit est séché une nuit sur rampe.

Aspect du monomère	poudre jaunâtre
Rendement de la synthèse	11 %
Masse molaire calculée	333,33 g.mol ⁻¹

Tableau 29. Diverses données sur la synthèse du DOPO-AS

2.3. Synthèse du DOPO-MS

De l'hydruure de sodium (2,0 g sous forme de dispersion à 60 % dans de l'huile minérale soit 0,051 mol) dans 50 mL de THF est agité à 0-5 °C sous atmosphère d'azote pendant 30 minutes. Du DOPO (10 g soit 0,046 mol) dissout dans 150 mL de THF est additionné goutté à goutte et le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 2h. La solution de 4-(chlorométhyl)styrène (7,76 g soit 0,051 mol) et TBC (200 mg soit 1,2 mmol) dans du THF (50 mL) est ensuite lentement ajoutée. Le mélange résultant est agité à reflux sous azote durant 48 h. Le sel blanc formé durant la réaction est éliminé par filtration sur Cellite et une partie du solvant (environ 100 mL) est retirée par rotation-évaporation. 100 mL d'hexane sont ajoutés à la solution restante, les cristaux blancs (DOPO résiduel) formés sont éliminés par filtration. Le produit brut est purifié par chromatographie flash (éluant: acétate d'éthyle/éther de pétrole 50/50, v/v).

Aspect du monomère	pâte blanchâtre
Rendement de la synthèse	5 %
Masse molaire calculée	332,332 g.mol ⁻¹

Tableau 30. Diverses données sur la synthèse du DOPO-MS

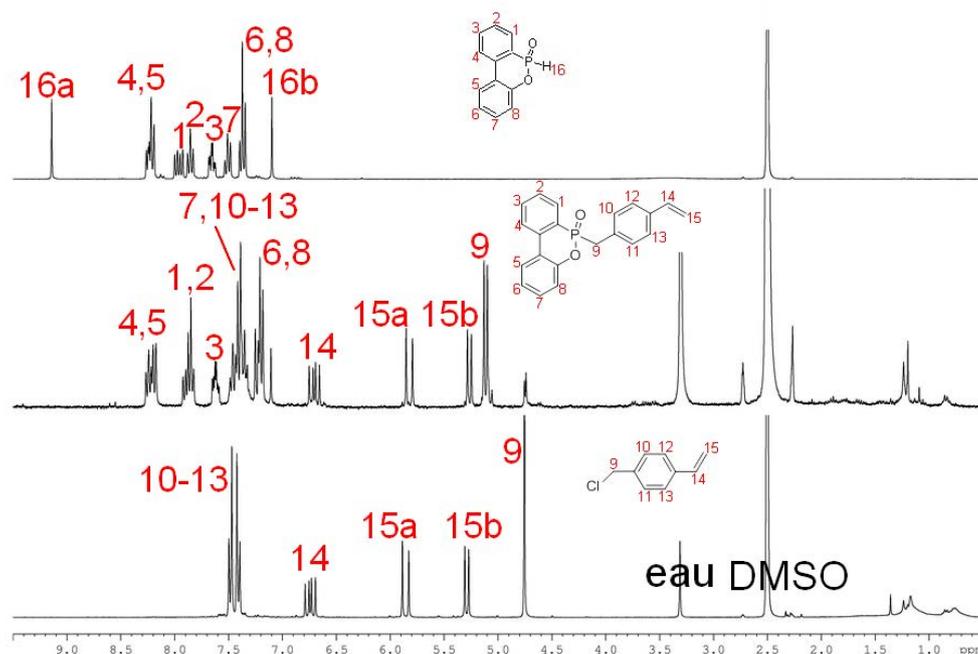


Figure 107. Spectre RMN ^1H du DOPO-MS dans le DMSO-d_6 (comparé avec ceux du DOPO en haut et du chlorométhylstyrène en bas)

2.4. Synthèse du DOPO-HEMA

Du DOPO (2,5 g, $1,157 \cdot 10^{-2}$ mol) et 1,63 g de tétrachlorure de carbone ($1,159 \cdot 10^{-2}$ mol) sont dissouts dans de 15mL de chloroforme. La solution est refroidie à 0 °C sous atmosphère d'azote et sous agitation. Une solution de 2-hydroxyethyl méthacrylate (1,5 g, $1,153 \cdot 10^{-2}$ mol) et de triéthylamine (1,28 g, $1,272 \cdot 10^{-2}$ mol) dans 15 mL est ajoutée sur une période de 10 minutes puis le mélange réactionnel est agité environ 15 h, laissé dans le bain de glace (qui va revenir progressivement à température ambiante durant la nuit). Le surnageant blanc (formé au-dessus d'une solution incolore) durant la réaction est solubilisé dans un minimum de chloroforme (~60mL). Deux phases sont observées : au-dessus une phase trouble aqueuse, au-dessous, une phase organique blanchâtre. La solution est lavée et extraite avec 5x100mL d'eau distillée puis lavée avec 2x60mL de solution de chlorure de sodium saturée. La phase organique est séchée sur du sulfate de magnésium anhydre et le solvant est retiré par rotation-évaporation sous atmosphère réduite (huile légèrement brune). Le résidu est purifié sur colonne chromatographique en utilisant un mélange acétate d'éthyle /éther de pétrole/hexane (45:45:10, v/v) comme éluant. Le contenu des tubes 22 à 41 est récupéré et rotavapé (attention à ne pas chauffer : à 40 °C il est possible d'observer une suspension blanche, probablement une homopolymérisation) et séché une nuit sur rampe, une huile incolore (légers reflets orangés) est récupérée.

Aspect du monomère	huile incolore
Rendement de la synthèse	41 %
Masse molaire calculée	$344,23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Tableau 31. Diverses données sur la synthèse du DOPO-HEMA

2.5. Synthèse du DOPO-AP

5 g de DOPO ($2,31 \cdot 10^{-2}$ mol), 3,15 g de pent-4-énol (1,6 équivalents : $3,657 \cdot 10^{-2}$ mol) et 0,53 g d'AIBN (1,4 équivalents : $3,228 \cdot 10^{-3}$ mol) sont solubilisés dans 25 mL de THF, maintenus sous agitation pendant 15 h dans un ballon bicol à reflux (75 °C) (solution opaque jaunâtre). L'AIBN est un précurseur de radicaux lesquels attaquent la double liaison du penténol présent. Le radical dérivé du penténol va attaquer la liaison P-H du DOPO pour former un DOPO-pentanol et libérer du dihydrogène. Peu après, le solvant et l'excès de pent-4-énol sont éliminés par évaporation à 100 °C sous vide (solution brune) pendant 3 h. Finalement, dans une seconde étape, 40 mL de THF sont ajoutés dans le milieu réactionnel qui va ensuite être refroidit à 0 °C et sous atmosphère d'azote. 3,75 mL de triéthylamine ($\sim 2,779 \cdot 10^{-2}$ mol) sont ensuite ajoutés (solution jaune), puis 2,3 mL de chlorure d'acryloyle ($\sim 2,843 \cdot 10^{-2}$ mol). Le milieu est agité 2 h à 20 °C (solution opaque jaunâtre). En présence de la triéthylamine, l'hydroxyle du DOPO-pentanol se condense sur le chlorure d'acryloyle. Il en résulte un départ de HCl capté par NEt_3 et la formation du DOPO-AP. Pour purifier le monomère, une solution aqueuse saturée en bicarbonate de soude est ajoutée et la phase aqueuse est extraite deux fois avec de l'éthyle acétate. Les phases organiques récupérées sont regroupées, lavées avec une solution de NaCl et séchées sur sulfate de sodium. Le solvant est évaporé sous atmosphère réduite. Une huile orangée est obtenue.

Aspect du monomère	huile orangée
Rendement de la synthèse	87 %
Masse molaire calculée	$357,36 \text{ g.mol}^{-1}$

Tableau 32. Diverses données sur la synthèse du DOPO-AP

2.6. Synthèse du DOPO-MAP

5 g de DOPO ($2,31 \cdot 10^{-2}$ mol), 3,15g de pent-4-énol (1,6 équivalents : $3,657 \cdot 10^{-2}$ mol) et 0,53 g d'AIBN (1,4 équivalents : $3,228 \cdot 10^{-3}$ mol) sont solubilisés dans 25 mL de THF, maintenus sous agitation pendant 15h dans un ballon bicol à reflux (75 °C). Le produit de départ et le solvant sont alors distillés sous vide à 100 °C sous vide pendant 3h. Ensuite, 3,75 mL de triéthylamine (1,2 équivalents : $2,779 \cdot 10^{-2}$ mol) dans 40 mL de THF sont ajoutés dans le milieu réactionnel préalablement refroidit à 0 °C et sous atmosphère d'azote (opaque jaunâtre). Puis 2,93 g de chlorure de méthacryloyle (1,2 équivalents : $2,803 \cdot 10^{-2}$ mol $\sim 2,74$ mL) sont ajoutés. Le milieu est agité pendant 2 h dans un bain de glace puis à température ambiante durant la nuit. Une solution aqueuse saturée en bicarbonate de soude est ajoutée à 0 °C : deux phases sont obtenues, au-dessus une phase organique jaune pâle et au-dessous une phase aqueuse blanche. La phase aqueuse est extraite deux fois avec de l'éthyle acétate. Les phases organiques sont regroupées, lavées avec une solution de NaCl, puis séchées sur sulfate de sodium. Le produit est concentré à 35 °C sous atmosphère réduite et séché sur rampe. Une huile brune est obtenue.

Aspect du monomère	huile brune
Rendement de la synthèse	93 %
Masse molaire calculée	$370,39 \text{ g.mol}^{-1}$

Tableau 33. Diverses données sur la synthèse du DOPO-MAP

2.7. Synthèse des DOPO-MXP

Les synthèses des monomères méthacrylates avec des longueurs de bras espaceurs contenant un nombre variable de groupes méthylènes suivent un mode opératoire similaire où seules quelques variables vont changer. Ci-dessous est rappelé un mode opératoire général, puis un tableau récapitulatif des différences pour chaque monomère.

5 g de DOPO ($2,31 \cdot 10^{-2}$ mol), X g d'alcèn-1-ol ($3,650 \cdot 10^{-2}$ mol) et 0,53 g d'AIBN ($3,228 \cdot 10^{-3}$ mol) sont portés à reflux à 70 °C dans 25 mL de THF distillé et sous agitation pendant 15h à 18h dans un ballon. Le produit de départ et le solvant distillés sous vide à 100-150 °C sous vide pendant 3h. Ensuite, 3,75 mL de triéthylamine ($\sim 2.779 \cdot 10^{-2}$ mol) dans 40 mL de THF sont ajoutés dans le milieu réactionnel refroidi à 0 °C et sous atmosphère d'azote (opaque jaunâtre). Puis 2,93 g de chlorure de méthacryloyle ($2.803 \cdot 10^{-2}$ mol) sont ajoutés et agités 2 h en bain de glace puis à température ambiante durant la nuit. Après un peu de repos, on observe le milieu réactionnel jaune et un précipité blanc. Une solution aqueuse saturée en bicarbonate de soude est ajoutée à 0 °C : deux phases sont obtenues, au-dessus une phase aqueuse avec le précipité blanc et au-dessous une phase organique jaune. La phase aqueuse est extraite deux fois avec de l'éthyle acétate (phase jaune organique au-dessus). Les phases organiques sont récupérées et lavées avec une solution saturée de NaCl (phase jaune organique au-dessus) puis séchée sur sulfate de sodium. Rotavapé à 30 °C sous atmosphère réduite et enfin séché sur rampe pendant une nuit : une huile jaune très visqueuse est obtenue.

Monomère	Alcénol	Reflux	Distillation sous vide
DOPO-M3P	2,12 g de 2-propèn-1-ol ($3,650 \cdot 10^{-2}$ mol)	70 °C, 15h	100 °C, 3h
DOPO-M4P	2,63 g de 3-butèn-1-ol ($3,650 \cdot 10^{-2}$ mol)	70 °C, 15h	100 °C, 3h
DOPO-MAP	3,15 g de 4-pentèn-1-ol ($3,657 \cdot 10^{-2}$ mol)	70 °C, 15h	100 °C, 3h
DOPO-M6P	3,66 g de 5-hexèn-1-ol ($3,650 \cdot 10^{-2}$ mol)	70 °C, 18h	100-120 °C, 3h
DOPO-M11P	6,22 g de 10-undécen-1-ol ($3,650 \cdot 10^{-2}$ mol)	70 °C, 18h	100-150 °C, 3h

Tableau 34. Variation des paramètres de synthèse des monomères DOPO-MXP

	DOPO-M3P	DOPO-M4P	DOPO-MAP	DOPO-M6P	DOPO-M11P
Aspect	solide pâteux jaunâtre	pâte jaunâtre	huile orangée	huile jaunâtre	huile très visqueuse
Rendement	73 %	81 %	93 %	86 %	74 %
Masse molaire	342,33 g.mol ⁻¹	356,35 g.mol ⁻¹	370,38 g.mol ⁻¹	384,41 g.mol ⁻¹	454,54 g.mol ⁻¹

Tableau 35. Diverses données sur les synthèses des DOPO-MXP

2.8. Synthèse du DOPO-M1P

Dans un ballon de 250 mL à double col relié à un Dean-Stark et une colonne réfrigérante, 5 g de DOPO ($2,313 \cdot 10^{-2}$ mol) sont solubilisés dans 20 mL de toluène sous agitation magnétique. Le milieu est mis sous atmosphère d'azote avec bullage puis porté à 90 °C. Puis 0,694 g de paraformaldéhyde ($2,313 \cdot 10^{-2}$ mol) sont ajoutés goutte à goutte. Après une nuit de réaction, le milieu réactionnel est filtré et lavé au toluène. Dans un ballon de 250 mL sous agitation magnétique, le filtrat est solubilisé dans 35 mL de dichlorométhane. Le ballon est placé en bain de glace et sous atmosphère d'azote (avec bullage) puis 2,56 g de triéthylamine ($2,530 \cdot 10^{-2}$ mol) sont ajoutés. Puis, 2,64g de chlorure de méthacryloyle ($2,525 \cdot 10^{-2}$ mol) dans 20 mL de dichlorométhane sont ajoutés

goutte à goutte, le milieu réactionnel est placé à - 5 °C dans un système réfrigérant durant une nuit. Le milieu réactionnel est séparé et lavé avec quatre fois 100 mL d'une solution de soude (NaOH) à 5 % massique. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium anhydre, filtrée réduite par rotation-évaporation. Le produit brut est solubilisé dans un minimum d'acétate d'éthyle et purifié dans une colonne chromatographique de silice. Après analyse CCM, les tubes 4 à 9 sont collectés et rotavapés à nouveau.

Aspect du monomère	huile translucide jaunâtre
Rendement de la synthèse	21 % (81 % litt.)
Masse molaire calculée	314,27 g.mol ⁻¹

Tableau 36. Diverses données sur la synthèse du DOPO-M2P

2.9. Synthèse du DOPO-M2P

De l'hydruure de sodium (1,0 g, sous forme de dispersion à 60 % dans de l'huile minérale soit $2,5 \cdot 10^{-2}$ mol) dans 25 mL de THF est agité en bain de glace sous atmosphère d'azote (bullage) pendant 30 minutes. Du DOPO (5 g soit $2,3 \cdot 10^{-2}$ mol), dissout dans 25 mL de THF, est additionné goutté à goutte et le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 2h. La solution de 2-chloroethylméthacrylate (3,71 g soit $2,5 \cdot 10^{-2}$ mol) et TBC (400 mg soit $2,4 \cdot 10^{-3}$ mol) est ensuite lentement ajoutée (goutte à goutte), un dégazement se produit, la solution est orangée. Le mélange résultant est agité à reflux sous atmosphère d'azote durant 48h. Une solution bleue est obtenue. Le sel blanc formé durant la réaction est éliminé par filtration sur Cellite et une partie du solvant (environ 50 mL) est retirée par rotation-évaporation. 50 mL d'hexane sont ajoutés à la solution restante, les cristaux blancs formés sont éliminés par filtration. Le produit brut est purifié par chromatographie flash (éluant utilisé acétate d'éthyle/éther de pétrole à 50/50, 20 cm de silice flash).

Aspect du monomère	huile jaunâtre
Rendement de la synthèse	15 %
Masse molaire calculée	328,30 g.mol ⁻¹

Tableau 37. Diverses données sur la synthèse du DOPO-M2P

3. Méthode de polymérisation radicalaire

Les conditions de polymérisation ont été modifiées entre le début des expérimentations et la stabilisation de la méthode expérimentale. Voici les protocoles typiques.

3.1. Première polymérisation

0,5 g de MMA (soit $5 \cdot 10^{-3}$ mol de MMA ou d'un autre monomère), sont pesés et introduits dans un schlenk. Le milieu est complété par 2,5 mL d'une solution d'azobisisobutyronitrile (AIBN) dans du DMSO (concentration de $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹). Un barreau aimanté est ajouté et le tube est fermé par un septum. Le milieu réactionnel est purgé par un flux d'azote gazeux, relié au robinet du schlenk, pour éliminer l'oxygène du milieu et pouvoir l'expulser lors des prélèvements. Le tube est ensuite plongé dans un bain d'huile thermostaté à la température désirée (60 °C à 100 °C typiquement). L'amorceur est à une concentration massique de 0,2 % et le monomère à 2M.

3.2. Méthode de polymérisation retenue

4,9 mg d'azobisisobutyronitrile (soit $2,98 \cdot 10^{-5}$ mol), sont pesés et introduits dans un tube à essai rodé. Le milieu est complété par $3 \cdot 10^{-3}$ mol de MMA ou d'un autre monomère (soit 0,3 g de MMA) puis 1,5 mL de DMSO. Un barreau aimanté est ajouté puis le tube est fermé par un robinet trois-voies graissé, lui-même fermé par un septum. Un dégazage est effectué pour éliminer l'oxygène du milieu : 3 cycles de congélation/décongélation sont alors effectués. Un cycle est défini comme tel : le vide du tube en verre est effectué, puis remplissage du tube en azote gazeux, congélation du milieu réactionnel (dans un mélange azote liquide/éthanol pour les essais dans le DMSO ou dans un mélange azote liquide/éthanol puis dans l'azote liquide pour les essais dans le toluène), le vide est fait à nouveau, enfin le milieu est décongelé en trempant le tube fermé dans l'eau chaude. Le tube est plongé dans un bain d'huile thermostaté à 80 °C pour polymériser. La quantité d'amorceur calculée pour obtenir un DP_n théorique de 100 et le monomère est à une concentration de 2M.

3.3. Solvants et non-solvants de précipitation des polymères

	Solvants testés	Non-solvants testés	Non-solvants retenus
Homopolymères classiques			
poly(styrène)	DMSO	éthanol	éthanol
poly(MMA)	DMSO, THF, toluène	méthanol, éthanol, diéthyle éther, acétone	
Homopolymères phosphorés			
poly(DOPO-HEMA)	DMSO	éthanol, diéthyle éther, acétone, butanol	éthanol
poly(DOPO-AP)	DMSO	éthanol, diéthyle éther, acétone, butanol	
poly(DOPO-M3P)	DMSO	éthanol, diéthyle éther, acétone	
poly(DOPO-M4P)	DMSO	éthanol, diéthyle éther, acétone	
poly(DOPO-MAP)	DMSO	éthanol, diéthyle éther, acétone, butanol	
poly(DOPO-M6P)	DMSO	éthanol, diéthyle éther, acétone	
poly(DOPO-M11P)	DMSO	/	
Copolymères phosphorés/MMA			
poly(MMA/DOPO-HEMA)	DMSO	éthanol, diéthyle éther	éther diéthylique
poly(MMA/DOPO-AP)	DMSO	éthanol, diéthyle éther	
poly(MMA/DOPO-M3P)	DMSO	éthanol, diéthyle éther	
poly(MMA/DOPO-M4P)	DMSO	éthanol, diéthyle éther	
poly(MMA/DOPO-MAP)	DMSO	éthanol, diéthyle éther	
poly(MMA/DOPO-M6P)	DMSO	éthanol, diéthyle éther	
poly(MMA/DOPO-M11P)	DMSO	éthanol, diéthyle éther	

Tableau 38. Solvants et non-solvants utilisés pour précipiter les polymères

Chapitre 3 – Synthèse et caractérisation de monomères à base de phosphore à propriétés retardatrices de flamme

1. Introduction

Dans cette partie nous exposerons les voies de synthèse des différents monomères à propriétés retardatrices de flamme. Nous nous sommes concentrés sur un composé à base de phosphore, le 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphénanthrène 10-oxide (ou DOPO), qui a été employé en temps qu'additif et aussi en tant que précurseur de monomères RF pour la polymérisation par étapes essentiellement et dans un nombre très limité d'études pour la polymérisation en chaîne. Tous les monomères synthétisés comportent un groupement phosphoré issu du DOPO lié de façon covalente à un groupement polymérisable par voie radicalaire. Ces monomères seront ensuite utilisés pour obtenir des matrices thermoplastiques à base méthacrylates avec une résistance au feu améliorée.

2. Conception des monomères

Tous les monomères synthétisés possèdent la même formule générale (**Figure 108**). Ces monomères sont constitués d'un groupement phosphoré issu du DOPO (la partie retardatrice de flamme) et, d'une fonction polymérisable Y (dont la nature sera variée afin d'avoir des monomères styréniques, acryliques et méthacryliques) les deux étant reliées par un bras espaceur X (dont la nature et la longueur seront modifiées).

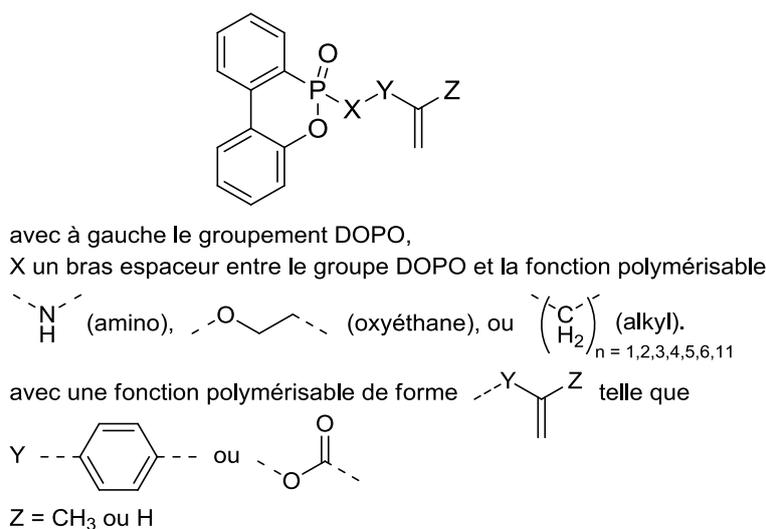


Figure 108. Formule générale des monomères à propriétés retardatrices de flamme synthétisés

Trois lignes directrices ont été suivies lors de la synthèse des différents monomères. Premièrement la nature de la fonction polymérisable a été modifiée afin de modifier la nature des enchaînements dans la chaîne principale. Ainsi, plusieurs monomères dérivés du styrène ont été préparés. D'autre part, deux monomères avec le même bras espaceur et différant seulement par la nature de la fonction polymérisable (acrylique ou méthacrylique) ont été préparés.

Deuxièmement la longueur et du bras espaceur entre le motif DOPO et la fonction polymérisable a été modifiée. Pour cela, nous avons préparé une série de monomères méthacryliques comportant un groupement X constitué d'une chaîne hydrocarbonée aliphatique dans laquelle le nombre de méthylènes a été varié entre 1 et 11. Dans la littérature, l'effet du nombre d'atomes de carbone dans un bras espaceur hydrocarboné aliphatique sur le comportement thermique des matériaux est décrit pour des additifs RF (acides alkylphosphonique) utilisés dans les polyoléfines¹⁴⁷ et a également été mis en évidence dans le cas de monomères phosphatés copolymérisés avec le MMA¹⁴⁶.

Enfin, nous avons également modifié la nature de l'atome lié au phosphore qui était selon les cas : un carbone (majorité des monomères préparés), un oxygène (un monomère) ou un azote (un monomère).

Selon la littérature, l'efficacité des motifs phosphorés pour améliorer le comportement thermique dépend surtout du degré d'oxydation du phosphore. Nous avons synthétisé principalement des phosphinates issus du DOPO mais également un dérivé phosphonate. La fraction massique de phosphore dans le monomère a aussi un impact et finalement dans le matériau, un seul motif DOPO est présent dans chaque monomère. La littérature rapporte quelques exemples de monomères comportant deux groupements phosphorés dans chaque molécule mais nous n'avons pas suivi cette stratégie dans ce travail¹⁵⁴.

Le DOPO peut être modifié de diverses manières (voir partie bibliographique). Dans ce travail, la réaction d'Atherton-Todd⁵, une réaction de substitution nucléophile (qui peut avoir lieu avec des alcools, des amines primaires ou secondaires, des chloroalcanes), sera utilisée pour la majorité des synthèses. Les modes opératoires détaillés des différentes synthèses sont présentés dans le chapitre 2.

3. Solubilité des produits

Les solubilités des principaux réactifs/produits de réactions ont été déterminées expérimentalement (**Tableau 39**) de la façon suivante : environ 5 mg du produit dont on cherche la solubilité sont pesés exactement, le solvant est ajouté goutte à goutte à l'aide d'une seringue graduée tout en agitant. Si la solubilisation se produit avant d'ajouter un volume de 16 mL de solvant (soit une concentration de 0,3 g.L⁻¹), la valeur de la concentration correspondant à la solubilisation est calculée. Un produit non soluble présente donc une solubilité inférieure à 0,3 g.L⁻¹. Si 0,05 mL suffisent à solubiliser 5 mg de produit (noté "oui" dans le tableau), la solubilité est supérieure à 100 g.L⁻¹.

Solvant	Hexane	Toluène	Ether diéthy.	Dichloro-méthane	Butanol	THF	Chloroforme	Acétate éthyle	Ethanol	Acétone	Alcool Benzyl.	DMF	DMSO
Aminostyrène	27g.L ⁻¹	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui
Chlorostyrène	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui
HEMA	non	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui
DOPO	non	non	non	0,71 g.L ⁻¹	5,8 g.L ⁻¹	15 g.L ⁻¹	0,95 g.L ⁻¹	oui	oui	oui	14,5 g.L ⁻¹	50 g.L ⁻¹	60 g.L ⁻¹
DOPO-AS	non	non	non	5 g.L ⁻¹	0,84 g.L ⁻¹	20 g.L ⁻¹	oui	oui	oui	oui	17,9 g.L ⁻¹	40 g.L ⁻¹	oui
DOPO-HEMA	non	non	10g.L ⁻¹	47 g.L ⁻¹	43,8 g.L ⁻¹	62 g.L ⁻¹	48 g.L ⁻¹	52 g.L ⁻¹	47 g.L ⁻¹	47 g.L ⁻¹	47,1 g.L ⁻¹	91g.L ⁻¹	24 g.L ⁻¹
DOPO-AP	non	3,46 g.L ⁻¹	1,25 g.L ⁻¹	7,67 g.L ⁻¹	30,4 g.L ⁻¹	11,7 g.L ⁻¹	~92 g.L ⁻¹	88 g.L ⁻¹	62 g.L ⁻¹	94 g.L ⁻¹	69 g.L ⁻¹	59 g.L ⁻¹	53 g.L ⁻¹
DOPO-MAP	non	11,5 g.L ⁻¹	non	78 g.L ⁻¹	13,7 g.L ⁻¹	77 g.L ⁻¹	79 g.L ⁻¹	79 g.L ⁻¹	75g.L ⁻¹	79 g.L ⁻¹	oui	oui	82g.L ⁻¹
DOPO-pentanol	non	non	non	17,67 g.L ⁻¹	0,77 g.L ⁻¹	53 g.L ⁻¹	57 g.L ⁻¹	19,3 g.L ⁻¹	53 g.L ⁻¹	55 g.L ⁻¹	4,76 g.L ⁻¹	non	18 g.L ⁻¹

oui : la solubilité du produit est supérieure à 100g.L⁻¹.

non : la solubilité du produit est inférieure à 0,3g.L⁻¹.

Tableau 39. Solubilité déterminée expérimentalement à température ambiante (20 °C) de différents réactifs/produits des synthèses de monomères

Les DOPO-MXP ont des solubilités proches du DOPO-MAP et leurs synthèses font en conséquence appel aux mêmes solvants.

4. Synthèse de monomères comportant différentes fonctions polymérisables

Nous examinerons dans ce qui suit les synthèses de monomères possédant différentes fonctions polymérisables. Des monomères de type styrénique, acrylique et méthacrylique ont été synthétisés. Ce sont des fonctions très classiques parmi les monomères utilisés industriellement, connues pour homopolymériser facilement par voie radicalaire et pouvant être copolymérisées avec des méthacrylates (qui constituent la base des résines étudiées dans ce travail). L'étude bibliographique a permis de mettre en lumière des travaux incluant la synthèse de monomères styréniques dérivés du DOPO⁴⁵¹. Ces derniers ont été copolymérisés avec du styrène. Nous nous appuierons sur les voies de synthèse décrites dans ces travaux. Les monomères acryliques semblent un choix judicieux, pour deux raisons principales. Tout d'abord dans la littérature, un brevet fait mention d'un monomère DOPO-acrylate⁴⁷⁰ et un article récent rapporte une stratégie de synthèse de ce type de monomère⁴⁶⁹. De plus, il est connu que la copolymérisation d'un faible pourcentage d'acrylate dans un méthacrylate permet d'augmenter sa stabilité thermique (voir bibliographie). Enfin la copolymérisation de MMA avec un comonomère méthacrylique permet de viser une meilleure compatibilité dans le matériau, une meilleure conservation des propriétés mécaniques, ainsi qu'une possible recyclabilité. A notre connaissance, aucun monomère de type méthacrylate fonctionnalisé par le DOPO n'a encore été rapporté dans la littérature. La synthèse et l'étude d'un

monomère de type méthacrylamide fonctionnalisé par un groupement phosphoré très voisin du DOPO ont été rapportées¹⁹⁷.

4.1. Synthèse du N-DOPO-4-aminostyrène (DOPO-AS)

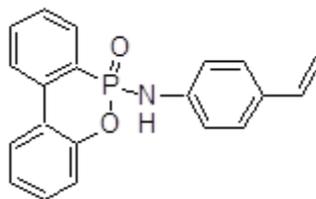


Figure 109. Molécule de N-DOPO-4-aminostyrène (DOPO-AS)

La réaction d'Atherton-Todd permet un certain nombre de modification des composés phosphorés. Une base est nécessaire pour accentuer le caractère électrophile du groupement phosphoré et faciliter sa réaction avec les chloroalcanes par exemple. On obtient alors un dérivé chloré du DOPO avec lequel on peut effectuer des substitutions nucléophiles. Dans le cas du N-DOPO-4-aminostyrène (que nous dénommerons DOPO-AS, **Figure 109**), la synthèse (**Figure 110**) a été effectuée d'après la littérature⁴⁵¹.

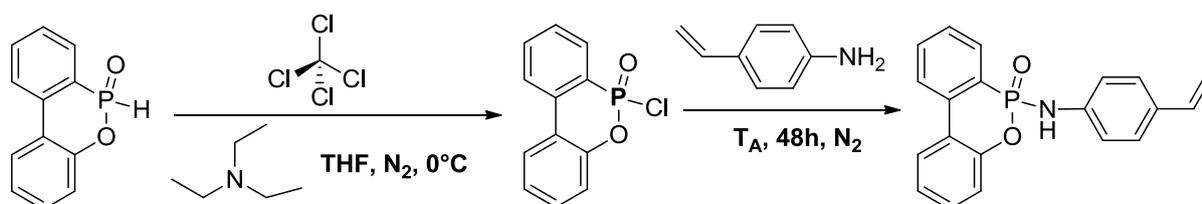


Figure 110. Voie de synthèse conduisant au N-DOPO-4-aminostyrène (DOPO-AS)

La réaction s'effectue en deux étapes. Dans un premier temps, le tétrachlorure de carbone va réagir avec le DOPO à 0 °C en présence de triéthylamine pour former une espèce intermédiaire DOPO-Cl. Puis dans une seconde étape, il y a substitution nucléophile de l'amine secondaire avec le DOPO-Cl, il en résulte le départ de l'atome de chlore accompagné de la formation de HCl qu'il faut neutraliser et éliminer par la suite.

Après purification (extraction liquide-liquide et colonne chromatographique), une poudre jaunâtre est obtenue. Le rendement molaire obtenu est faible : 10 % alors que dans la littérature le monomère est décrit comme un liquide incolore obtenu avec un rendement de 88 %⁴⁵¹. La synthèse a été effectuée comme décrite. La phase de colonne chromatographique est délicate et l'éluant n'est pas très efficace. Celui-ci a été modifié (gradient vers un éluant plus polaire comme l'éthanol afin de faire sortir le monomère plus vite), mais pourrait être encore amélioré.

Analyses spectroscopiques

Le spectre infrarouge du produit de réaction (**Figure 111**) permet d'identifier des liaisons caractéristiques du DOPO-AS, notamment la liaison P-N (avec une fréquence de déformation vers 840 cm⁻¹) qui constitue le lien covalent entre le « groupe issu du styrène » et le « groupe issu du DOPO ». La présence de la bande caractéristique de la liaison P=O (bande à 1140 cm⁻¹)^{c,540} permet de

^c La fréquence de résonance de la liaison P=O dépend fortement de l'environnement chimique du phosphore et se situe dans l'intervalle 1087-1261 cm⁻¹.

confirmer l'intégrité de la fonction phosphorée. La bande caractéristique de la déformation des C=C aromatiques du groupe styrène (1520 cm^{-1}) confirme encore la structure. De plus l'absence de bande vers 2400 cm^{-1} (liaison P-H) et vers 3300 cm^{-1} (liaison O-H), que l'on trouve respectivement dans le DOPO et dans sa forme hydratée, confirment l'obtention du monomère voulu avec une pureté suffisante.

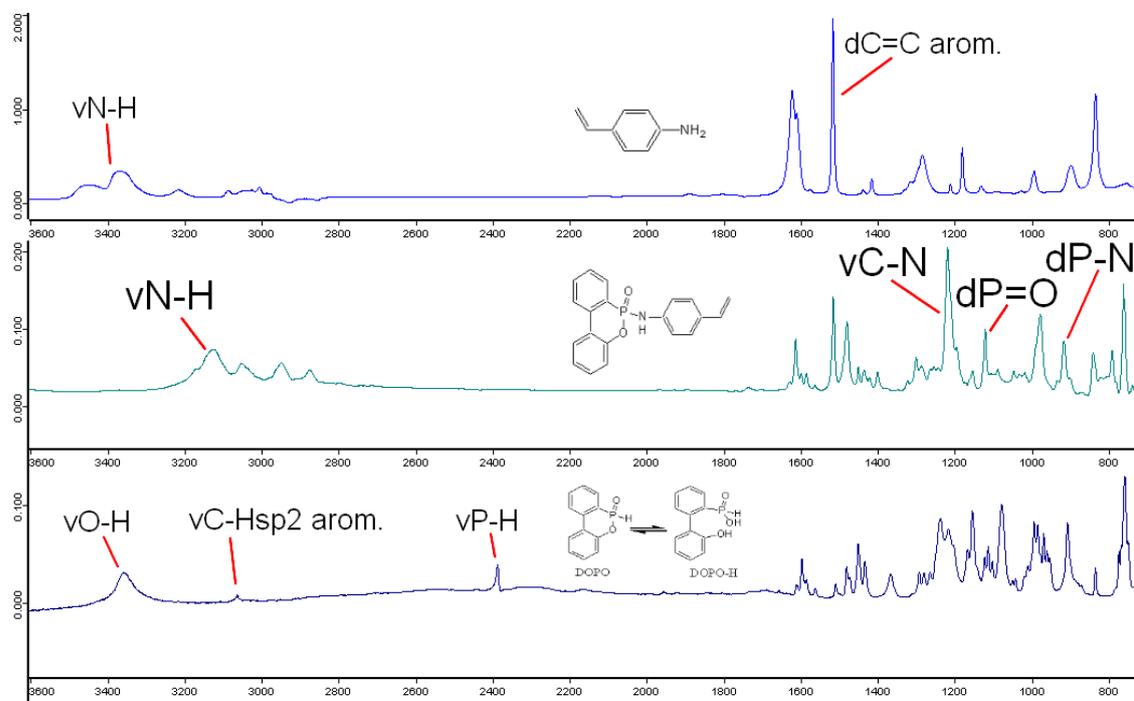


Figure 111. Spectre infrarouge du DOPO-AS comparé à celui du DOPO (en bas) et à celui du 4-aminostyrène (en haut)

Le spectre RMN¹H du DOPO-AS dans le DMSO-d₆ est présenté en **Figure 112**. Les protons numérotés de 1 à 8 sont caractéristiques de la partie « DOPO » du monomère alors que les protons 9 à 15 sont attribuables à la partie « aminostyrène ». Le pic caractéristique de l'hydrogène de la liaison P-H du DOPO n'apparaît pas sur le spectre (il est détecté à 9,14 ppm dans le DMSO-d₆ dans le cas du DOPO), ce qui confirme la formation et la pureté du monomère.

Les signaux de la partie issue du DOPO dans le monomère et du DOPO sont semblables. Pour les signaux de la partie issue de l'aminostyrène dans le monomère, il y a un décalage notable des pics 9 et 11 vers les déplacements chimiques les plus élevés comparativement à l'aminostyrène initial. Le pic 15 se déplace en passant d'une fonction amine primaire dans le cas de l'aminostyrène (5,2 ppm) à une amine secondaire dans le monomère (8,7 ppm).

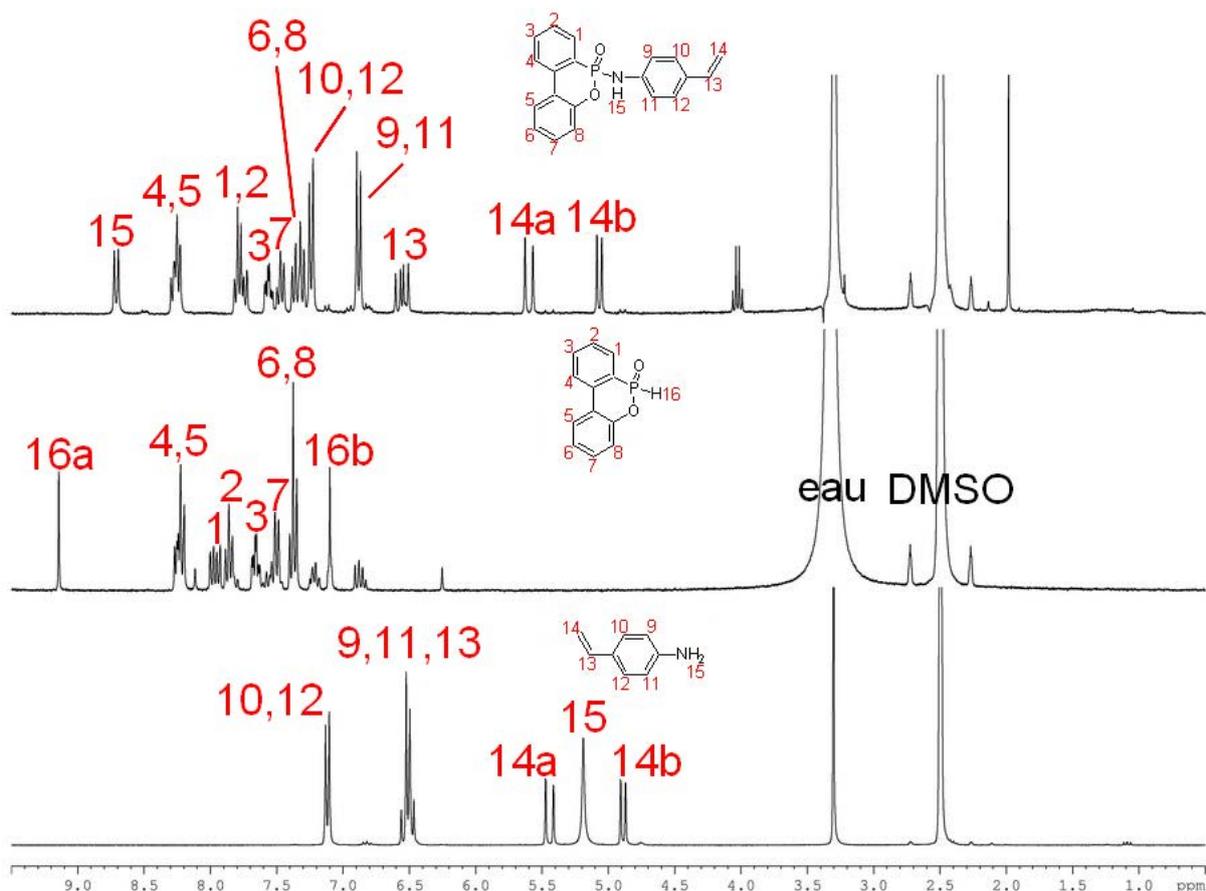


Figure 112. Spectre RMN ^1H du DOPO-AS dans le DMSO-d_6 (comparé avec ceux du DOPO au milieu et celui du 4-aminostyrène en bas)

Afin de s'assurer de l'attribution du pic de l'amine secondaire du DOPO-AS, deux spectres RMN ^1H ont été comparés (Figure 113) : le spectre du DOPO-AS solubilisé dans du DMSO-d_6 et le spectre obtenu après addition de quelques gouttes de D_2O . La disparition du doublet 1 (à 8,7 ppm) résultant des échanges entre proton et deutérium dus à la labilité de l'hydrogène de l'amine confirme l'attribution proposée.

Cela permet de conclure à la création d'une liaison covalente entre le motif DOPO et la fonction polymérisable ainsi qu'à la réaction simple de l'amine primaire avec le DOPO (puisque selon la réaction utilisée le DOPO après avoir réagi sur une amine primaire pourrait encore réagir sur l'amine secondaire formée).

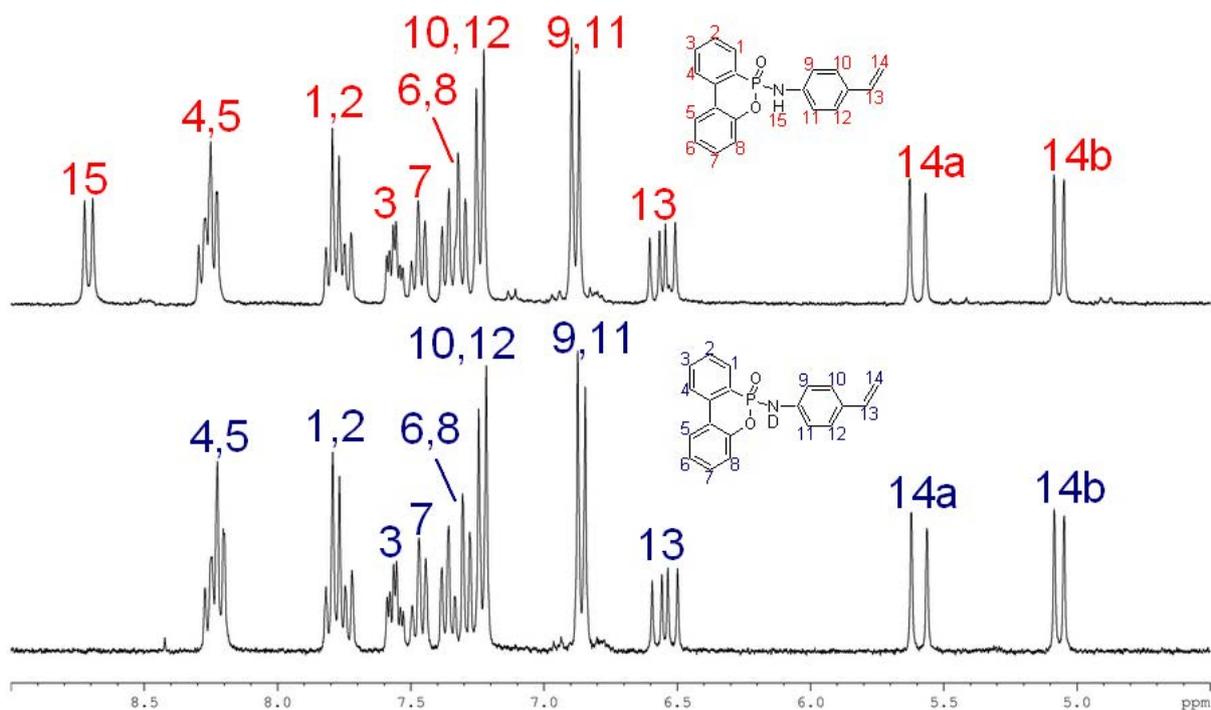


Figure 113. Superposition des spectres RMN ^1H du DOPO-AS en présence (en bas) ou non (en haut) de D_2O , dans le DMSO-d_6

4.2. Synthèse du DOPO-méthylstyrène (DOPO-MS)

Un second monomère styrénique a été synthétisé, le DOPO-méthylstyrène (**Figure 114**). L'objectif était d'avoir un monomère de structure similaire au DOPO-AS mais avec un atome de carbone lié au phosphore à la place d'un atome d'azote (dans le DOPO-AS). La voie de synthèse choisie pour ce monomère à partir du DOPO et du chlorométhylstyrène, est également inspirée de la littérature⁴⁵¹.

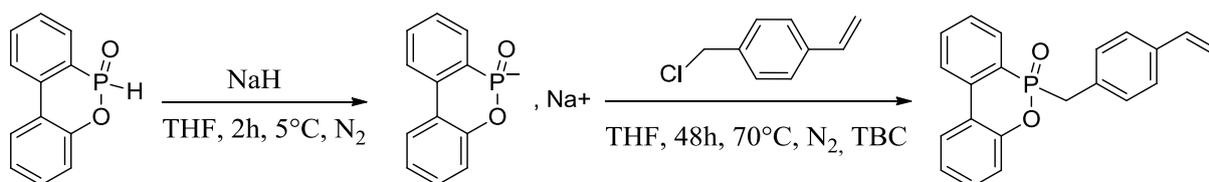


Figure 114. Synthèse du DOPO-méthylstyrène (DOPO-MS)

Dans un premier temps, de l'hydrure de sodium va réagir avec le DOPO à 5°C et former une espèce intermédiaire DOPO^- tout en libérant du H_2 . Dans une seconde étape, il y a addition nucléophile du chlorométhylstyrène sur l'anion DOPO^- , il en résulte la formation de sel (NaCl) qu'il faut éliminer par la suite.

Pas moins de cinq espèces chimiques ont été détectées dans le produit de la réaction en chromatographie sur couche mince. La mauvaise répétabilité, le très faible rendement et le nombre important des sous-produits de réaction ont fait que cette synthèse n'a pas été améliorée et retenue par la suite. Le spectre RMN ^1H du produit isolé (mélange de monomère et de chlorométhylstyrène) est présenté en annexe. Le rendement rapporté dans la littérature est de 64 %, à ce stade nous n'avons pas d'explication à cette différence.

4.3. Synthèse du méthacrylate de DOPO-hydroxyéthyle (DOPO-HEMA)

Un premier monomère méthacrylique dérivé du DOPO, le DOPO-HEMA (**Figure 115**), a été synthétisé en deux étapes (**Figure 116**). C'est une synthèse inédite qui exploite la réactivité du DOPO avec un alcool dans les conditions de la réaction d'Atherton-Todd³⁹⁴. La structure du groupement phosphoré est légèrement différente par la présence d'une seconde liaison P-O, ce qui correspond à un degré d'oxydation plus élevé que dans le DOPO. Il s'agit d'un phosphonate et non d'un phosphinate.

Dans un premier temps le milieu réactionnel (DOPO solubilisé dans du tétrachlorure de carbone), sous atmosphère d'azote, est refroidi à 5 °C par un bain de glace puis la triéthylamine est lentement ajoutée. Une première substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de chlore se produit. Puis le méthacrylate d'hydroxyéthyle (HEMA) va remplacer par substitution nucléophile le groupement chlore partant.

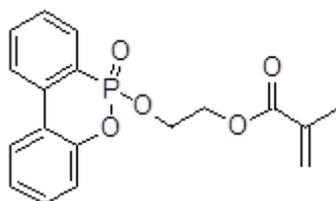


Figure 115. Le méthacrylate de O-DOPO-hydroxyéthyle (noté DOPO-HEMA)

Une étape de purification est ensuite nécessaire pour éliminer les réactifs résiduels et différents sous-produits. Plusieurs lavages sont effectués, suivi d'un séchage du solide. Enfin le produit sec récupéré est purifié par colonne chromatographique sur silice.

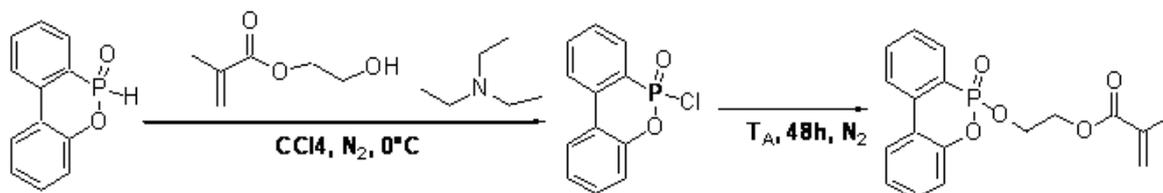


Figure 116. Réaction d'Atherton-Todd pour la synthèse du DOPO-HEMA

Cependant lors des premières synthèses, il restait environ 30 % molaire d'hydroxyéthyle méthacrylate dans le produit final, et ce, même après la purification par colonne chromatographique.

Analyse et purification du DOPO-HEMA par HPLC

Malgré l'élimination d'une partie importante de HEMA résiduel, les spectres RMN ¹H montrent que le ratio des groupes DOPO et méthacrylique est supérieur à 1. Différents lavages (par exemple avec un mélange toluène/éther de pétrole) s'étant révélés infructueux, des essais en HPLC ont été menés. Deux composés très difficiles à séparer sont observés (**Figure 117**). Ces fractions, relevées respectivement entre les points 1) et 2) puis 3) et 4), ont été analysées par la suite en RMN ¹H, la seconde fraction correspond au DOPO-HEMA.

Ces deux composés, très proches, n'avaient pas été séparés par la colonne chromatographique après la synthèse. Cela explique la surreprésentation des signaux aromatiques

par rapport à ceux des doubles liaisons en RMN¹H lors des différents essais de synthèse du DOPO-HEMA. Un gradient d'éluant cyclohexane/acétate d'éthyle a été utilisé avec la colonne de silice.

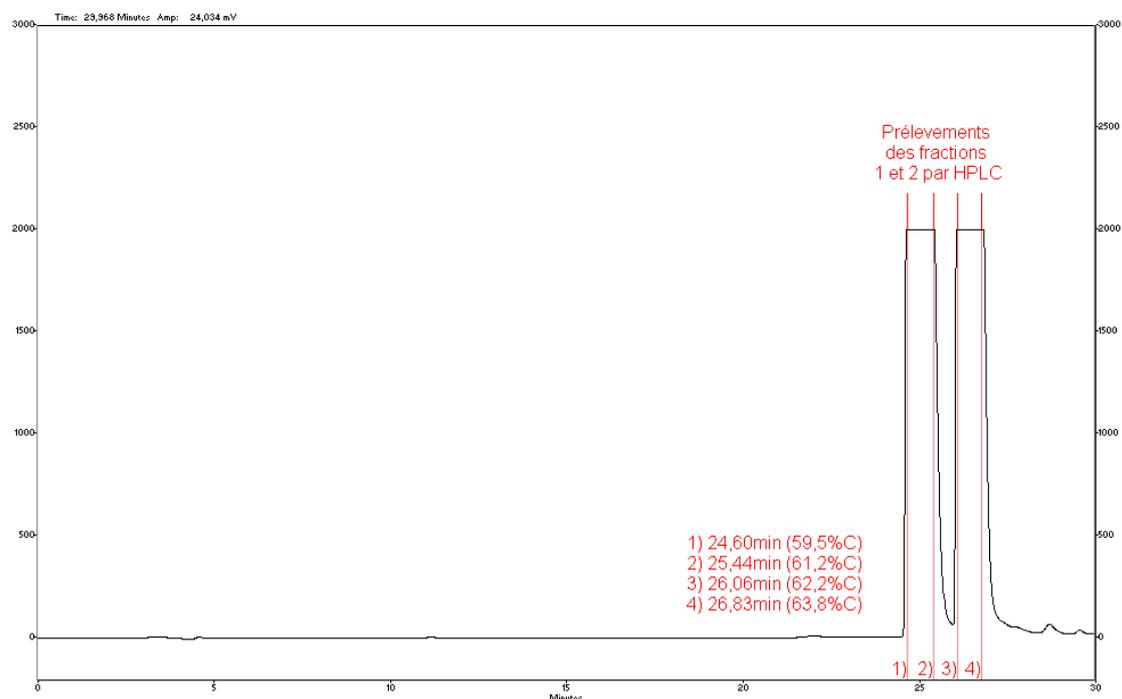


Figure 117. Chromatogramme de séparation des deux composés issus de la synthèse du DOPO-HEMA. Un gradient de cyclohexane et d'acétate d'éthyle est utilisé comme éluant.

La HPLC a permis de séparer deux fractions différentes présentes dans le DOPO-HEMA purifié (Figure 117). D'après les analyses RMN ¹H des deux fractions récupérées, la fraction 2 (qui a été prélevée en second) correspond au DOPO-HEMA, tandis que la fraction 1 (la première prélevée) correspond à une autre molécule contenant également le motif phosphoré issu du DOPO mais sans liaison double (Figure 118).

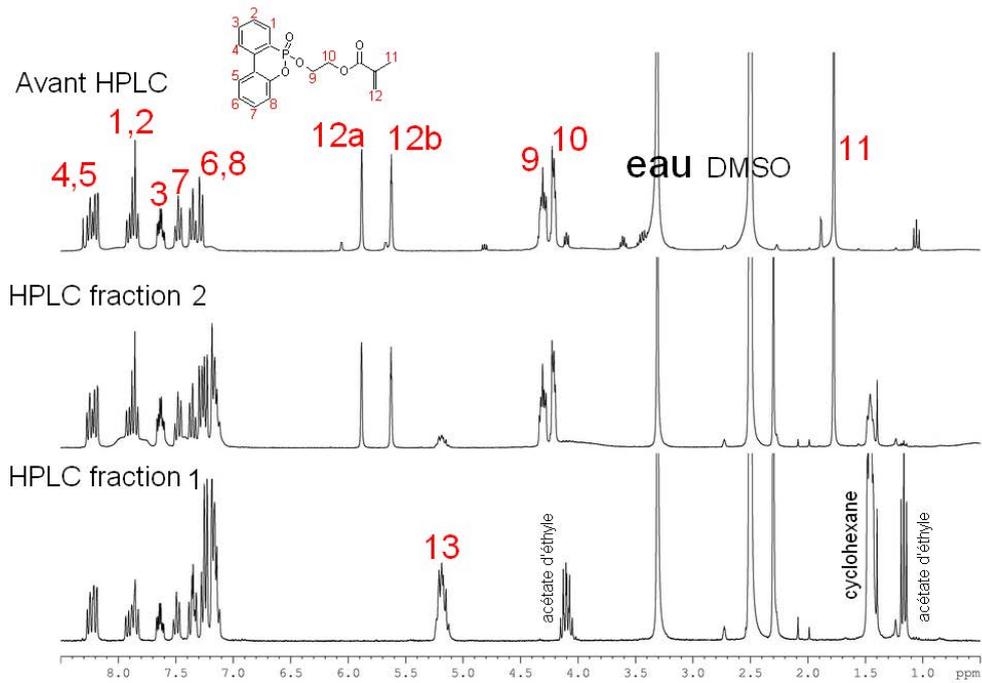


Figure 118. Superposition des spectres RMN ^1H du brut de la synthèse du DOPO-HEMA et des deux fractions séparées et prélevées par HPLC de ce même brut de réaction

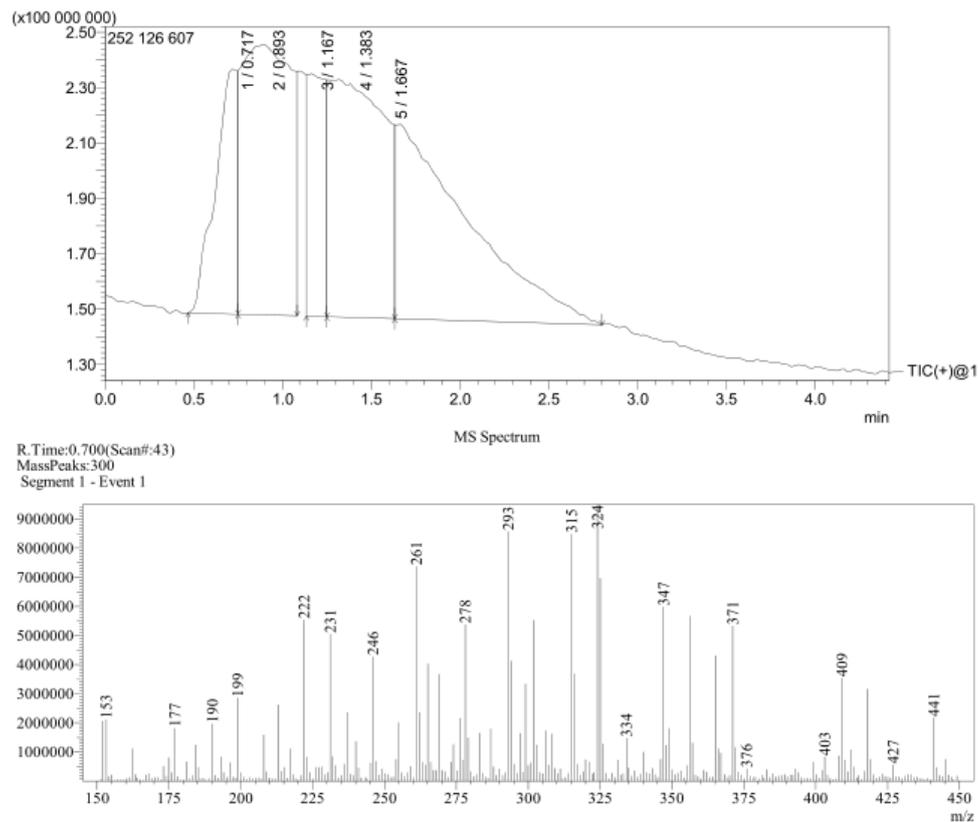


Figure 119. Spectre de masse de la fraction 1 prélevée en HPLC

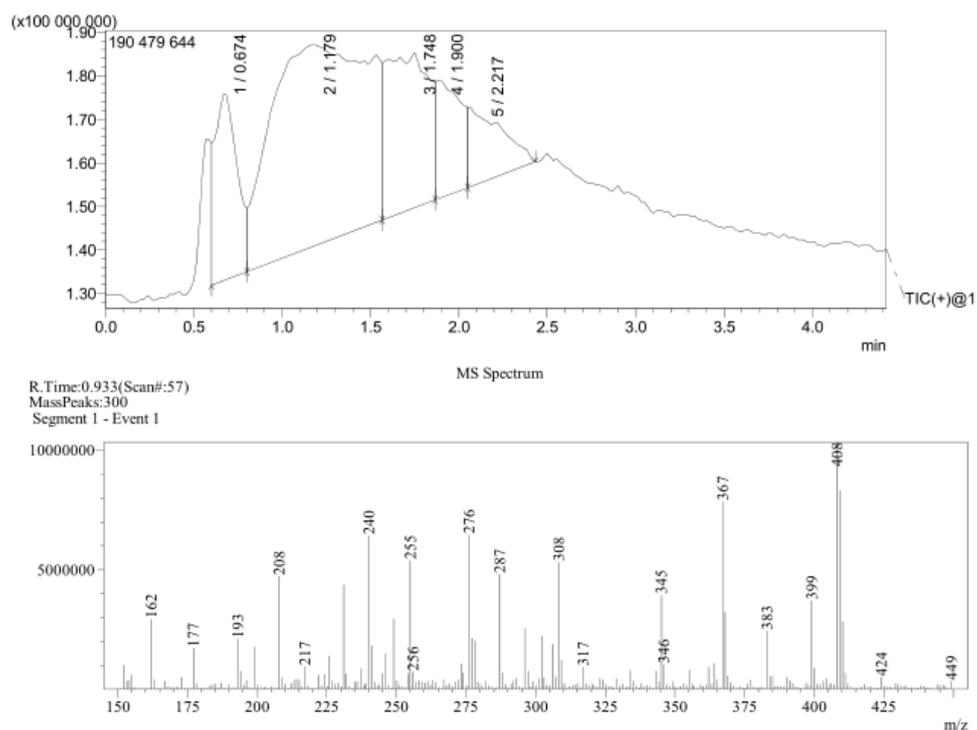


Figure 120. Spectre de masse de la fraction 2 prélevée en HPLC

m/z	ions			Fraction
	DOPO	DOPO-oxyéthanol	DOPO-HEMA	
153		fragment		1
208				2
217	(M+H) ⁺			1 et 2
249	(M+CH ₃ OH+H) ⁺			2
255	(M+K) ⁺			1 et 2
261				1
276		(M+H) ⁺ (277)		2
278		(M+H) ⁺ (277)		1
294		(M+NH ₄) ⁺		1
302				1
308		(M+CH ₃ OH+H) ⁺ (309)		2
315		(M+K) ⁺		1
324				1
345			(M+H) ⁺	2
347				1
367			(M+Na) ⁺	2
356		(M+DMSO+H) ⁺ (355)		1
383			(M+K) ⁺	2
408			(M+ACN+Na) ⁺	2

ACN = acétonitrile

Tableau 40. Rapport m/z des différents adduits proposés en HPLC des fractions 1 et 2 du DOPO-HEMA

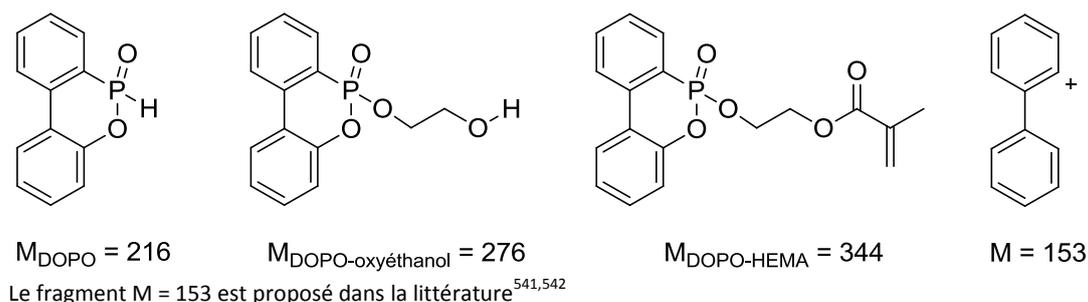


Figure 121. Principales structures chimiques ionisées proposées issues du DOPO-HEMA

Les deux fractions prélevées ont été analysées en spectrométrie de masse (**Figure 119 et 120**). Les masses molaires ou les rapports masse/charge (m/z) de différents composés (ou fragments) possibles dus à l'ionisation sont présentés **Figure 121**. Les structures chimiques ionisées sont proposés selon différentes combinaisons mentionnées dans la littérature⁵⁴³.

D'après le **Tableau 40**, dans lequel sont présentés les structures proposées, et les RMN ¹H correspondantes aux différentes fractions (**Figure 118**), la fraction 2 correspond au monomère attendu, le DOPO-HEMA (correspondance des déplacements chimiques et des rapports m/z des adduits possibles). La fraction 1 présente des signaux caractéristiques du DOPO et probablement une chaîne alkyle courte, sa structure pourrait être proche de celle du DOPO-oxyéthanol.

Il est donc possible de purifier le brut de la synthèse du DOPO-HEMA par HPLC (sur de très petites quantités).

Avec les très nombreux essais et modifications du protocole (extraction avec une phase aqueuse basique (solution de bicarbonate de sodium), de la stœchiométrie (augmentation et diminution de la quantité de HEMA), de la nature de la colonne : alumine grade I au lieu de silice notamment, le rendement global de la réaction est passé de 28 % à 67 % et dans le même temps, le HEMA résiduel est passé de 20 % à une disparition totale (après passage dans la colonne chromatographique). Le rendement global de la réaction pourra difficilement augmenter davantage, du fait de la proportion notable de produits secondaires (visibles en HPLC). Une huile translucide est finalement obtenue : le DOPO-HEMA. La masse molaire calculée de ce monomère est de $M = 344,29 \text{ g.mol}^{-1}$.

Analyses spectroscopiques

La **Figure 122** représente le spectre RMN ¹H du DOPO-HEMA purifié et solubilisé dans le DMSO- d_6 . Les pics caractéristiques de la partie « issue du DOPO » du monomère se situent entre 8,5 et 7 ppm (signaux d'hydrogènes situés sur les cycles aromatiques), les pics 2, 4-6 et 12 confirment la présence du groupement méthacrylate. Le monomère souhaité est bien obtenu et avec une pureté satisfaisante (telle qu'indiquée par le spectre RMN ¹H).

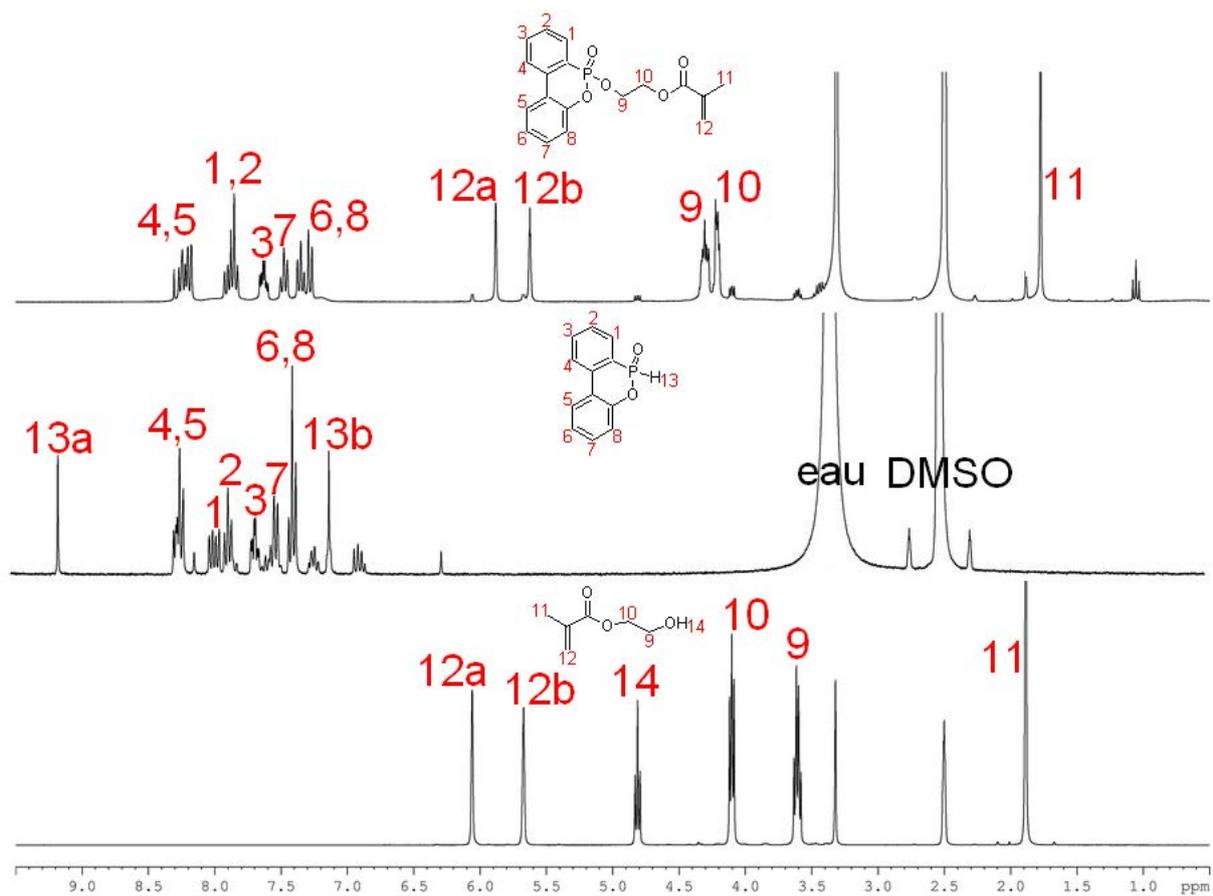


Figure 122. Spectre RMN ^1H du DOPO-HEMA dans le DMSO- d_6 comparé avec celui du DOPO au milieu et du HEMA (en bas)

4.4. Synthèse de l'acrylate de DOPO-pentyle (DOPO-AP)

Cette synthèse est inspirée d'un brevet qui constitue une des rares références rapportant la synthèse d'un monomère acrylique/méthacrylique fonctionnalisé par un groupement issu du DOPO⁴⁷⁰ (Figure 123). Deux réactions successives permettent dans un premier temps de faire réagir le DOPO avec un alcénol pour former un intermédiaire de réaction du type « DOPO-alcool » puis de faire réagir ce « DOPO-alcool » avec du chlorure d'acryloyle (Figure 124).

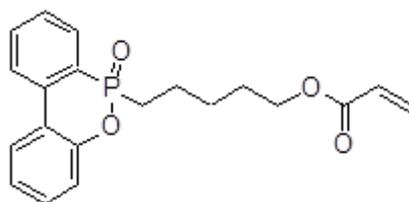


Figure 123. Formule de l'acrylate de DOPO-pentyle (noté DOPO-AP)

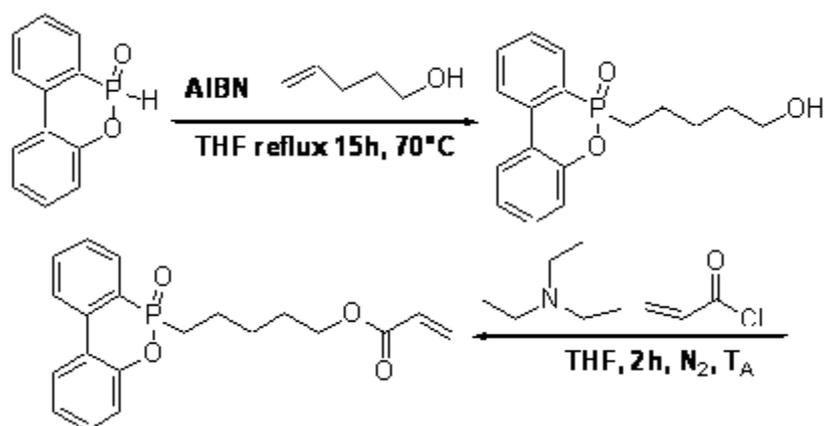


Figure 124. Schéma de synthèse du DOPO-AP

Une première réaction radicalaire permet d'activer un alcénol par un amorceur radicalaire, l'AIBN, à 70 °C, ce qui va conduire à la formation d'un « DOPO-alcool ». Une seconde réaction de substitution nucléophile entre le « DOPO-alcool » et le chlorure d'acryloyle conduit à former le monomère visé, noté DOPO-AP.

Le produit final obtenu est une huile orangée. La masse molaire calculée du monomère est $M_{\text{DOPO-AP}} = 356,4 \text{ g.mol}^{-1}$. Le rendement global de la réaction est de 87 % alors que le rendement rapporté dans la référence est proche de 100.

Analyses spectroscopiques

Le produit de la réaction a été caractérisé par RMN ^1H (en solution dans le DMSO- d_6) (Figure 125). Les déplacements chimiques 7, 8 et 9 sont caractéristiques et correspondent à la fonction acrylate, les protons 10 à 12 sont caractéristiques du groupe pentyle et les protons 1 à 6 sont les protons aromatiques du groupe DOPO.

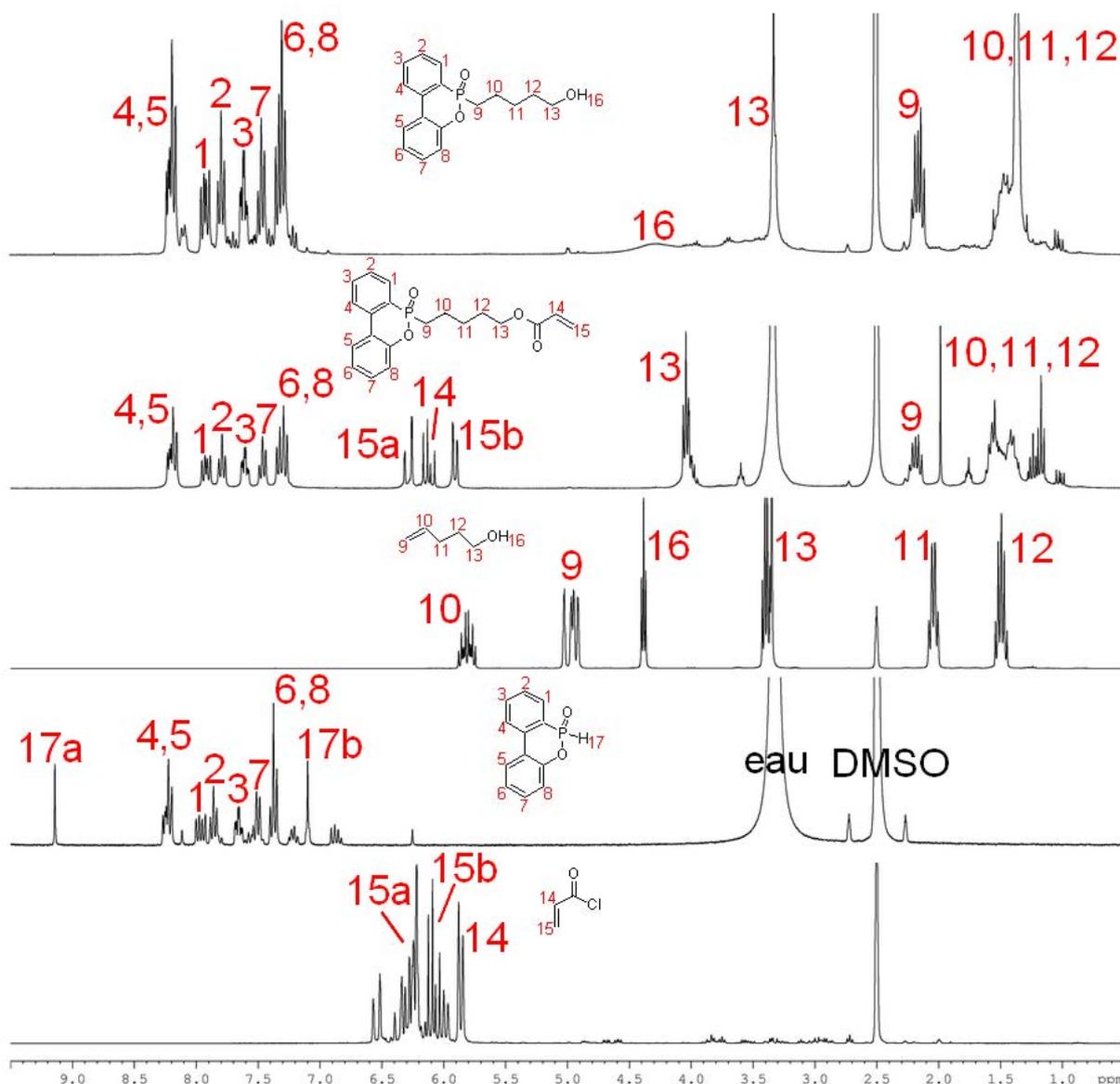


Figure 125. Spectre RMN ^1H du DOPO-AP dans le DMSO- d_6 comparé avec ceux du pentèn-1-ol (2°), du DOPO (3°) et celui du chlorure d'acryloyle (en bas)

Une comparaison des déplacements chimiques a été effectuée également avec l'intermédiaire réactionnel, le DOPO-pentanol. En RMN ^1H , les déplacements chimiques des protons alcools (pics 16) du DOPO-pentanol (4,0 ppm) et du pentèn-1-ol (4,3 ppm) ne se retrouvent pas sur le spectre du DOPO-AP récupéré, ce qui démontre l'efficacité des étapes de purification.

La méthode de synthèse employée ici permet d'envisager la possibilité de synthétiser d'autres monomères à propriété retardatrices de flamme. Nous avons ainsi préparé un méthacrylate de DOPO-pentyle à partir de cette voie de synthèse en modifiant un seul des réactifs (le chlorure de méthacryloyle a été utilisé à la place du chlorure d'acryloyle).

4.5. Synthèse du méthacrylate de DOPO-pentyle (DOPO-MAP)

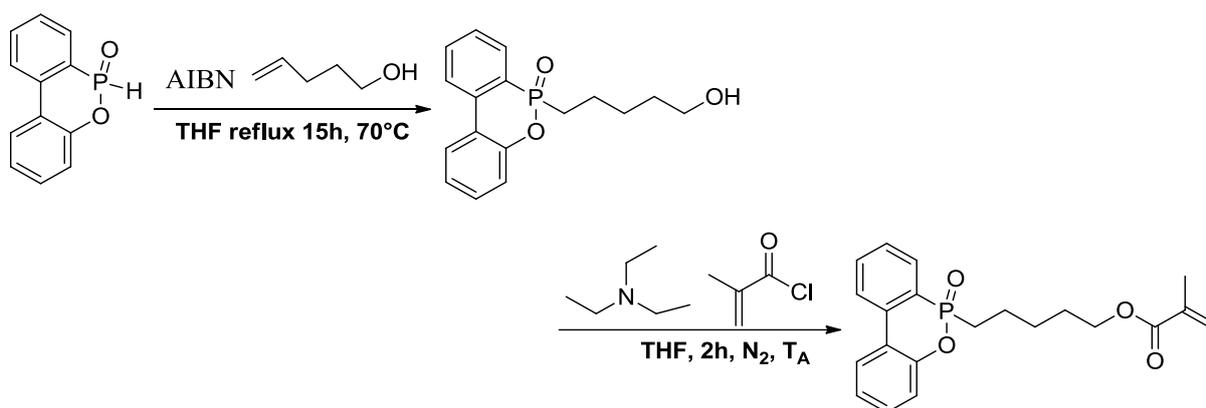


Figure 126. Synthèse du DOPO-MAP

La **Figure 126** présente la voie de synthèse du DOPO-MAP, quasi-identique à celle du DOPO-AP. Le chlorure de méthacryloyle remplace le chlorure d'acryloyle.

Une première étape active l'alcénol par une réaction radicalaire de l'AIBN dissocié à 70 °C, qui va alors s'additionner sur le DOPO et former un DOPO-alcool. Une seconde étape permet la substitution nucléophile du DOPO-alcool avec le chlorure de méthacryloyle pour former le monomère DOPO-MAP.

Une huile orange-brune est obtenue et le rendement est de 93 %. La masse molaire calculée du monomère est $M_{\text{DOPO-MAP}} = 370,4 \text{ g.mol}^{-1}$. Ces résultats sont très similaires à ceux de la synthèse précédente.

Analyses spectroscopiques

Les réactifs et produits de cette réaction ont été caractérisés par RMN ^1H (en solution dans le DMSO- d^6 , (**Figure 127**). Les pics 7, 8 et 11 correspondent à la fonction méthacrylate, les pics 9, 10 et 12 correspondent aux méthylènes du groupe pentyle et les pics résonnant entre 7 et 8,5 ppm sont caractéristiques du DOPO. Ces résultats confirment la pureté du produit et sont cohérents avec la structure chimique attendue.

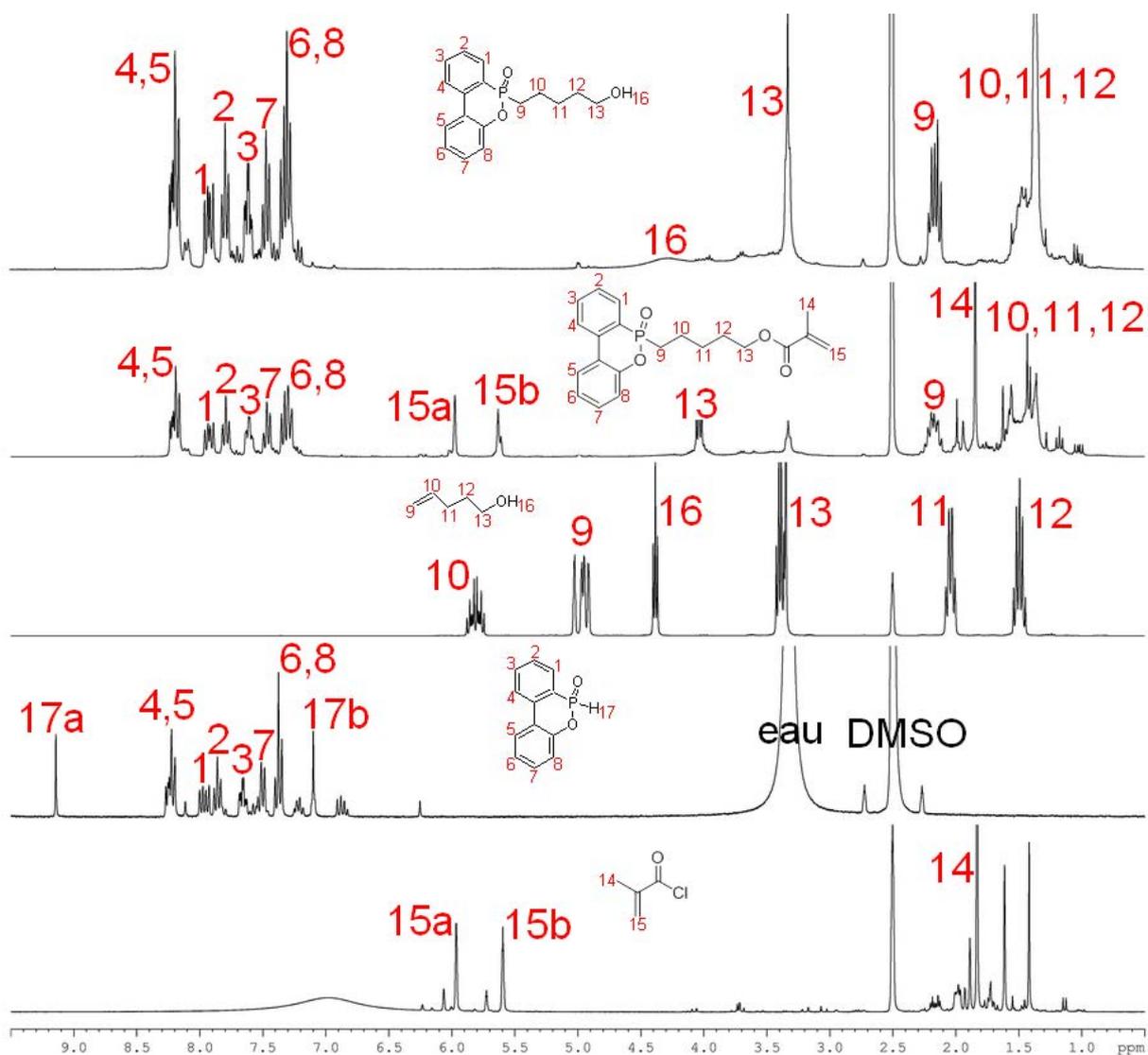


Figure 127. Spectre RMN ^1H du DOPO-MAP dans le DMSO- d_6 comparé avec ceux du pentèn-1-ol (2 $^\circ$), du DOPO (3 $^\circ$) et celui du chlorure de méthacryloyle (en bas)

4.6. Conclusion sur ces synthèses

Les rendements des synthèses des monomères de type styréniques sont globalement faibles (**Tableau 41**) Tous ces rendements ont été calculés par le rapport de la quantité de monomère finalement récupéré à la quantité de DOPO initialement introduit (dans tous les cas, le DOPO est le réactif limitant). La synthèse du DOPO-HEMA a un rendement moyen mais le produit a pu être purifié de façon satisfaisante. Les synthèses du DOPO-AP et du DOPO-MAP, fondées toutes les deux sur le même mode opératoire atteignent des rendements de l'ordre de 90 %.

Monomère	Rendement (%)	Commentaires
DOPO-AS	11	Purification par colonne difficile
DOPO-MS	5	Nécessiterait d'adapter le mode opératoire
DOPO-HEMA	41	Beaucoup de produits secondaires
DOPO-AP	87	-
DOPO-MAP	93	-

Tableau 41. Rendements de synthèse des monomères

A l'issue de ces synthèses quatre monomères comportant des groupements substituants obtenu à partir du DOPO ont été synthétisés, purifiés, et stockés en quantités suffisantes pour des essais de polymérisation. Le cinquième monomère synthétisé, le DOPO-MS, ne sera pas étudié plus avant dans ce travail. Le DOPO-AS est un monomère styrénique contenant une liaison P–N. Le DOPO-HEMA est un monomère méthacrylique contenant des liaisons P–O–C, le DOPO-AP est un monomère acrylique et le DOPO-MAP, un monomère méthacrylique avec des structures similaires et comportant une liaison P–C. Ces quatre monomères permettront d'examiner l'influence de plusieurs caractéristiques structurales sur la synthèse et la dégradation thermique d'homopolymères et de copolymères statistiques : la nature de la chaîne principale, la nature de la liaison avec l'atome de phosphore. Une autre série de monomères méthacryliques a été préparée dans lesquels le groupement issu du DOPO est relié à la fonction polymérisable par une chaîne hydrocarbonée aliphatique dont le nombre d'atomes de carbone a été varié.

5. Synthèse de monomères méthacryliques avec des bras espaceurs de longueur variable

Cette partie décrit les stratégies de synthèse de monomères notés DOPO-MXP, où X est le nombre de motifs méthylènes ($-\text{CH}_2$), de la chaîne hydrocarbonée aliphatique assurant la liaison entre le motif DOPO et la fonction polymérisable méthacrylique.

Certains auteurs ont synthétisé des monomères contenant du phosphore en faisant varier la longueur des bras espaceurs afin d'améliorer la capacité d'adhésion des copolymères concernés ⁵⁴⁴Erreur ! Signet non défini. Il est peu commun que ce paramètre structural soit étudié en lien avec la résistance au feu mais des observations expérimentales laissent penser que la longueur du bras espaceur peut avoir un impact sur la résistance au feu du matériau. En effet, il a été montré que l'indice limite d'oxygène atteint un maximum lorsque l'on fait varier la longueur du bras espaceur. Les auteurs ont interprété ce résultat comme traduisant un compromis entre la possibilité de former une croûte carbonée lors de la combustion, et l'ajout de groupements combustibles résultant de la présence de longues chaînes hydrocarbonées aliphatiques¹⁴⁶.

La voie de synthèse des monomères DOPO-MXP avec X compris entre 3 et 11, est similaire à celle du DOPO-MAP présenté dans la partie précédente : la liaison P–H du DOPO réagit à 70°C avec un alcénol activé par l'AIBN, la longueur de l'alcénol étant choisie selon la valeur souhaitée pour X. Une réaction d'élimination se produit, au cours de laquelle les réactifs résiduels sont éliminés par distillation sous vide en chauffant à une température de plus en plus élevée lorsque la longueur de la chaîne alkyle du bras espaceur augmente (100°C pour les chaînes les plus courtes et jusqu'à 150°C dans le cas du DOPO-M11P). Puis, la fonction alcool de l'intermédiaire « DOPO-alcool » formé va attaquer le chlorure de méthacryloyle en présence d'une amine tertiaire (triéthylamine), créant ainsi la liaison avec le groupement polymérisable. S'ensuit une dernière étape de purification où l'on va neutraliser le milieu et extraire les composés organosolubles qui seront enfin séparés.

La synthèse des DOPO-MXP, pour X égal à 1 et 2 est différente, les modes opératoires sont présentés en partie expérimentale (chapitre 2). L'état physique des monomères recueillis après purification va d'un solide pâteux à une huile visqueuse voire très visqueuse et leurs couleurs sont jaune-orange (voir en annexes).

5.1. Synthèse du méthacrylate de DOPO-méthyle (noté DOPO-M1P)

La synthèse DOPO-AA (ou 6-(hydroxyméthyl)-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinine 6-oxyle), a été récemment décrit dans la littérature⁴⁶⁹. Ce monomère acrylique possède un seul groupe méthylène séparant la fonction acrylate et le groupement phosphoré issu du DOPO. Cette synthèse a été adaptée de façon à préparer un monomère de type méthacrylate porteur du même groupement, qui sera noté DOPO-M1P (**Figure 128**).

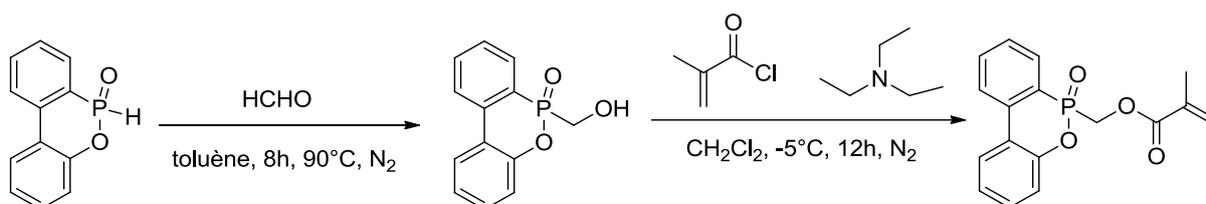


Figure 128. Synthèse du DOPO-M1P

Dans une première étape, le paraformaldéhyde (polymère qui se forme rapidement lorsque le formaldéhyde est à température ambiante) chauffé à 90 °C va dépolymériser en solution. Le formaldéhyde va alors s'ajouter sur le DOPO et former l'intermédiaire réactionnel « DOPO-méthanol »²⁵⁷ (98 % de rendement selon la littérature). Une seconde étape permet la substitution nucléophile entre le « DOPO-méthanol » et le chlorure de méthacryloyle, ce qui conduit à la formation du DOPO-M1P.

Une huile translucide jaunâtre est obtenue et le rendement est de 21 % (alors qu'une valeur de 81 % est rapportée). Nous n'avons pas eu la possibilité de pousser plus avant l'étude de cette réaction afin d'améliorer le rendement. La masse molaire calculée du monomère est $M_{\text{DOPO-M1P}} = 314,27 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

5.2. Synthèse du méthacrylate de DOPO-éthyle (noté DOPO-M2P)

Le DOPO-M2P a été synthétisé en suivant un protocole proche de celui du DOPO-MS et en remplaçant le réactif chlorostyrène par le méthacrylate de 2-chloroéthyle (**Figure 129**).

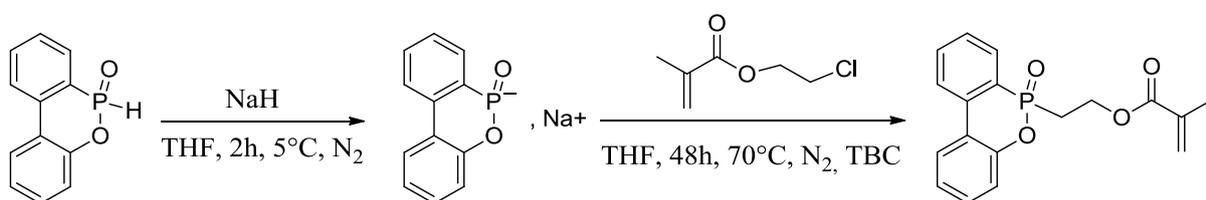


Figure 129. Synthèse du DOPO-M2P

De l'hydruure de sodium va dans un premier temps réagir avec le DOPO à 5 °C et former une espèce intermédiaire réactive anionique DOPO^- avec production de dihydrogène. Dans un second temps, il y a une substitution nucléophile entre le méthacrylate de 2-chloroéthyle et le DOPO^- , ce qui conduit à la formation du DOPO-M2P ainsi que de sel (NaCl) qu'il faut éliminer par la suite.

Une huile jaunâtre est obtenue et le rendement est de 15 %. L'amélioration du rendement de cette synthèse n'a pas été étudiée davantage faute de temps. La masse molaire calculée du monomère est $M_{\text{DOPO-M2P}} = 328,30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

5.3. Synthèse du méthacrylate de DOPO-propyle (noté DOPO-M3P)

La synthèse du DOPO-M3P est donc très proche de celle du DOPO-MAP. Le DOPO-M3P (DOPO-propan-méthacrylate) est l'homologue du DOPO-MAP ayant un bras espaceur constitué de 3 groupes méthylènes $-\text{CH}_2$. Pour cette synthèse le réactif 2-propèn-1-ol (ou alcool allylique) a été utilisé (**Figure 130**). La masse molaire calculée du monomère est $M = 342,33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

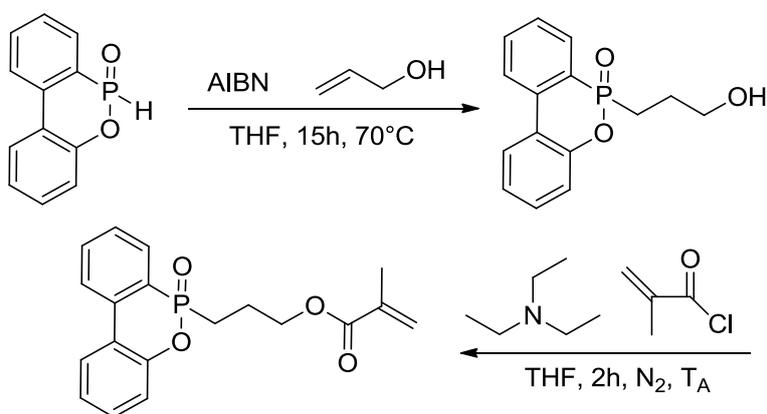


Figure 130. Voie de synthèse du DOPO-M3P

Analyses spectroscopiques

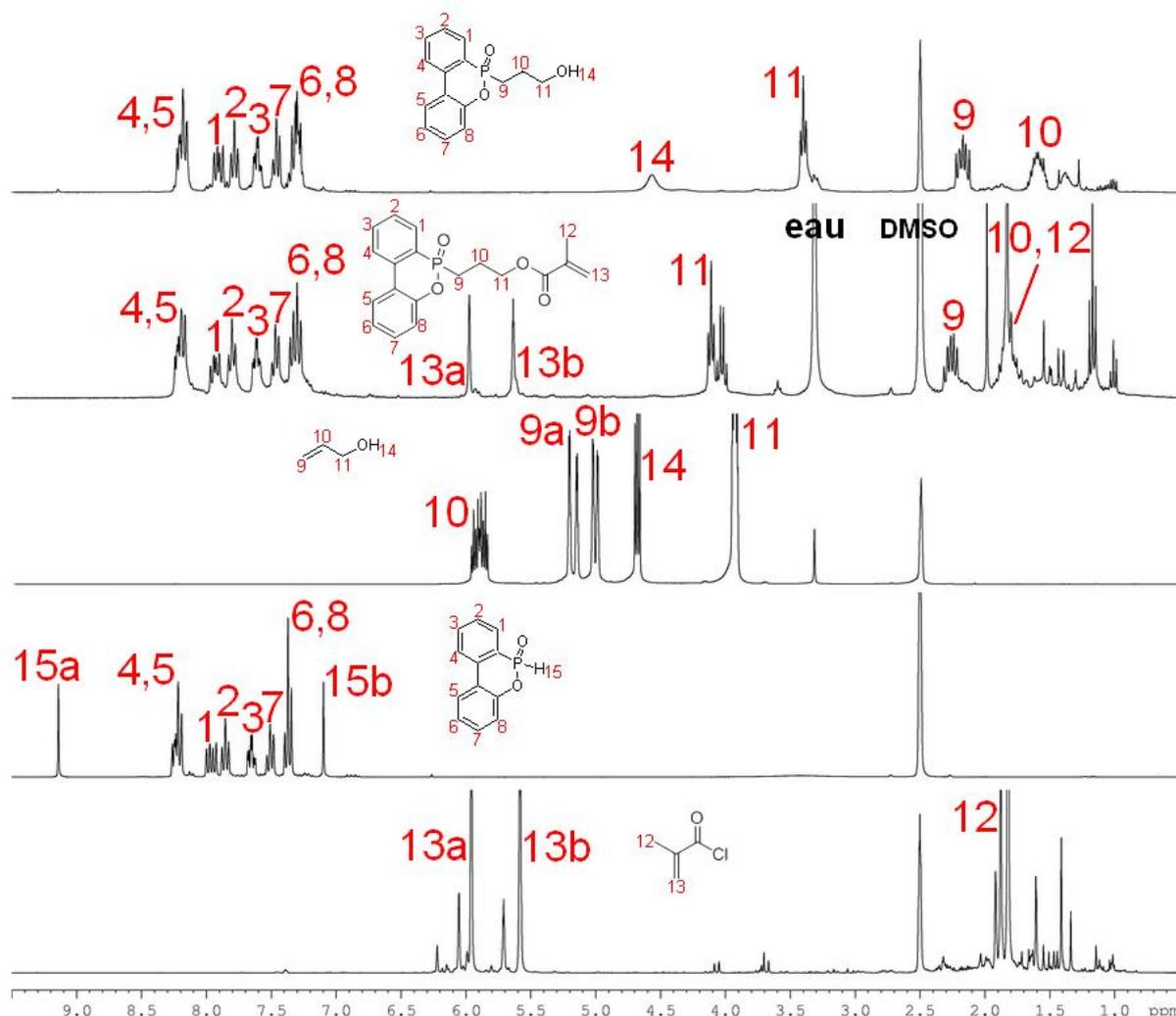


Figure 131. Spectre RMN ^1H du DOPO-M3P dans le DMSO- d_6 (comparé avec ceux du DOPO-propanol (en haut), du DOPO (3°) et celui du chlorure de méthacryloyle en bas)

Les réactifs et les produits de cette réaction ont été caractérisés par RMN ^1H (Figure 131). Les pics 7, 8 et 11 correspondant à la fonction méthacrylate, les pics 9, 10 et 11 qui correspondent aux hydrogènes du groupe propyle se retrouvent et dans l'intermédiaire « DOPO-propyle » et dans le produit final. Les signaux numérotés de 1 à 8 sont caractéristiques du DOPO. Les résultats confirment la pureté du produit et sa structure chimique.

5.4. Synthèse du méthacrylate de DOPO-butyle (noté DOPO-M4P)

Le DOPO-M4P (DOPO-butan-méthacrylate) est l'homologue du DOPO-MAP ayant un bras espaceur constitué de 4 groupes méthylène $-\text{CH}_2-$. Lors de cette synthèse le réactif 3-buten-1-ol (ou allylcarbinol) a été utilisé (Figure 132). La masse molaire calculée du monomère est de $M = 356,35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

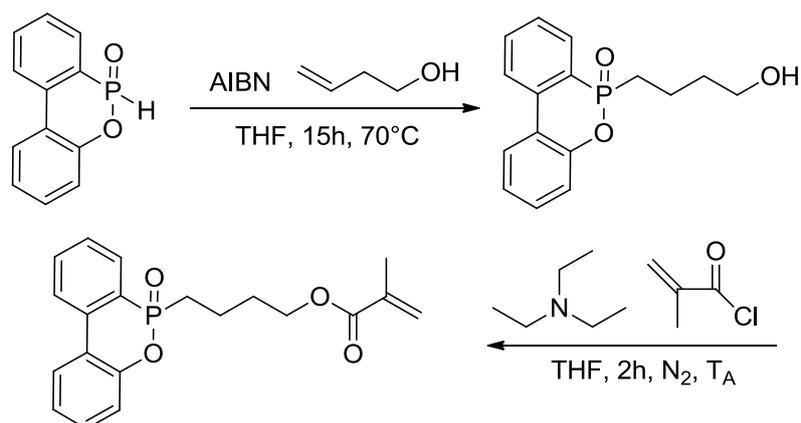


Figure 132. Voie de synthèse du DOPO-M4P

Analyses spectroscopiques

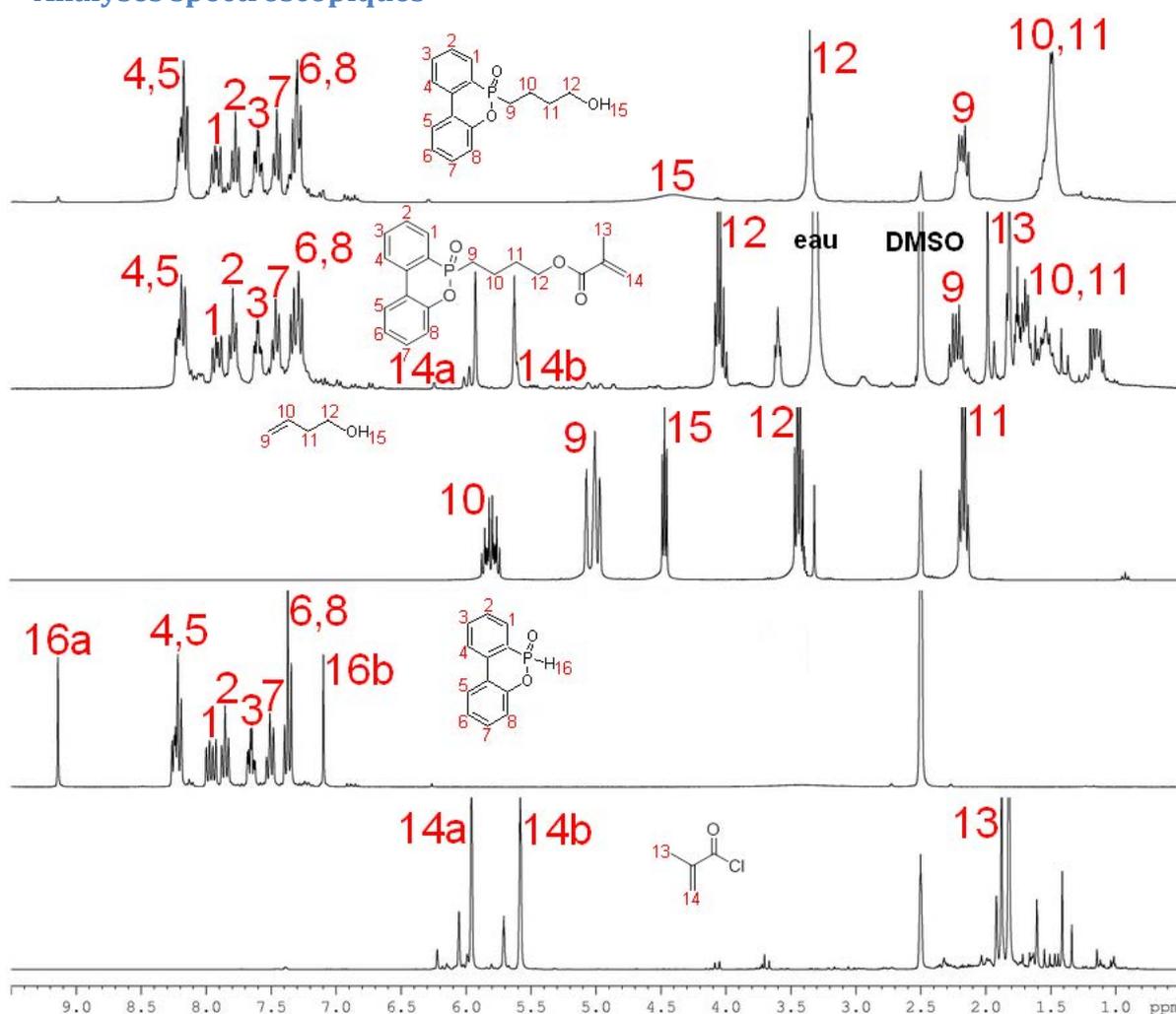


Figure 133. Spectre RMN ^1H du DOPO-M4P dans le DMSO- d_6 comparé avec ceux du DOPO-butanol (en haut), du DOPO (3^e) et celui du chlorure de méthacryloyle (en bas)

Les réactifs et les produits de cette réaction ont été caractérisés par RMN ^1H (Figure 133). Les pics 13, 14a et 14b, qui se retrouvent dans les signaux du chlorure de méthacryloyle et dans le produit final correspondant à la fonction méthacrylate. Les pics 9 à 12 qui correspondent aux hydrogènes du groupe espaceur (butyle) sont visibles dans les signaux de l'intermédiaire « DOPO-

butyle » et dans le monomère. Les pics numérotés de 1 à 8 sont caractéristiques du DOPO. Ces résultats confirment la pureté du produit et sa structure chimique.

5.5. Synthèse du méthacrylate de DOPO-hexyle (noté DOPO-M6P)

Le DOPO-M6P (DOPO-hexan-méthacrylate) est l'homologue du DOPO-MAP ayant un bras espaceur de 6 groupes méthylène $-CH_2-$. Pour cette synthèse le réactif 5-hexen-1-ol a été utilisé (**Figure 134**). La masse molaire calculée du monomère est $M = 384,41 \text{ g.mol}^{-1}$.

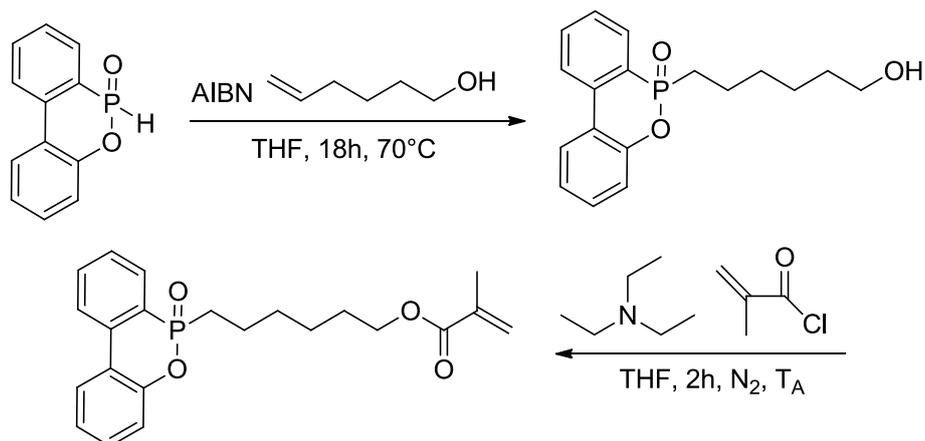


Figure 134. Voie de synthèse du DOPO-M6P

Les spectres RMN ^1H des réactifs et des produits sont analogues (**Figure 135**) aux autres monomères décrits plus haut. Les signaux numérotés 15, 16a et 164b, se retrouvent dans les signaux du chlorure de méthacryloyle et dans le produit final. Ils correspondent à la fonction méthacrylate. Les pics numérotés de 9 à 14 correspondent aux hydrogènes du groupe espaceur (hexyle) sont visibles dans les signaux de l'intermédiaire « DOPO-hexyle » et dans le monomère. Enfin les pics numérotés de 1 à 8 sont caractéristiques du DOPO. Les résultats confirment la pureté du produit et sa structure chimique.

Analyses spectroscopiques

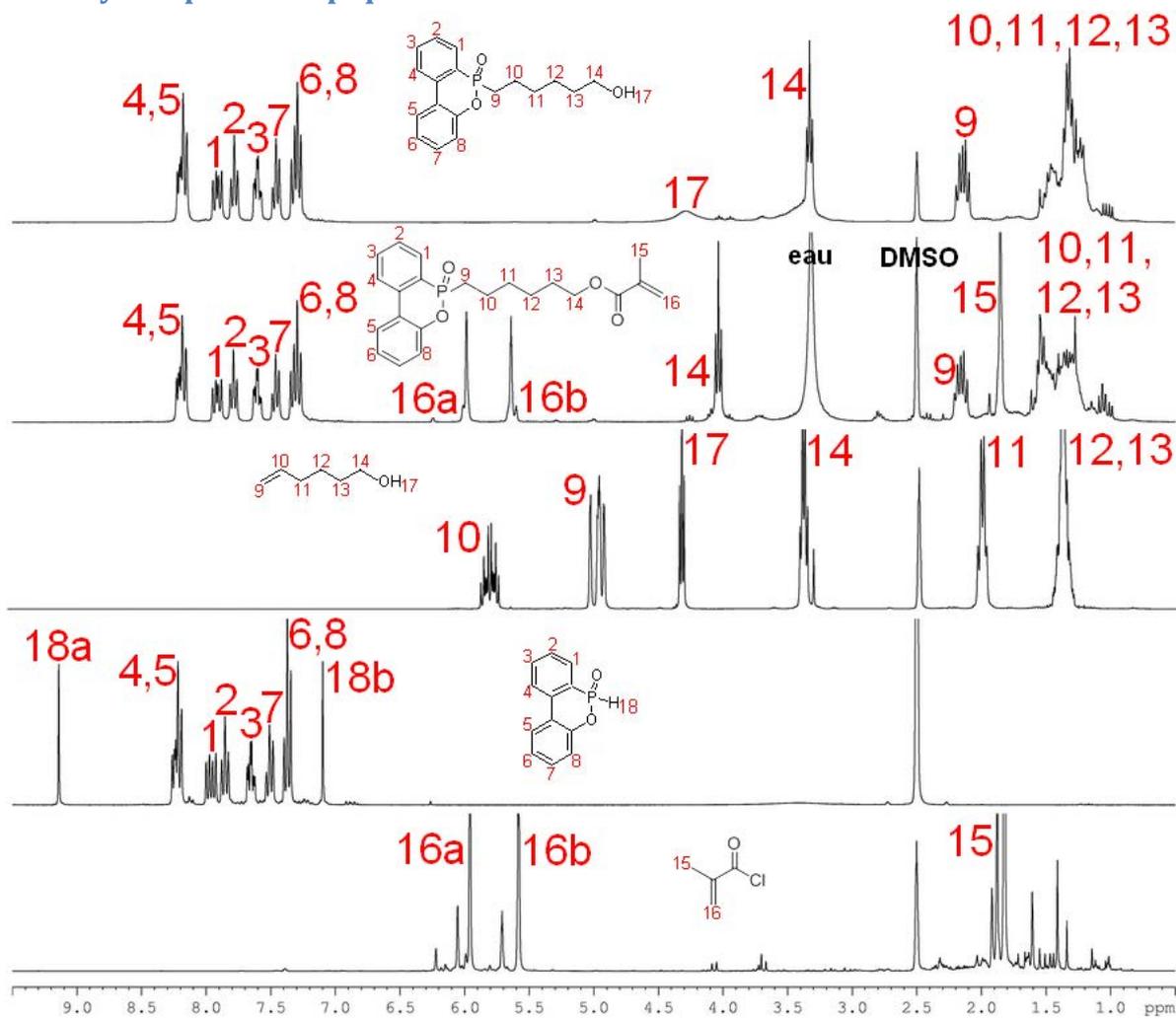


Figure 135. Spectre RMN ^1H du DOPO-M6P dans le DMSO- d_6 comparé avec ceux du DOPO-hexanol (en haut), du DOPO (3 $^{\circ}$) et celui du chlorure de méthacryloyle (en bas)

5.6. Synthèse du méthacrylate de DOPO-undécyle (noté DOPO-M11P)

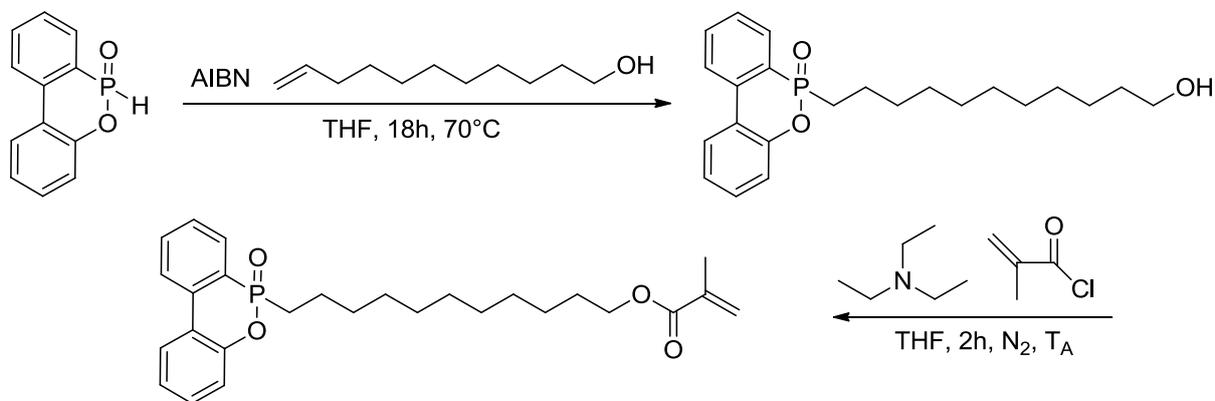


Figure 136. Voie de synthèse du DOPO-M11P

Le DOPO-M11P (DOPO-undécane-méthacrylate) est le dérivé homologue du DOPO-MAP ayant un bras espaceur constitué de 11 groupes méthylène $-\text{CH}_2$. Lors de cette synthèse, c'est le réactif

10-undécène-1-ol est utilisé (**Figure 136**). La masse molaire calculée du monomère est $M = 454,54 \text{ g.mol}^{-1}$.

Analyses spectroscopiques

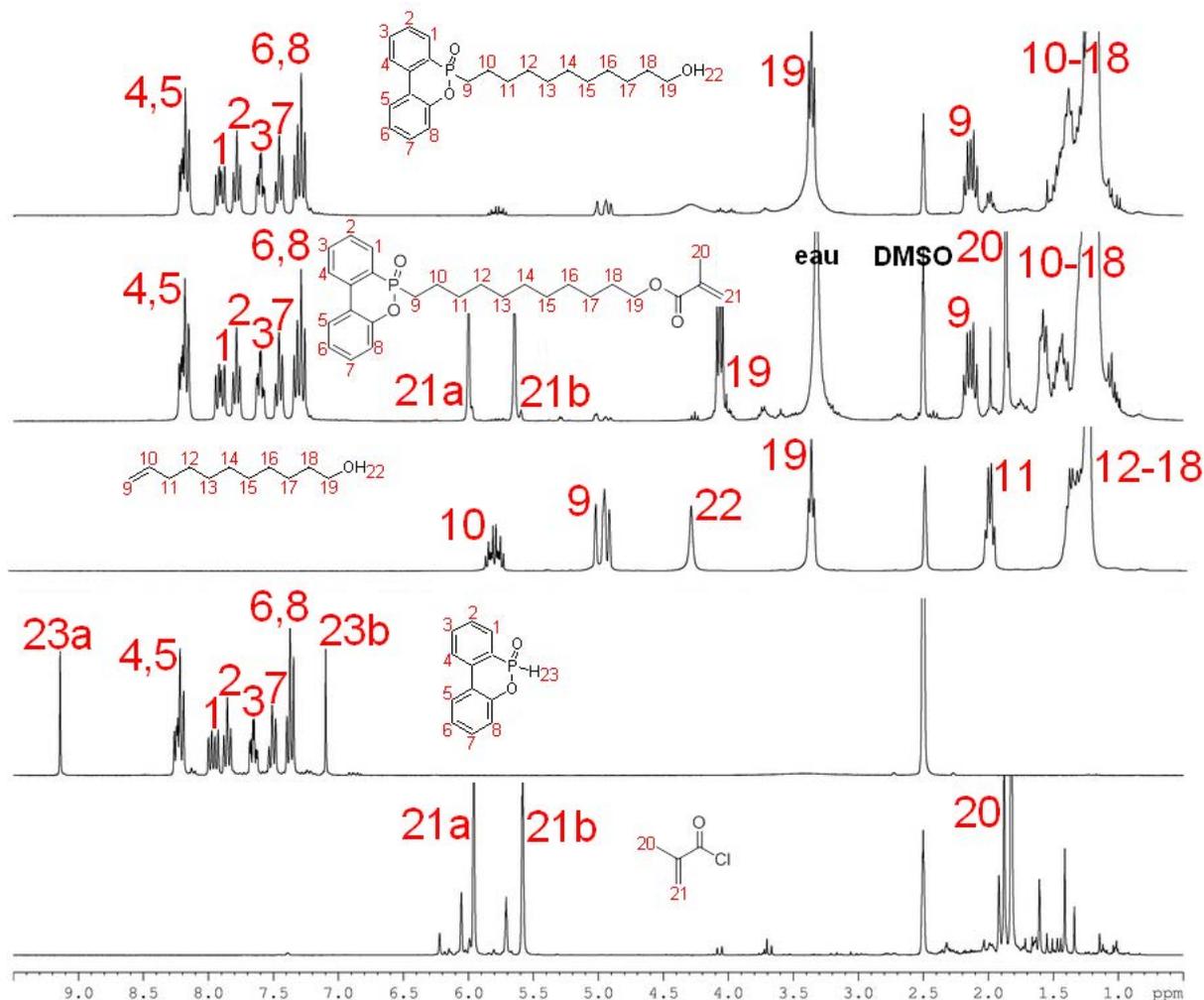


Figure 137. Spectre RMN ^1H du DOPO-M11P dans le DMSO- d_6 comparé avec ceux du DOPO-undecanol (en haut), du DOPO (3 e) et celui du chlorure de méthacryloyle (en bas)

Les réactifs et les produits de cette réaction ont été caractérisés par RMN ^1H (**Figure 137**). Les pics 13, 14a et 14b, qui se retrouvent dans les signaux du chlorure de méthacryloyle et dans le produit final correspondant à la fonction méthacrylate. Les pics 9 à 19 qui correspondent aux hydrogènes du groupe espaceur (undécyle) sont visibles dans les signaux de l'intermédiaire « DOPO-undécyle » et dans le monomère. Les pics numérotés de 1 à 8 sont caractéristiques du DOPO. Ces résultats confirment la pureté du produit et sa structure chimique.

Les synthèses des composés notés DOPO-MXP ont été optimisées et permettent la production de monomères méthacryliques à base de DOPO dont les bras espaceurs contiennent entre 3 et 11 groupes méthylènes. Les analyses RMN ^1H montrent l'absence des réactifs et de produits secondaires.

Les rendements des synthèses des monomères DOPO-MXP (**Tableau 42**), se situent entre 70 et 90 % à l'exception des DOPO-M1P et DOPO-M2P (respectivement 21 % et 15 %). Pour ces deux derniers monomères, les modes opératoires des synthèses sont très différents des autres et ils n'ont pas été optimisés.

Monomère	Rendement (%)
DOPO-M1P	21
DOPO-M2P	15
DOPO-M3P	73
DOPO-M4P	81
DOPO-MAP	93
DOPO-M6P	86
DOPO-M11P	74

Tableau 42. Rendements des synthèses des monomères DOPO-MXP (définis comme le rapport de la quantité de monomère récupérée à la quantité de DOPO introduite)

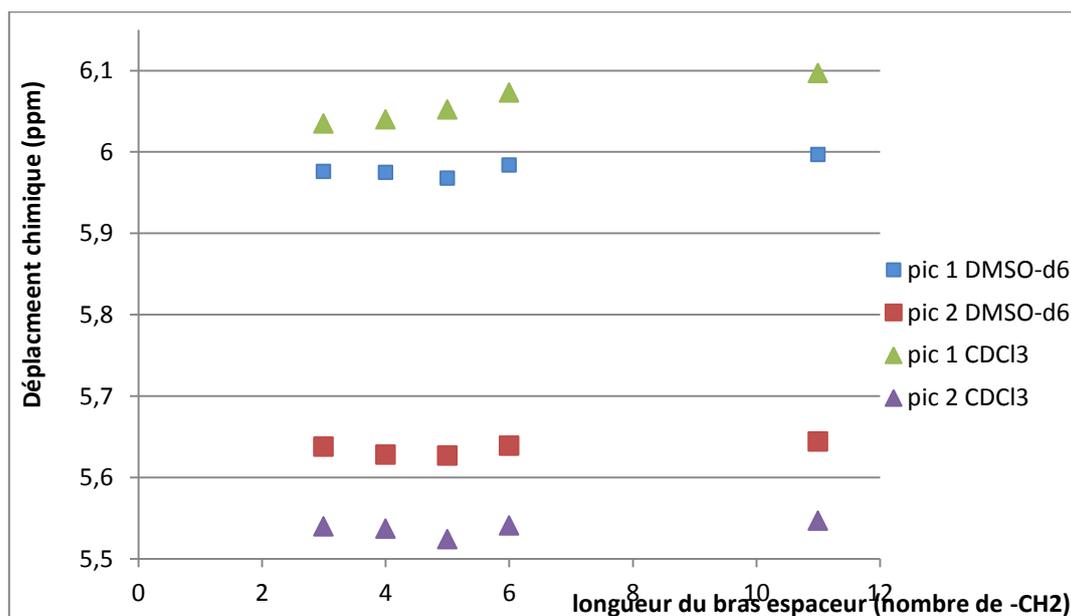


Figure 138. Variation des déplacements chimiques en RMN ¹H des signaux de la double liaison des monomères selon la longueur du bras espaceur des monomères DOPO-MXP

La **Figure 138** présente l'évolution des déplacements chimiques en RMN ¹H des signaux des protons liés aux atomes de carbone de la double liaison des monomères avec la longueur du bras espaceur. Globalement la tendance observée est une faible diminution des déplacements jusqu'à une longueur de 5 méthylènes, puis une augmentation, seul le premier pic, dans le chloroforme deutéré voit son déplacement augmenter continuellement avec le nombre de groupes -CH₂ du bras espaceur.

6. Analyse des monomères par RMN ¹³C

Les monomères ont été analysés par RMN du carbone. Les différents signaux des monomères DOPO-MXP sont répertoriés dans le **Tableau 43** et illustrés dans la **Figure 139**. Les résultats obtenus sont cohérents avec les structures chimiques attendues pour les monomères et confirment les caractérisations structurales précédentes.

	Carbone ester (pair) 	Carbone aromatique 	Carbone quaternaire (pair) 	Carbone non-aromatique (pair) 	Carbone aromatique (pair) 	Carbone aromatique (impair) 	Carbone (pair) 	solvant DMSO	Carbone secondaire (pair) 	Carbone primaire (impair) 
DOPO-HEMA	non-visible	148	135	125	121 - 136	120 - 135	61,1 et 62,9	38 - 40	-	17
DOPO-AP	non-visible	148	135 (-CH=)	125	121 - 136	120 - 135	61,1 et 62,9	38 - 40	21,1 - 24,3	-
DOPO-M3P	166,3	148,4	135,6	125,8	121,8 - 133,4	120,0 - 135,7	63,8	38,7 - 40,3	21,1 - 24,3	17,9
DOPO-M4P	170,3	148,5	135,8	125,7	121,7 - 133,4	120,0 - 133,2	67,0	38,7 - 40,4	18,0 - 29,9	14,0
DOPO-MAP	166,5	148,5	135,9	125,5	121,7 - 135,9	120,0 - 130,7	64,0	38,6 - 40,3	18,0 - 27,7	17,8
DOPO-M6P	166,5	148,6	135,9	125,5	121,8 - 136,7	120,0 - 133,2	64,1	38,7 - 40,3	21,3 - 29,3	17,9
DOPO-M11P	non-visible	148,6	135,9	125,5	124,1 - 136,0	121,8 - 134,4	63,6	38,7 - 40,3	21,4 - 31,8	17,8

Tableau 43. Déplacements chimiques en RMN ¹³C dans les monomères DOPO-MXP (en ppm)

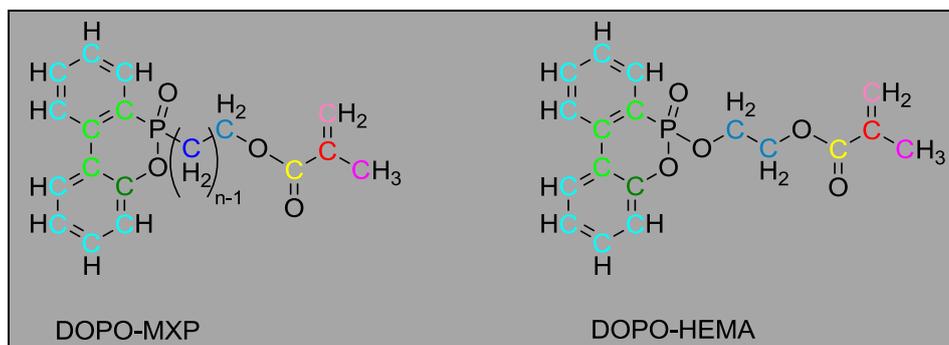


Figure 139. Structure des DOPO-MXP et du DOPO-HEMA avec les carbones colorés selon leurs déplacements chimiques en RMN ¹³C reportés dans le Tableau 43

7. Analyse des monomères par RMN ³¹P

Les monomères contenant du DOPO possèdent un seul atome de phosphore par molécule, il est attendu que les spectres présentent un unique pic dont le déplacement chimique varie sensiblement selon la structure des monomères. En effet, malgré la similarité des environnements chimiques du phosphore dans certains des monomères (les DOPO-MXP), la plage des déplacements chimiques en RMN ³¹P étant très large (environ 800 ppm) des différences de déplacements chimiques sont possibles.

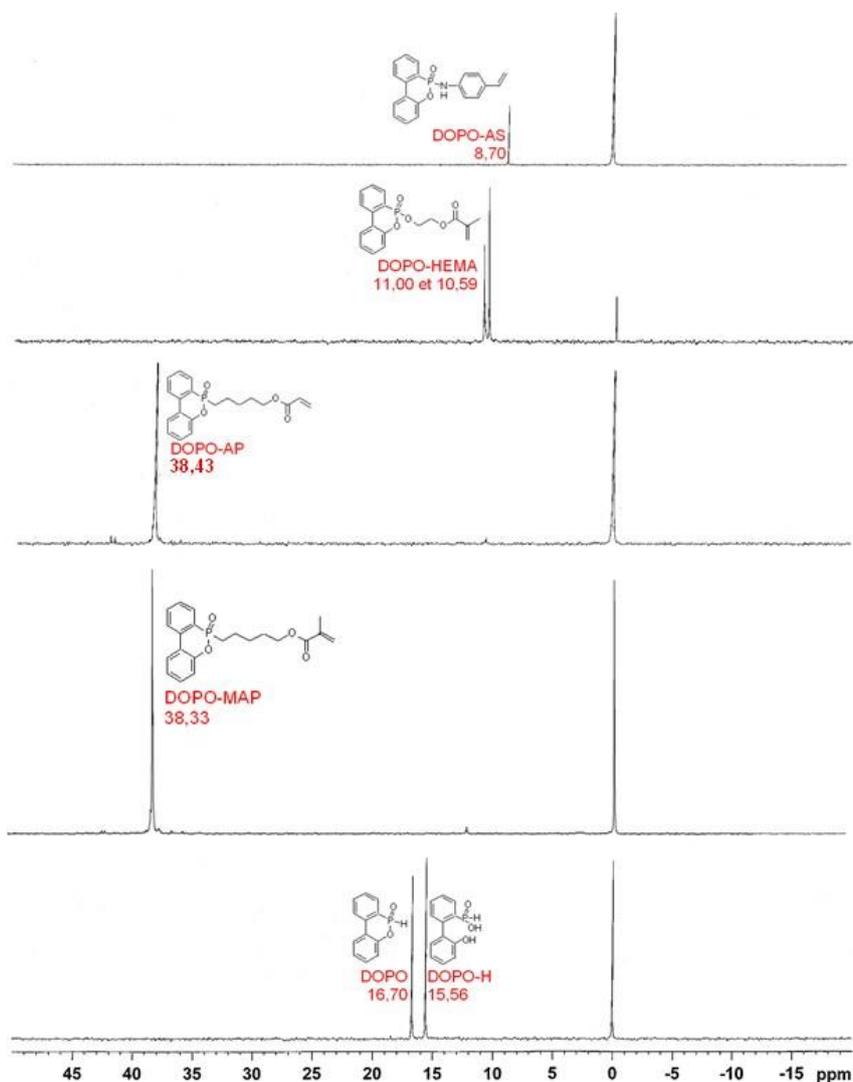


Figure 140. Spectres RMN ^{31}P des monomères, de haut en bas : DOPO-AS, DOPO-HEMA, DOPOAP, DOPO-MAP et du DOPO dans le DMSO- d_6 (référence triéthylphosphate)

Dans les spectres RMN ^{31}P des différents monomères (avec pour solvant du DMSO- d_6 , référence triéthylphosphate) (**Figure 140**), on observe un unique pic pour chaque monomère à l'exception du DOPO-HEMA (11,00 et 10,59 ppm), probablement dû au produit secondaire qui lui est lié. Les pics des monomères DOPO-AP et DOPO-MAP sont très proches, ce qui peut s'expliquer par la similarité de leurs structures au voisinage immédiat de l'atome de phosphore. Les déplacements chimiques varient sur une plage de 8,70 ppm à 38,43 ppm, ces déplacements peuvent être inférieurs (DOPO-AS, DOPO-HEMA) pour les phosphores proches d'un autre hétéroatome électronégatif, ou supérieurs (DOPO-AP et DOPO-MAP) pour les phosphores proche d'un carbone, au déplacement du DOPO dont l'atome de phosphore est lié à un atome d'hydrogène.

Les résultats de RMN ^{31}P permettent de vérifier l'absence de DOPO résiduel ainsi que de produits secondaires contenant du phosphore. Par ailleurs, dans le cas des DOPO-MXP nous notons une influence de la longueur du bras espaceur sur le déplacement chimique de l'atome de phosphore, particulièrement lorsque CDCl_3 est utilisé comme solvant (**Tableau 44**).

Molécule	Déplacement chimique (en ppm)	
	DMSO-d ₆	CDCl ₃
DOPO	15,56 et 16,70	
DOPO-AS	8,70	
DOPO-HEMA	10,59 et 11,00	11,06 et 11,52
DOPO-AP	38,43	39,23
DOPO-M3P	37,94	38,26
DOPO-M4P	38,34	38,64
DOPO-MAP	38,33	39,08
DOPO-M6P	38,49	39,26
DOPO-M11P	38,50	39,51

Tableau 44. Récapitulatif des déplacements chimiques des atomes de phosphore des différents monomères et du DOPO en RMN ³¹P, dans le DMSO-d₆ et dans le CDCl₃

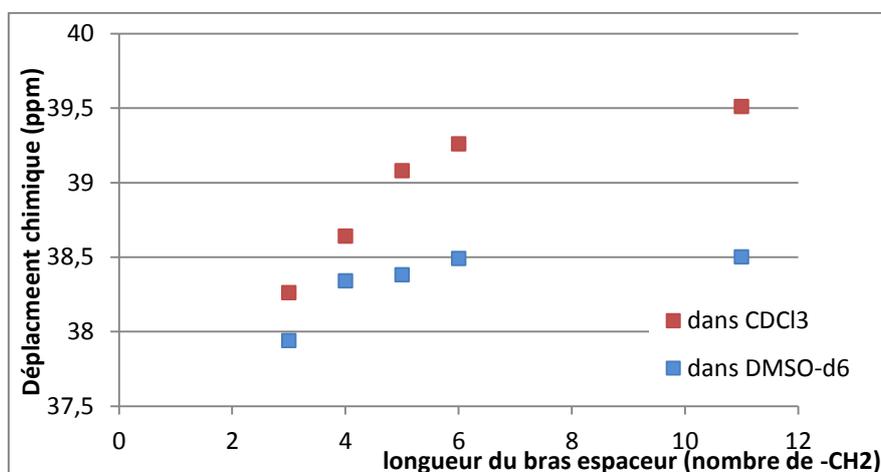


Figure 141. Variation du déplacement chimique du phosphore selon la longueur du bras espaceur des monomères DOPO-MXP

8. Analyse des monomères par RMN ¹H DOSY

La RMN ¹H DOSY (pour Diffusion Ordered Spectroscopy), permet une mise en évidence des constituants d'un mélange de molécules en combinant une acquisition des signaux de RMN ¹H avec une séparation de ces derniers selon l'autodiffusion des constituants. Les résultats d'une analyse DOSY se présentent sous la forme d'un graphe en deux dimensions une mesure RMN (axe horizontal) et des coefficients d'autodiffusion translationnelle (axe vertical). Ces résultats vont permettre de distinguer les différentes espèces selon leur vitesse de migration et de les identifier par les déplacements chimiques. Il en résulte que tous les signaux provenant d'une même molécule sont alignés⁵⁴⁵.

Les analyses de RMN ¹H DOSY permettent une autre vérification du résultat de la synthèse des différents monomères, en effet, si une seule ligne est présente, il est possible de conclure que la synthèse est effective et que la molécule de DOPO est bien liée au groupement polymérisable (styrénique, acrylique ou méthacrylique).

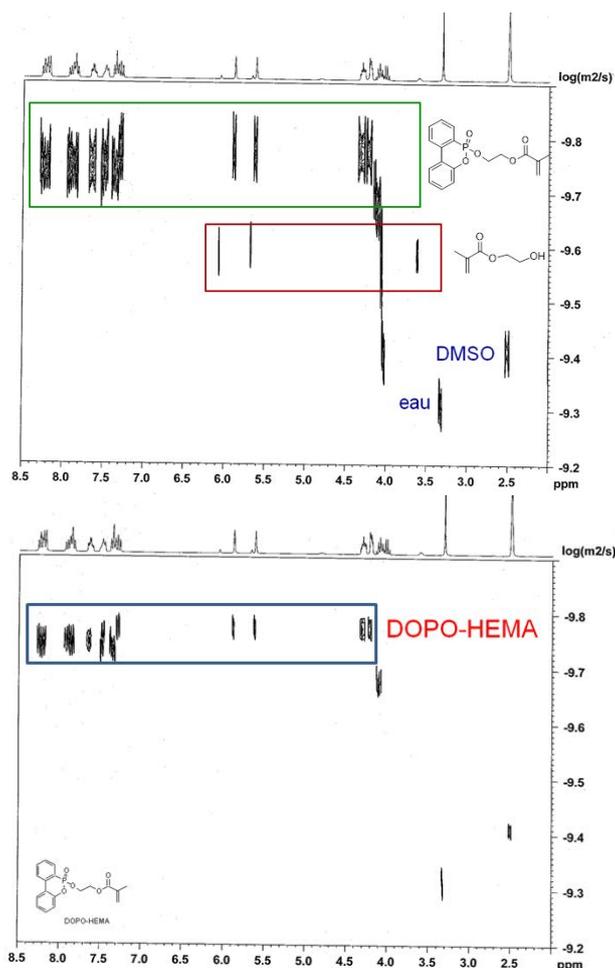


Figure 142. Spectre DOSY du produit de la synthèse du DOPO-HEMA avec (en haut) et sans (en bas) résidu de HEMA

La **Figure 142** comporte deux exemples de spectre DOSY. Les deux spectres présentent le produit final obtenu après la synthèse du DOPO-HEMA. Dans le premier il est possible d’observer quatre composés répartis sur quatre lignes : tout en haut se retrouve alignés les signaux du DOPO-HEMA (avec de gauche à droite : aromatiques, double liaison et bras espaceur), puis du HEMA résiduel et enfin le DMSO non-deutééré et l’eau résiduelle. Dans le second spectre, correspondant au produit récupéré après les modifications du protocole de synthèse, seuls sont présents les signaux du monomère.

Les spectres RMN ^1H DOSY de la plupart des monomères synthétisés ont été analysés (**Tableau 45**). Ils ont permis de confirmer que dans tous les cas les monomères avaient bien la structure visée. Les valeurs des coefficients de diffusion déterminées par DOSY sont très proches les unes des autres et sont proches de la valeur correspondant au DOPO (autour de $160 \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) excepté pour le DOPO-M11P qui possède la plus longue chaîne alkyle et dont la diffusion est significativement plus lente.

Monomère	Coefficient de diffusion translationnelle D (en $\mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
DOPO	159
DOPO-AS	145
DOPO-HEMA	170
DOPO-AP	178
DOPO-M1P	162
DOPO-M3P	178
DOPO-M4P	159
DOPO-MAP	170
DOPO-M6P	191
DOPO-M11P	40

Tableau 45. Diffusion translationnelle des différents monomères obtenu en RMN¹H DOSY dans DMSO-d₆

9. Conclusion sur la synthèse des monomères à base de DOPO

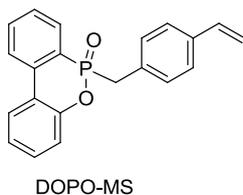
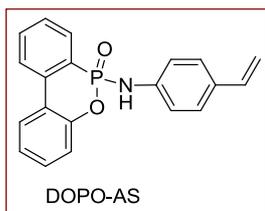
Dans cette partie nous avons mis au point la synthèse de nouveaux monomères phosphorés fondés sur la molécule de DOPO et des groupements polymérisables par voie radicalaire de natures différentes (styréniques, acryliques et méthacryliques). La nature et la longueur du bras espaceur séparant les deux groupements a été également variée. Toutes ces voies de synthèse n'ont pas pu être optimisées du point de vue du rendement (faute de temps) mais elles démontrent un grand éventail de possibilités. Certains de ces monomères ont été retenus pour être homopolymérisés et copolymérisés avec le MMA (entourés sur la **Figure 143**), ce qui sera l'objet du chapitre suivant. Les rendements des synthèses de ces monomères sont de 70 à 90 % en général à l'exception de 41 % pour le DOPO-HEMA et 11 % pour le DOPO-AS. La pureté des produits recueillis ainsi que leur structure chimique ont été vérifiées en combinant différentes techniques spectroscopiques.

La caractérisation structurale des monomères a été principalement effectuée par différentes expériences de RMN : RMN ¹H (vérification de la pureté, présence des deux fragments), RMN ¹H DOSY (lien covalent entre les deux fragments), RMN ¹³C (carbones pairs et impairs, présence de solvant), RMN ³¹P (pureté des monomères, présence d'autres composés à base de phosphore).

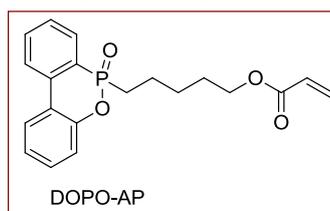
D'après les formules des différents monomères synthétisés, il est possible de les décrire à l'aide d'une formule générale **Figure 108**. Les monomères sont caractérisés par : un groupe X qui correspond à la partie bras espaceur et qui peut être un groupe amino (cas du DOPO-AS), un groupe oxoalcane (cas du DOPO-HEMA) ou un groupe alkyle (cas du DOPO-AP et des DOPO-MXP) et par une partie -YC(=O)Z qui correspond à la fonction polymérisable (styrène, acrylate ou méthacrylate).

Le DOPO-HEMA a été synthétisé avec succès en dépit du fait que la fragilité de la liaison P-O-C (notamment à l'hydrolyse) ait été observée auparavant et rende très difficile la purification des composés concernés¹⁴⁶.

Monomères styréniques



Monomère acrylate



Monomères méthacrylates

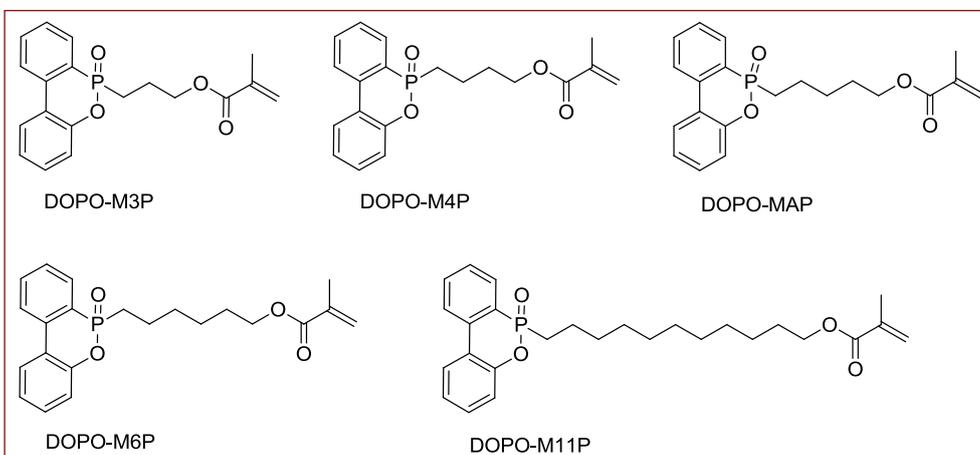
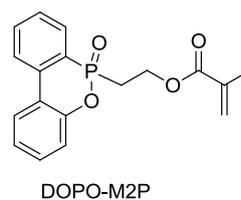
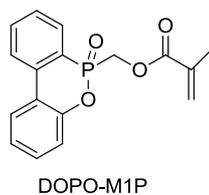
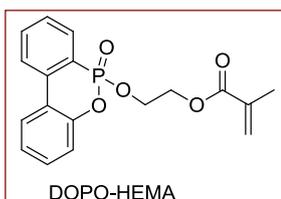


Figure 143. Récapitulatif des monomères phosphorés synthétisés, classés selon leur nature (les monomères encadrés seront utilisés dans les chapitres suivants)

Chapitre 4 – Homopolymères et copolymères : synthèses et caractérisations

1. Introduction

Les monomères que nous avons synthétisés ont différentes fonctions polymérisables (styréniques, acryliques ou méthacryliques) qui permettent d'envisager la copolymérisation avec des résines PBAM.

Monomère phosphoné	r_1 (comonomère phosphoré)	r_2 (MMA)	Référence
	0,27	1,88	188
	0,15	2,02	
	0,50	1,43	
	0,57	1,42	313
	0,70	1,02	
	0,70	0,97	
	0,55	1,64	
	≈ 0	0,83	

Tableau 46. Rapports de réactivité des plusieurs monomères acrylates phosphonés (2 premiers), méthacrylates phosphonés (5 suivants) et un monomère phosphonite méthacrylamide (le dernier) avec le MMA

Par exemple pour une copolymérisation entre un méthacrylate de méthyle et un styrène, les rapports de copolymérisation sont d'environ $r_{\text{styrène}} = 0,54$ et $r_{\text{MMA}} = 0,47$, signifiant que le styrène réagit bien sur le méthacrylate et vice-et-versa, ceci contribuant à l'alternance des deux types d'unités au sein des chaînes macromoléculaires. En revanche dans le cas d'un monomère dérivé du DOPO, les vitesses de polymérisation pourraient être différentes.

Dans la littérature, plusieurs exemples de rapports de réactivité sont rapportés (**Tableau 46**). Les monomères phosphorés sont les monomères 1 et MMA est le monomère 2. Quand r_1 est inférieur à 1, cela signifie que le MMA radical a tendance à réagir sur les radicaux de monomère phosphoné plutôt que sur lui-même. Concernant r_2 , les valeurs vont quasiment de 1 à 2 : les comportements vont donc d'une tendance des monomères phosphonés à l'alternance à une préférence des monomères phosphonés (gradient), enfin, dans le cas du comonomère phosphonite méthacrylamide est distribué statistiquement dans des séquences plus longues de MMA. Les données indiquent donc que la copolymérisation radicalaire du MMA avec des monomères à base de phosphore, voir porteurs d'un groupement similaire au DOPO est possible.

Dans ce travail, nous n'avons pas déterminé les rapports de réactivité caractérisant la cinétique de copolymérisation du MMA avec les différents monomères préparés à partir du DOPO. Nous avons donc caractérisé les copolymères préparés à l'aide de leur composition moyenne (molaire ou massique). De ce fait, les différentes propriétés physico-chimiques étudiées seront commentées uniquement en regard de cette composition moyenne et nous ne ferons pas référence à des considérations à propos de l'enchaînement des différentes unités de répétition au sein des chaînes.

Ce chapitre s'articule en trois sous-parties. Tout d'abord l'étude cinétique de la polymérisation des monomères « précurseurs », styrène et méthacrylate de méthyle, essentiellement dans le but de définir les conditions de réaction et de disposer de données de référence pour comparaison. Puis nous présenterons la synthèse des homopolymères et des copolymères à partir des monomères synthétisés dans le chapitre précédent avec du méthacrylate de méthyle. Enfin, nous examinerons le comportement thermophysique des homopolymères et des copolymères en nous concentrant sur la température de transition vitreuse (T_g).

2. Homopolymérisation du styrène et du méthacrylate de méthyle et détermination des conditions d'études

Dans un premier temps des essais de suivi cinétique de polymérisation de monomères bien connus (styrène et méthacrylate de méthyle) ont été réalisés pour trouver des conditions de cinétique optimales pour les nouveaux monomères. Le but est d'avoir des conditions où la polymérisation soit répétable. Les polymérisations seront menées en solution pour des raisons de répétabilité, en effet certains monomères ne sont pas tout à fait liquides et ne pourraient pas polymériser en masse par exemple.

2.1. L'amorçage

L'amorçage est la première étape de la polymérisation. Cette réaction permet la formation des premiers radicaux qui par la suite vont pouvoir réagir sur les monomères. Le **Tableau 47** regroupe les temps de demi-vie de plusieurs amorceurs classiques en polymérisation radicalaire. Le

temps de dissociation ne doit ni être trop long (l'amorceur doit être suffisamment actif pour déclencher et entretenir la polymérisation) ni être trop court (en se consommant entièrement sans polymériser tout le monomère). Les essais de polymérisation sont prévus à des températures de 60-90°C, ce sont donc les trois premiers amorceurs qui correspondent le mieux. L'AIBN et le peroxyde de benzoyle (PB) ont été retenus pour les essais de polymérisation (**Tableau 48**).

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d}$$

Amorceur	Temps de demi-vie à :					
	50 °C	70 °C	85 °C	100 °C	130 °C	175 °C
AIBN	74h	4,8h	-	7,2min	-	-
Peroxyde de benzoyle	-	7,3h	1,4h	20min	-	-
Peroxyde d'acétyle	158h	8,1h	1,1h	-	-	-
Peracetate de t-butyle	-	-	88h	13h	18min	-
Peroxyde de cumyle	-	-	-	-	1,7h	-
Peroxyde de t-butyle	-	-	-	218h	6,4h	-
Hydroperoxyde de t-butyle	-	-	-	338h	-	4,81h

Note : les valeurs des temps de demi-vie sont pour des solutions d'amorceurs dans le benzène et le toluène
Tableau 47. Temps de demi-vie des amorceurs^{546,547,548}

Amorceur	t _{1/2} à 60 °C	t _{1/2} à 70 °C	t _{1/2} à 80 °C	t _{1/2} à 100 °C
AIBN	17h ⁵⁴⁹ - 18h ⁵⁵⁰	4,8h ⁵⁴⁹	50min ⁵⁴⁹	7,2min ⁵⁵⁰
Peroxyde de benzoyle	50h ⁵⁴⁹ - 45h ⁵⁵⁰	7,3h ⁵⁴⁹	3,7h ⁵⁴⁹	24min ⁵⁵⁰

Tableau 48. Quelques données sur les amorceurs AIBN et peroxyde de benzoyle

Les peroxydes se décomposent par scission initiale de la liaison oxygène-oxygène pour produire deux radicaux libres (**Figure 144**) et les composés azoïques se décomposent par rupture de la liaison carbone-azote pour produire de l'azote et deux radicaux alkyle (**Figure 145**)⁵⁵¹.

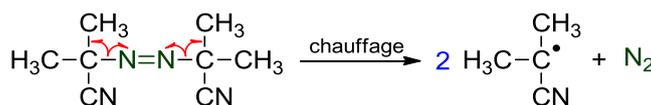


Figure 144. Dissociation thermique de l'AIBN lors de l'amorçage

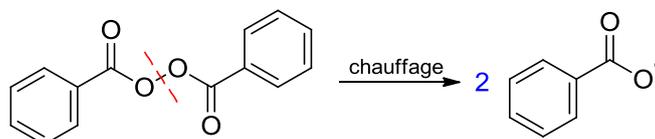


Figure 145. Dissociation thermique du PB lors de l'amorçage

2.2. Modification des conditions expérimentales

Plusieurs paramètres ont été modifiés pour avoir des conditions répétables de polymérisation.

Nous avons observé visuellement la gélification du milieu réactionnel à haut taux de conversion, ce qui nous a amenés à réduire la concentration en monomère à 2M.

Le matériel utilisé a également été modifié, les schlenk ont fait place à des tubes à essai rodés surmontés d'un robinet trois-voies afin d'améliorer l'étanchéité du système.

Le stockage de l'amorceur a été revu, passant de la préparation au préalable d'une solution AIBN/DMSO stockée à 4 °C (et décongelée avant utilisation) à une pesée précise de l'AIBN puis du DMSO au moment de chaque synthèse.

Le dégazage est passé d'un flux d'azote simple à un bullage puis finalement à des séries de cycles de congélation/décongélation afin de retirer un maximum les gaz dissous dans le solvant. C'est cette étape qui a eu le plus d'impact positif sur la répétabilité des polymérisations.

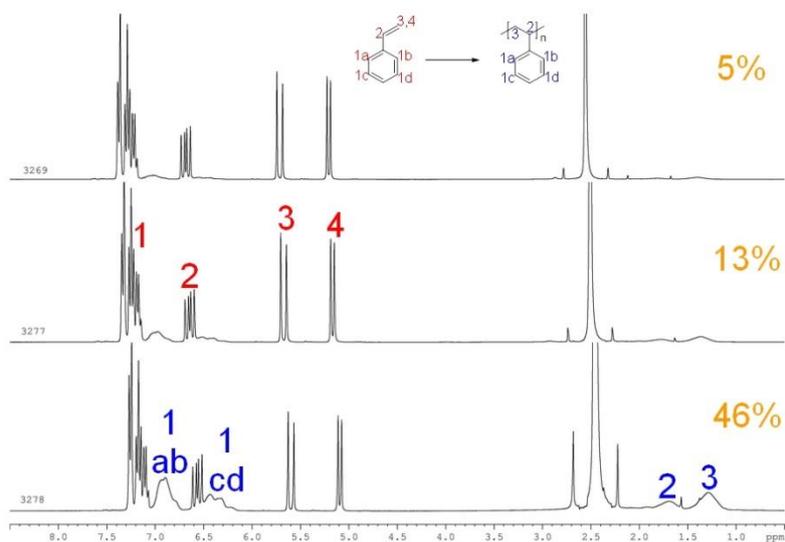


Figure 146. Suivi par RMN ^1H dans le CDCl_3 de la polymérisation du styrène

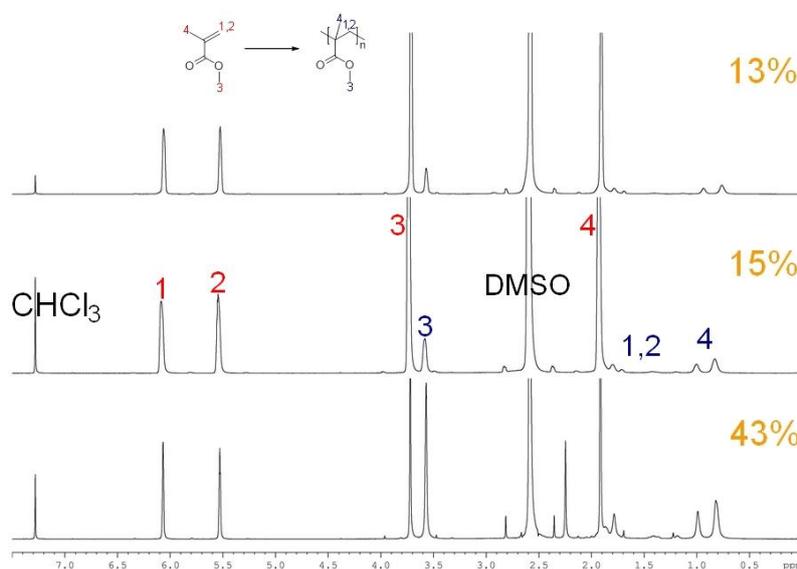


Figure 147. Suivi par RMN ^1H dans le CDCl_3 de la polymérisation du méthacrylate de méthyle

Les **Figure 146 et 147** présentent des superpositions en RMN ^1H des milieux réactionnels lors des polymérisations respectives du styrène et du MMA. Dans le cas du styrène les signaux des hydrogènes aromatiques (pics 1) se déplacent de 7,1-7,3 ppm en deux massifs à 6,7-7,0 ppm et 6,2-6,7 ppm avec la polymérisation, les groupes $-\text{CH}$ passent de 4,5-4,6 ppm à un massif à 1,5-1,8 ppm et les groupes $-\text{CH}_2$ de la double liaison de 5,1 et 5,6 ppm à un massif à 1,1-1,5 ppm. Dans le cas du MMA, les groupes $\text{O}-\text{CH}_3$ sont légèrement décalés lors de la polymérisation (de 3,7 à 3,5 ppm), les groupes $-\text{CH}_3$ passent de 1,9 ppm à un triple massif compris entre 0,7 et 1,2 ppm, enfin, les groupes

=CH₂ des double liaisons de 5,5 et 6,1 ppm à deux massifs entre 1,5 et 1,9 ppm lorsqu'ils intègrent la chaîne carbonée des macromolécules.

Grâce à ces attributions la détermination des taux de conversion est possible. La **Figure 148** présente des suivis cinétiques de la polymérisation du styrène à 60 °C et 70 °C dans le DMSO. Les valeurs expérimentales sont assez bien décrites par des calculs cinétiques utilisant les constantes de vitesse disponibles dans la littérature.

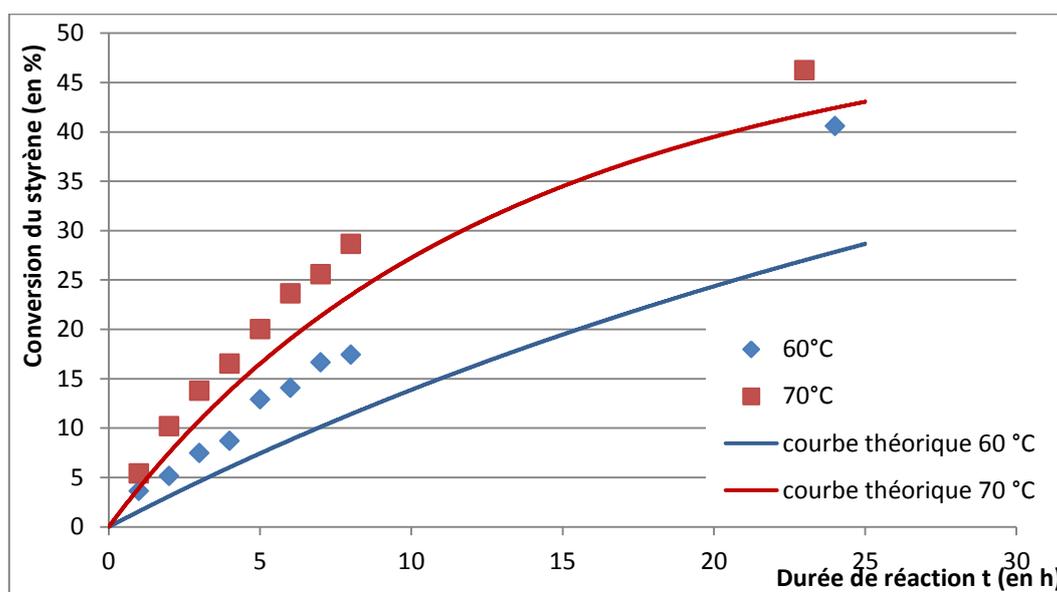


Figure 148. Cinétiques du styrène à 60 °C (bleu) et 70 °C (rouge) : taux de conversion du styrène à 60 °C et 70 °C dans DMSO (amorceur AIBN 0,2 %m par rapport au monomère) en fonction du temps

La **Figure 149** quant à elle montre deux suivis de l'homopolymérisation du MMA dans les conditions retenues, elles sont comparées avec une courbe théorique, tracée à partir de valeurs de constantes cinétiques K_d , K_p et K_t trouvées dans la littérature⁵⁵². Les valeurs expérimentales sont légèrement supérieures aux valeurs théoriques cependant l'allure de la courbe et les ordres de grandeurs sont tout à fait cohérents.

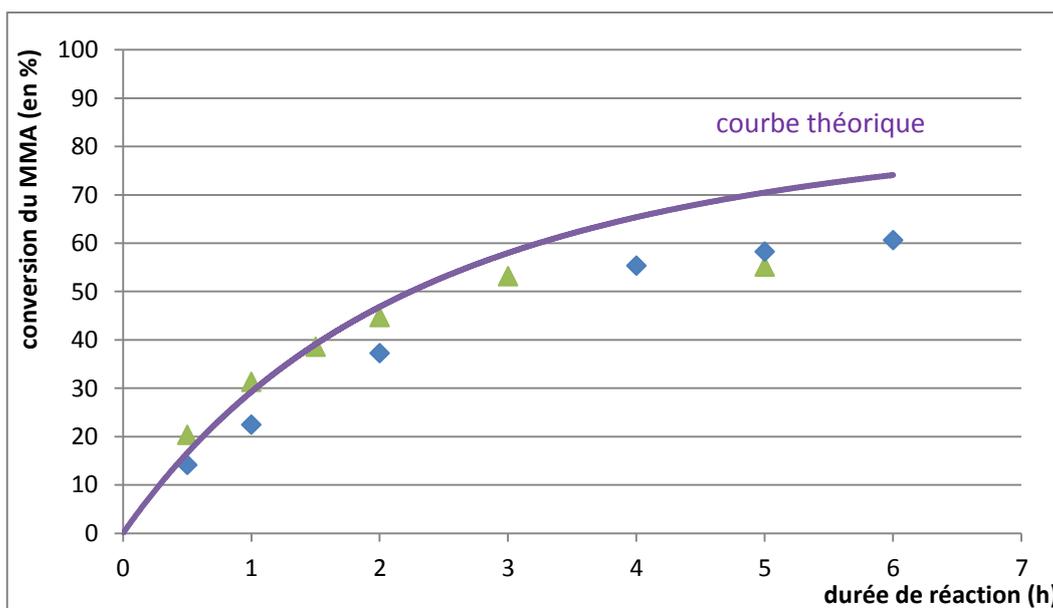


Figure 149. Cinétiques du MMA à 80 °C : taux de conversion du MMA à 2M à 80 °C dans DMSO (amorceur AIBN 0,2 %m par rapport au monomère) en fonction du temps

Conditions expérimentales retenues

Toutes les homopolymérisations seront menées en solution (dans le DMSO) à 80 °C, sous atmosphère inerte (diazote) avec une concentration de monomère à 2 M, en utilisant l'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme amorceur.

Le ratio monomère/amorceur a été augmenté pour des raisons de trop faible taux de conversion ou d'inactivité. Les taux d'amorceurs sont passés de 0,2 % massique par rapport au solvant à 1 % molaire par rapport au monomère.

Les polymères obtenus ont été ensuite solubilisés dans un minimum de solvant, puis précipités dans un non-solvant adéquat (voir annexes), cela permet d'éliminer les très courtes chaînes de polymère, le monomère résiduel et d'éventuelles impuretés (par exemple l'amorceur résiduel). Le polymère est ensuite récupéré par filtration sous vide et séché dans une étuve sous vide à 40 °C pendant 24 h. L'analyse du produit par RMN ne permet de détecter aucun signal du monomère.

2.3. Homopolymérisation et caractérisations des monomères phosphorés

2.3.1. L'homopolymérisation

Dans cette partie seront présentés les résultats d'homopolymérisation des monomères comportant des groupements phosphorés issus du DOPO. Ces réactions sont des homopolymérisations radicalaires réalisées dans les conditions définies précédemment (**Figure 150**).

Les homopolymérisations sont effectuées dans un unique solvant (le DMSO), à 80 °C et avec l'AIBN pour amorceur, afin de pouvoir comparer les résultats entre eux.



avec à gauche le groupement DOPO,
 X un bras espaceur entre le groupe DOPO et la fonction polymérisable
 (amino), (oxyéthane), ou (alkyl).
 $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 11$
 avec une fonction polymérisable de forme $Y-C=C-Z$ telle que
 Y ou $Z = CH_3$ ou H

Figure 150. Schéma général de l'homopolymérisation des monomères à base de DOPO

L'homopolymérisation du DOPO-AS n'a pas pu être observée dans nos conditions. La polymérisation de l'aminostyrène est décrite jusqu'à 120 °C dans un brevet⁵⁵³ et comme très difficile même à 150 °C⁵⁵⁴. L'hypothèse formulée est que le groupement amine réduit la réactivité du styrène par effet électronique.

Les efforts de synthèse ont donc été concentrés sur l'homopolymérisation des monomères acryliques et méthacryliques.



Figure 151. Homopolymérisation du DOPO-HEMA

L'homopolymérisation du DOPO-HEMA a été observée dès 75 °C et conduit à une consommation totale du monomère au bout de 15h. La Figure 152 montre une superposition des spectres du monomère initial et de son polymère obtenu à 75 °C après 15 h avec 100 % de conversion. Le polymère a pu être récupéré par précipitation dans de l'éther diéthylique.

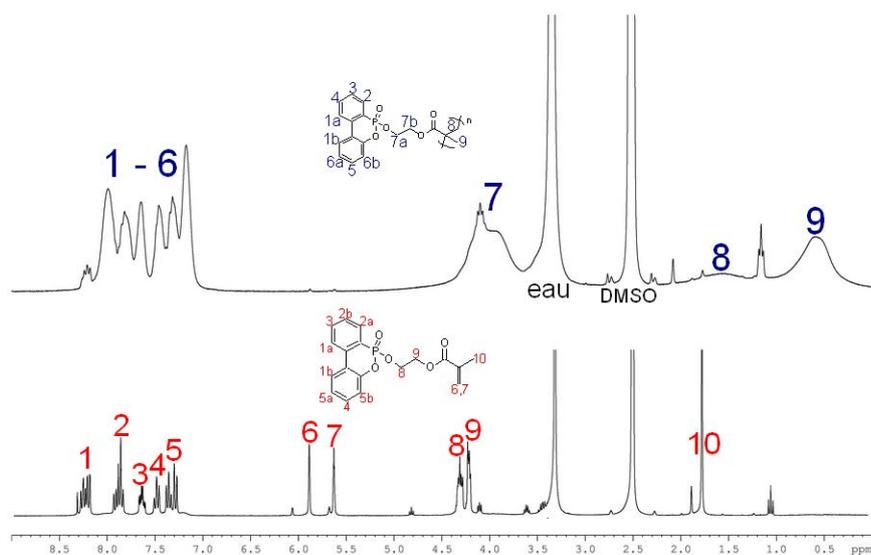


Figure 152. Superposition des spectres RMN ¹H du DOPO-HEMA

Le DOPO-AP homopolymérise facilement à 80 °C (**Figure 153**).

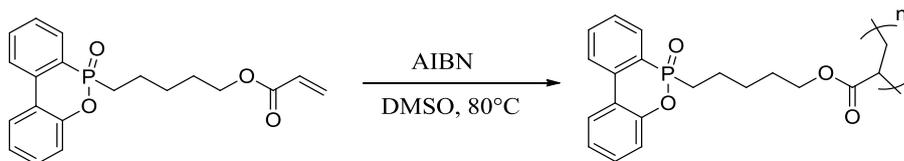


Figure 153. Homopolymérisation du DOPO-AP

Les conditions d'homopolymérisation des DOPO-MXP ont été déterminées avec l'étude du DOPO-MAP : après 24h à 60 °C il n'y a pas de réaction mais le monomère homopolymérise dès 70 °C. Expérimentalement, le milieu réactionnel devient très visqueux et fini par former une sorte de gel à haut taux de conversion. A 100 °C la polymérisation fonctionne mais est trop rapide. Les monomères DOPO-MXP ont donc pu être homopolymérisés dans les mêmes conditions que les monomères précédents (**Figure 154**). Seul le DOPO-M11P n'homopolymérise pas.

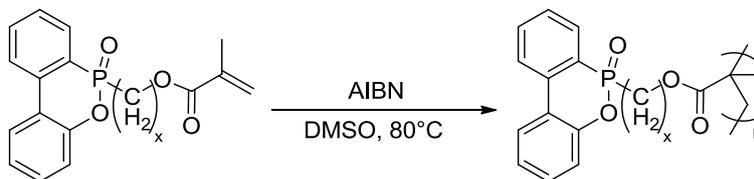


Figure 154. Homopolymérisation des monomères DOPO-MXP (avec x = 3, 4, 5, 6 ou 11)

Polymère	Solvant de polymérisation	Solvant de précipitation
PMMA		éthanol
DOPO-HEMA		éther diéthylique
DOPO-AP		éthanol
DOPO-M3P	DMSO	éther diéthylique
DOPO-M4P		éther diéthylique
DOPO-MAP		éther diéthylique
DOPO-M6P		éther diéthylique
DOPO-M11P		éther diéthylique

Tableau 49. Tableau des solvants utilisés

Selon les cas différents solvants ont été utilisés pour l'étape de précipitation (**Tableau 49**).

2.3.2. Solubilité des homopolymères

Les homopolymères synthétisés se sont avérés très peu solubles dans la plupart des solvants courants (**Tableau 50**). Les résultats obtenus étaient les mêmes que les expériences soient réalisées à température ambiante ou à 80 °C. Ces mesures de solubilités nous ont été utiles pour le choix des solvants lors des synthèses, des éluants de colonnes chromatographiques, pour faire des essais dans différents milieux en SEC et en HPLC.

Homopolymère	Solvant				
	DMSO	THF	DMF	Alcool Benzylque	Butanol
p(DOPO-HEMA)	Partiel (reste de polymère en suspension)	Trouble	Trouble	Trouble	Non
p(DOPO-AP)	Trouble	Non (polymère solide)	Non (polymère gonflé)	Non (polymère gonflé)	Non
p(DOPO-MAP)	Partiel (reste de polymère en suspension)	Non (polymère solide)	soluble	Trouble	Non

Tableau 50. Solubilité expérimentale de différents homopolymères à température ambiante (20 °C)

La dissolution des homopolymères dans le DMSO n'est pas toujours aisée et parfois a nécessité une agitation très longue (plusieurs jours), il se peut que, puisque les monomères sont eux très facilement solubles dans ce solvant, les taux de monomères résiduels soient surestimés dans certaines expériences.

2.3.3. Caractérisation par SEC (ou GPC) des homopolymères

La caractérisation par SEC permet d'obtenir les masses molaires moyennes et la dispersité \bar{D} des échantillons analysés. La mauvaise solubilité des homopolymères dans les éluants disponibles (THF, DMSO, DMSO + NaNO₃, DMF) n'a pas permis d'avoir un signal lisible. Ce problème majeur pourrait être contourné par la copolymérisation avec le MMA : en effet le PMMA étant soluble il est possible que les solubilités soient augmentées et permettent les mesures.

2.3.4. Caractérisation par RMN ³¹P des homopolymères

Les homopolymères ont pu être caractérisés en RMN du phosphore malgré la solubilité limitée dans les solvants (**Tableau 51**). Les signaux des homopolymères sont larges, bien plus que les singulets caractéristiques des monomères, à l'exemple du poly(DOPO-MAP) et de son monomère (**Figure 155**).

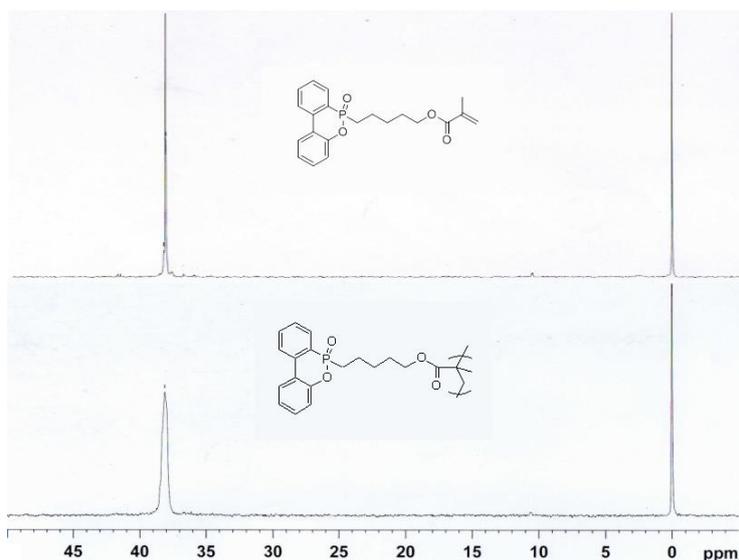


Figure 155. Superposition des spectres RMN ³¹P du DOPO-MAP et du poly(DOPO-MAP) dans le DMSO-d₆

Monomère	Déplacement		Homopolymère	Déplacement DMSO-d ₆
	DMSO-d ₆	CDCl ₃		
DOPO-HEMA	10,99 et 10,56	11,52 et 11,06	poly(DOPO-HEMA)	10,95 et 10,58
DOPO-AP	38,43	39,23	poly(DOPO-AP)	37,89
DOPO-MAP	38,38	39,08	poly(DOPO-MAP)	38,12
DOPO-M3P	37,94	38,26	poly(DOPO-M3P)	35,63-39,03
DOPO-M4P	38,34	38,64	poly(DOPO-M4P)	38,04-38,40
DOPO-M6P	38,49	39,26	poly(DOPO-M6P)	38,04-38,47
DOPO-M11P	38,50	39,51	/	/

Tableau 51. Déplacements chimiques comparés des monomères et des homopolymères en RMN ³¹P

2.3.5. Cinétiques d'homopolymérisation

Les cinétiques d'homopolymérisation des monomères ont été effectuées dans les mêmes conditions et suivies par RMN du proton. Elles ont été comparées avec la courbe de l'homopolymérisation du MMA effectuée dans les mêmes conditions (courbe noire). Les milieux

réactionnels des DOPO-AP et DOPO-MAP sont apparus visuellement « figés » au bout d’une heure de réaction (phénomène qui prend environ cinq heures pour les autres monomères). Malgré cette observation, les taux de conversion déterminés pour ces deux monomères tout à fait comparables à ceux des autres monomères.

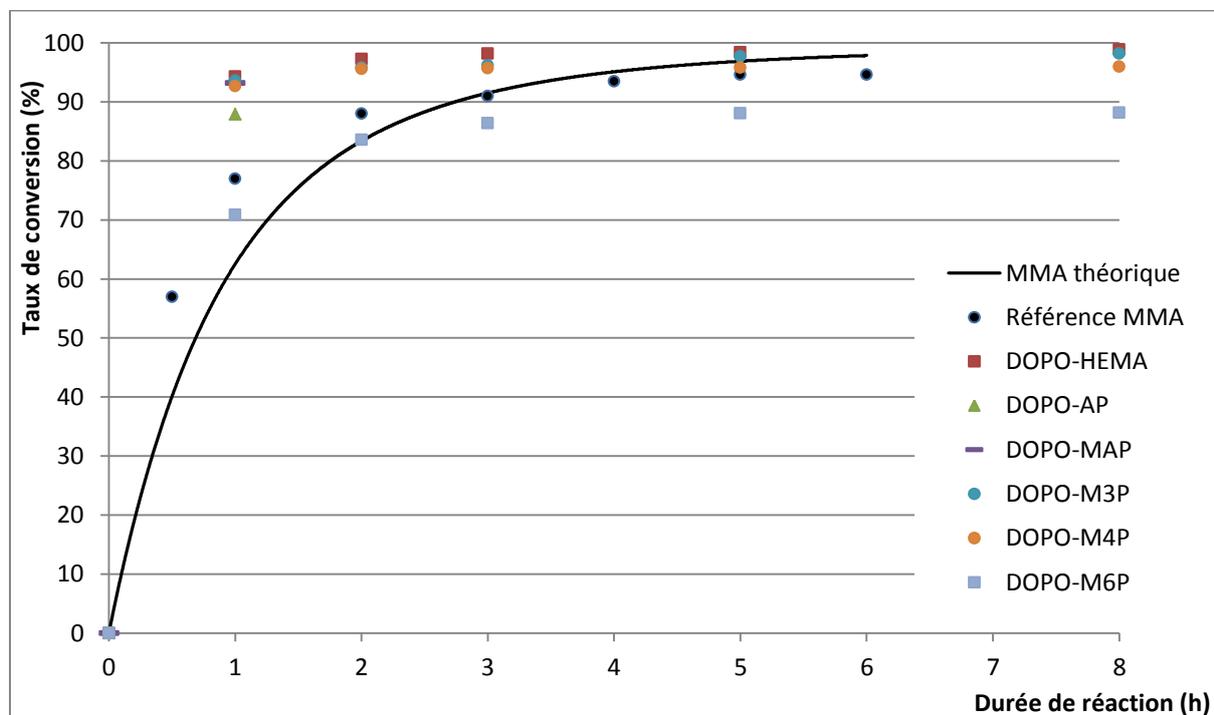


Figure 156. Comparaison des cinétiques d'homopolymérisation des monomères

Les cinétiques d’homopolymérisation sont toutes proches de celle du MMA (**Figure 156**). Les cinétiques d’homopolymérisation des DOPO-MXP sont nettement plus rapides par rapport à celle du monomère de référence, le MMA. La substitution d’un groupe méthylène par un groupe oxo (comparer les courbes obtenues avec le DOPO-M3P et DOPO-HEMA) n’a pas d’influence sur la cinétique d’homopolymérisation. La viscosité du milieu réactionnel augmente avec la longueur des bras espaceurs et fini par avoir un effet négatif sur la vitesse d’homopolymérisation : si l’homopolymérisation du DOPO-M6P semble légèrement moins rapide que celle du MMA, celle du DOPO-M11P est beaucoup plus lente et conduit à une quantité de polymère formé quasiment marginale (peut-être attribuable au milieu réactionnel très visqueux qui conduit à une agitation très limitée). Pour ce dernier monomère la conversion maximale atteinte est dans la marge d’erreur de la RMN ¹H.

Monomères	conversion à 1h	conversion à 8h	$R_{massique}$ (%)	Remarque
MMA	77,0	94,6	91,2	
DOPO-HEMA	94,3	98,9	82,2	
DOPO-AP	87,9	87,9	79,4	milieu figé
DOPO-M3P	93,6	98,2	82,7	
DOPO-M4P	92,7	96,0	80,4	
DOPO-MAP	93,2	93,2	79,3	milieu figé
DOPO-M6P	70,9	88,2	91,2	

Tableau 52. Conversions et rendements des homopolymérisations au bout de 8h

Cette forte viscosité est corrélée à une mobilité réduite des molécules de DOPO-M11P dans le solvant DMSO observée précédemment en RMN DOSY (coefficient de diffusion translationnelle

significativement plus faible, **Tableau 45**). Il semble que cela puisse être attribué à une mauvaise qualité de solvant du DMSO à l'égard du monomère DOPO-M11P, en effet le monomère est très visqueux dans le solvant et très probablement pas entièrement dissous lors des manipulations. Les conversions et les rendements massiques atteints lors des homopolymérisations sont compilés dans le **Tableau 52**.

Malgré l'utilisation de solvant, le milieu réactionnel peut figer, ce qui a été le cas des poly(DOPO-AP) et poly(DOPO-MAP) au bout d'une heure. Pour le DOPO-M11P, peu soluble et rendant le milieu réactionnel très visqueux, la polymérisation se déroule de manière marginale : très peu de polymère a pu être récupéré toutefois la quantité était suffisante pour une expérience de DSC (voir dans le paragraphe correspondant).

3. Copolymérisation des monomères à base de phosphore avec du méthacrylate de méthyles

Cette partie décrit les différents copolymères MMA/monomère phosphorés obtenus. Après séchage durant 24 h dans l'étuve (sous vide à 40 °C), les copolymères se présentaient tous sous forme de poudre.

3.1. Superpositions RMN ¹H

Voici plusieurs superpositions de spectres RMN ¹H permettant de se rendre compte de la copolymérisation du MMA avec différents monomères (DOPO-HEMA, DOPO-AP, DOPO-MAP) ou de l'absence de copolymérisation (DOPO-AS) (**Figure 157 à 158**).

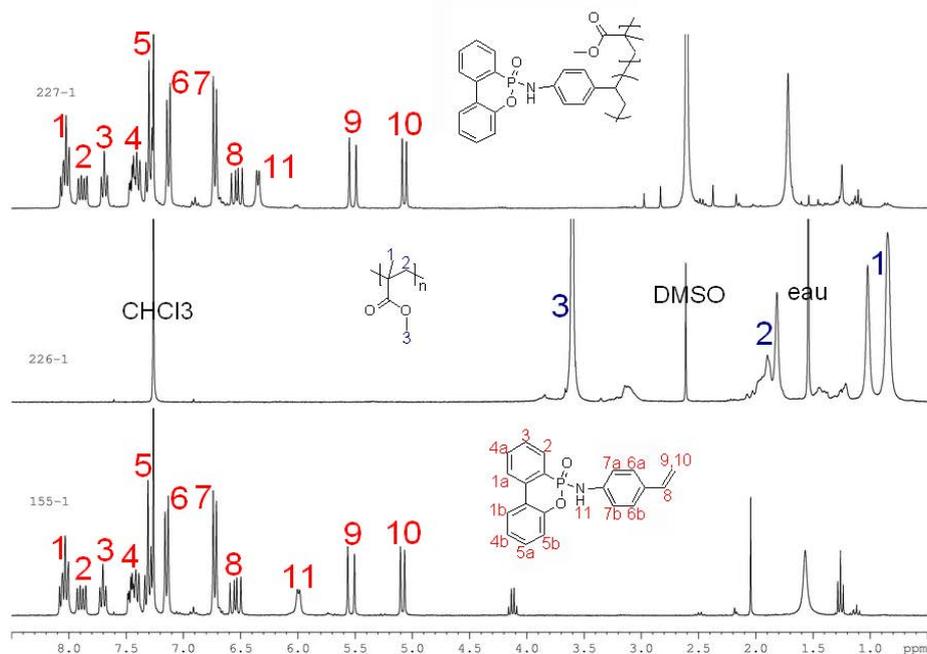


Figure 157. Superposition des spectres RMN ¹H de l'essai de copolymérisation MMA/DOPO-AS à 50/50 (en haut), du PMMA témoin (milieu) et du monomère DOPO-AS (en bas) dans CDCl₃

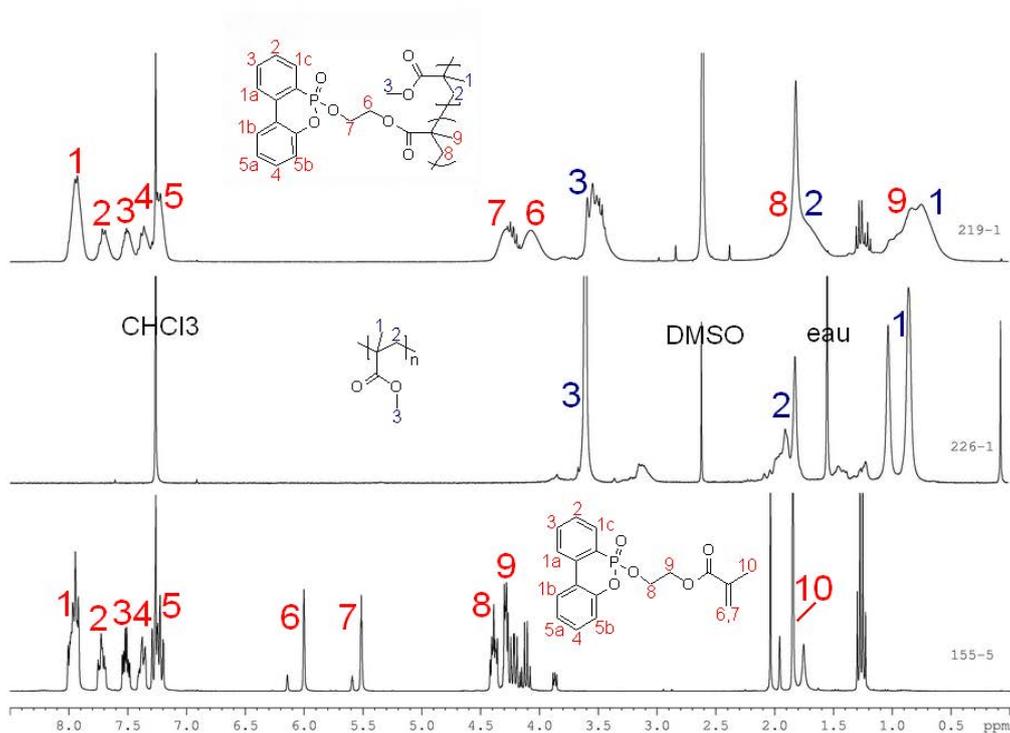


Figure 158. Superposition des spectres RMN ^1H du copolymère poly(MMA/DOPO-HEMA) à 50/50 (en haut), du PMMA témoin (milieu) et du monomère DOPO-HEMA (en bas) dans CDCl_3

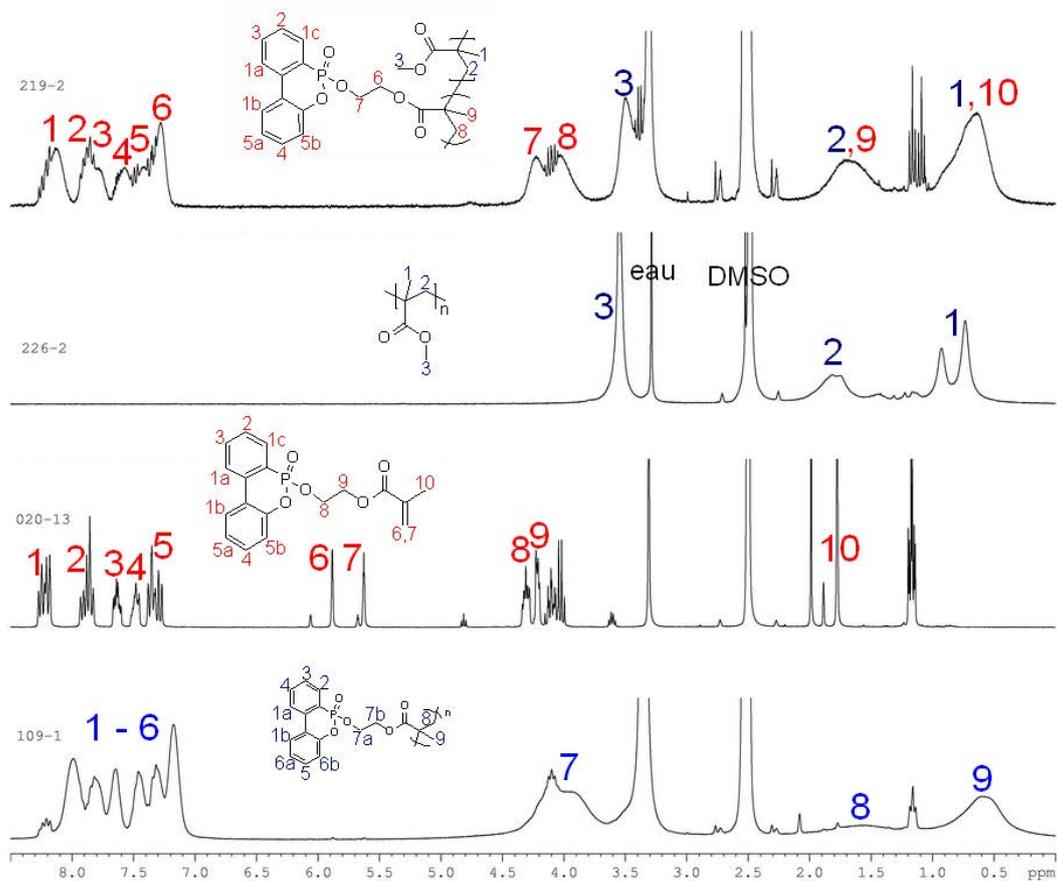


Figure 159. Superposition des spectres RMN ^1H du copolymère poly(MMA/DOPO-HEMA) à 50/50 (en haut), du PMMA témoin (milieu) et du monomère DOPO-HEMA (en bas) dans DMSO-d_6

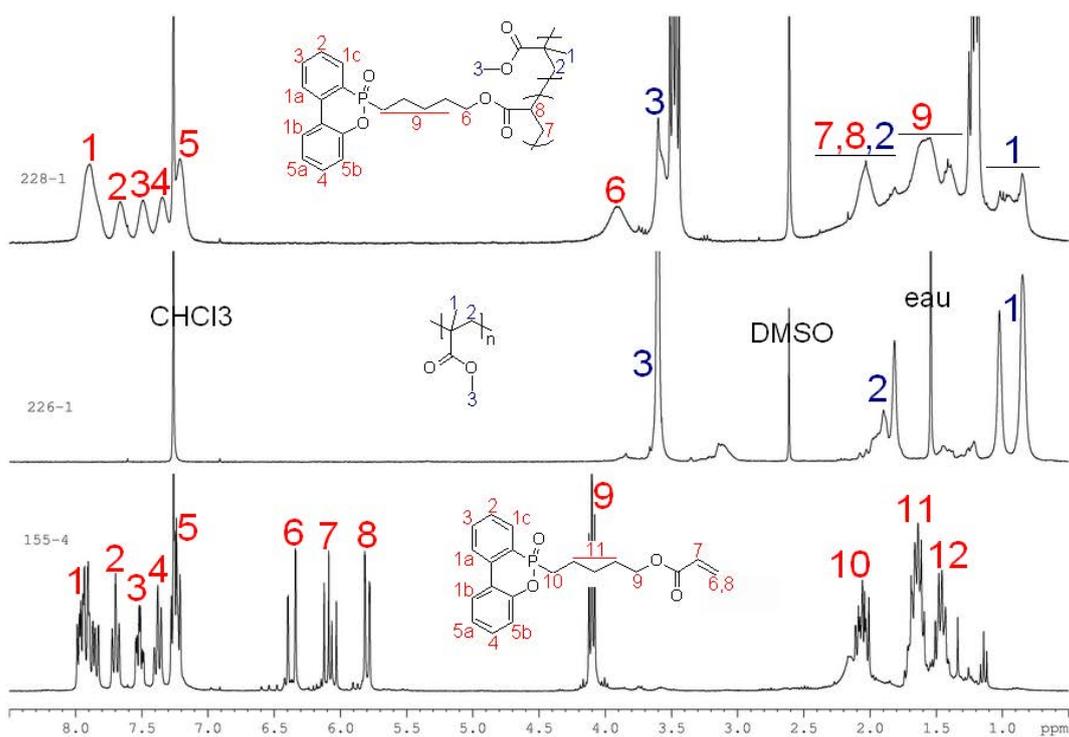


Figure 160. Superposition des spectres RMN ^1H du copolymère poly(MMA/DOPO-AP) à 50/50 (en haut), du PMMA témoin (milieu) et du monomère DOPO-AP (en bas) dans CDCl_3

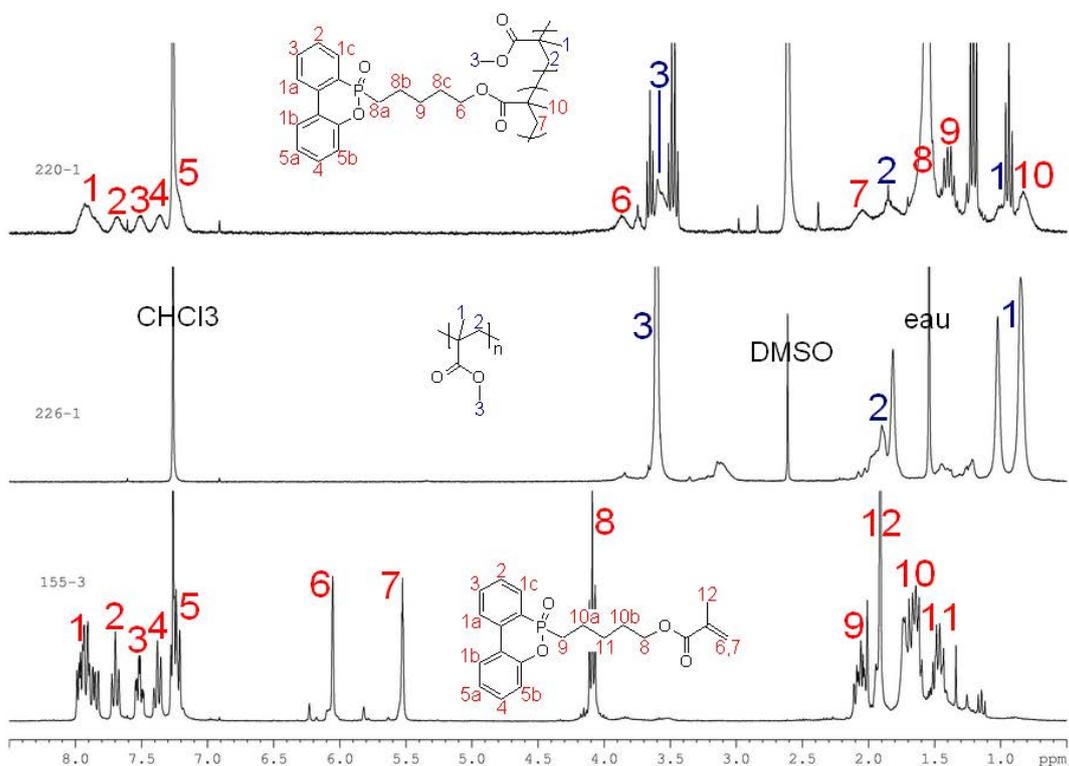


Figure 161. Superposition des spectres RMN ^1H du copolymère poly(MMA/DOPO-MAP) à 50/50 (en haut), du PMMA témoin (au milieu) et du monomère DOPO-MAP (en bas) dans CDCl_3

La copolymérisation du DOPO-AS et du MMA n'a pas eu lieu dans nos conditions (**Figure 157**), deux « phases » distinctes sont récupérées lors de la purification, d'un côté la poudre jaunâtre (DOPO-AS confirmé par RMN ^1H) et de l'autre le polymère blanc (PMMA).

Pour les autres monomères la copolymérisation est bien effective : les signaux des doubles liaisons ne sont plus visibles et les signaux caractéristiques de chaque unité de répétition se retrouvent dans les spectres des copolymères.

Enfin, les analyses ont été effectuées dans le chloroforme et le DMSO deutérés afin d'avoir plus de références et palier éventuellement à des insolubilités dans l'un ou l'autre des solvants. Les signaux aromatiques du DOPO sont de plus légèrement différents dans les deux solvants.

3.2. Cinétiques de copolymérisation à 90/10

Les cinétiques de copolymérisation ont été suivies par RMN ^1H (prélèvements de 1 h à 6 h). Les conditions de copolymérisation sont toujours les mêmes (80 °C, 2 M de monomère dans le DMSO, 1 % molaire d'amorceur (AIBN) par rapport à la quantité molaire totale de monomères) et la proportion molaire des comonomères MMA/DOPO-X est fixée à 90/10. Les cinétiques sont comparées avec la cinétique du MMA seul, qui est la résine de base utilisée. Les cinétiques sont présentées dans les deux figures suivantes. Dans la **Figure 162** sont comparées les natures de comonomères phosphorés différentes et dans la **Figure 163** ce sont les longueurs de bras espaceur des comonomères DOPO-MXP.

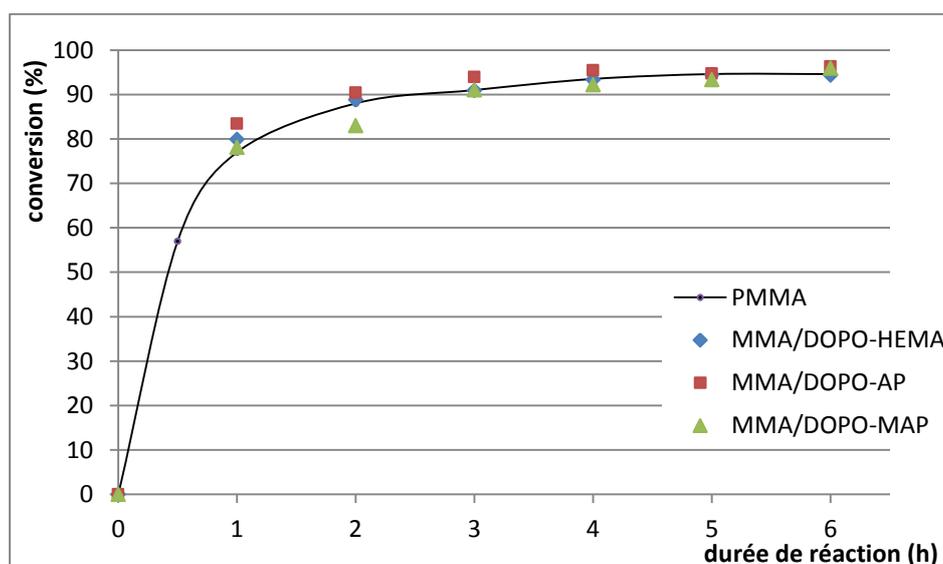


Figure 162. Cinétiques de copolymérisation avec une proportion molaire en monomère phosphoré de 10 % des comonomères DOPO-HEMA, DOPO-AP et DOPO-MAP (de nature différentes)

Les vitesses de copolymérisation semblent très proches les unes des autres, ce qui peut s'attribuer à la similarité des structures chimiques des monomères et au fait que la proportion molaire de MMA est de 90 % dans tous les cas. Au bout d'une heure, les conversions sont proches de 80 %, les heures suivantes elles tendent vers 100 % (en atteignant 95 % en 3-4h).

En conclusion les vitesses de copolymérisation semblent aussi élevées que celles de l'homopolymérisation du méthacrylate de méthyle ce qui est un bon point pour les applications envisagées.

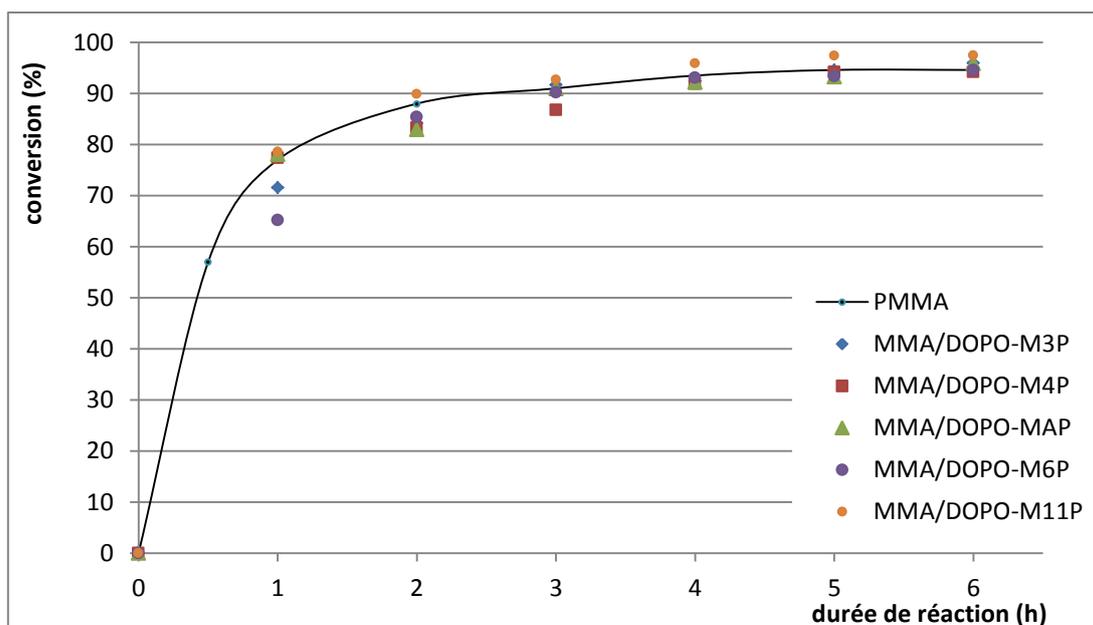


Figure 163 : comparaison cinétiques de copolymérisation avec une proportion molaire en monomère phosphoré de 10 % des comonomères DOPO-MXP (de longueur de bras espaceur différentes)

Il semblerait que les cinétiques de copolymérisation, quelle que soit la longueur du bras espaceur, soient très proches les unes des autres, même si le comonomère DOPO-M6P a une conversion inférieure au bout d'une heure. Avec une quantité de comonomère plus faible, il n'y a pas de problème de solubilité du DOPO-M11P et sa cinétique de copolymérisation avec le MMA est aussi rapide que l'homopolymérisation du MMA.

3.3. Caractérisation par SEC des copolymères

Les homopolymères n'ont pas donné de résultats en SEC pour des questions de manque de solubilité dans les éluants disponibles. L'introduction des motifs méthacrylate de méthyle pourrait en théorie faciliter la solubilité dans les éluants (THF, DMSO,). Expérimentalement, les solubilités sont très limitées, même pour les copolymères contenant une faible proportion de motifs phosphorés (par exemple pour les compositions MMA/phosphoré 90/10, soit une proportion massique de monomère phosphoré d'environ 30 %). Plusieurs essais ont été menés.

Une SEC peut être envisagée dans le DMSO, (DMSO + NaNO₃) pour le PMMA témoin et le copolymère MMA/DOPO-HEMA car ils semblent solubles dans ce solvant (conclusion seulement fondée sur l'observation).

Après de nombreux essais de solubilisation des copolymères, notre choix s'est porté sur l'utilisation du THF comme éluant de la SEC. Le PMMA est soluble dans THF, éluant classique de la SEC. Des essais de SEC ont été effectués avec les copolymères contenant très peu de monomères phosphorés (10 % molaire) car ce sont les seuls à être solubles dans le THF.

Polymère	\overline{Mn} (g.mol ⁻¹)	\overline{D}
Homopolymère MMA	23000	2,0
Copolymère MMA/DOPO-HEMA	21300	2,2
Copolymère MMA/DOPO-AP	46600	1,8
Copolymère MMA/DOPO-MAP	42600	1,7

Tableau 53. Suivi par SEC du PMMA et des copolymères de composition 90/10 dans le THF, c = 5 mg.L⁻¹

Les valeurs de l'homopolymère et du copolymère MMA/DOPO-HEMA 90/10 sont très différentes de celles obtenues dans le DMSO. Les valeurs obtenues pour le PMMA dans le THF (solvant classique) sont plus cohérentes, les mesures effectuées sur les copolymères sont donc présentées (**Tableau 53**).

Des mesures ont enfin été reproduites pour les copolymères de composition 90/10 dans le THF avec une solubilisation de 48 h et en divisant par deux la concentration des échantillons afin de limiter au maximum les risques d'agrégation durant l'analyse. Il en résulte les données reportées dans le **Tableau 54**.

Polymère	\overline{Mn} (g.mol ⁻¹)	\overline{D}
Homopolymère MMA	18400	1,8
Copolymère MMA/DOPO-HEMA	19600	1,8
Copolymère MMA/DOPO-AP	47800	2,3
Copolymère MMA/DOPO-M3P	19800	2,0
Copolymère MMA/DOPO-M4P	20100	2,2
Copolymère MMA/DOPO-MAP	35400	2,2
Copolymère MMA/DOPO-M6P	43300	2,8

Tableau 54. Suivi par SEC du PMMA et des copolymères de composition 90/10 dans le THF, c = 2,5 mg.L⁻¹

3.4. Composition moyenne des copolymères

Dans ce qui suit nous indiquons brièvement comment nous pouvons calculer la composition molaire moyenne des copolymères à partir des spectres RMN ¹H.

3.4.1. Copolymères MMA/DOPO-HEMA

dans CDCl₃ :

Les pics entre 8 ppm et 7 ppm sont utilisés pour connaître la valeur de l'aire d'un hydrogène du motif DOPO-HEMA (partie aromatique du DOPO, en enlevant l'aire correspondant au solvant chloroforme non-deutéié à 7,27 ppm) et du pic à 3,5 ppm (auquel il faut enlever l'aire résiduelle due à l'éther diéthylique) pour les hydrogènes du motif MMA.

$$\tau_{DOPO-HEMA,CDCl_3} = \frac{n_{\text{motifsDOPO-HEMA}}}{n_{\text{motifsMMA}}} = \frac{A_{H,DOPO-HEMA}}{A_{H,MMA}}$$

$$= \frac{\left[\frac{A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5 - A_{CHCl_3}}{8} \right]_{DOPO-HEMA}}{\left[\frac{A_3 - A_{CH_2,ether}}{3} \right]_{MMA}}$$

dans DMSO-d₆ :

Pour calculer l'aire des hydrogènes du motif DOPO-HEMA, les pics aromatiques sont utilisés (il n'y a pas de pic solvant à retrancher contrairement au spectre dans le CDCl₃). Pour identifier indirectement l'aire des hydrogènes des motifs MMA, les pics à 1,7 ppm et 0,6 ppm qui sont caractéristiques des deux types de motifs, sont utilisés.

$$\tau_{DOPO-HEMA,DMSO-d_6} = \frac{n_{\text{motifsDOPO-HEMA}}}{n_{\text{motifsMMA}}} = \frac{A_{H,DOPO-HEMA}}{A_{H,MMA}}$$

$$= \frac{\left[\frac{A_{1-6}}{8} \right]_{DOPO-HEMA}}{\left[\frac{A_{II} - 2 \times \left[\frac{A_{1-6}}{8} \right]_{DOPO-HEMA} + A_I - 3 \times \left[\frac{A_{1-6}}{8} \right]_{DOPO-HEMA}}{5} \right]_{MMA}}$$

3.4.2. Copolymères MMA/DOPO-AP

dans $CDCl_3$:

Pour calculer l'aire des hydrogènes du motif DOPO-HEMA, les pics aromatiques seront utilisés (il faudra retrancher l'aire due au solvant $CHCl_3$, comme pour le spectre du poly(MMA-DOPO-HEMA) dans $CDCl_3$). Pour identifier indirectement l'aire des hydrogènes des motifs MMA, le pic à 3,5 ppm comporte l'aire de trois H du motif MMA et les CH_2 de l'éther diéthylique résiduel, parallèlement les pics entre 2,4 ppm et 0,1 ppm contiennent les CH_3 de l'éther diéthylique, les CH_2 et CH_3 des deux motifs ainsi que quatre CH_2 de la chaîne carbonée du motif DOPO-AP. Il faudra donc établir un système à deux équations pour retrouver l'aire d'un hydrogène du motif MMA.

$$\tau_{DOPO-AP,CDCl_3} = \frac{n_{\text{motifsDOPO-AP}}}{n_{\text{motifsMMA}}} = \frac{A_{H,DOPO-AP}}{A_{H,MMA}}$$

$$A_{H,DOPO-AP} = \left[\frac{A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5 - A_{CHCl_3}}{8} \right]_{DOPO-AP}$$

Les résultats obtenus sont faux (valeur négative) et incohérents. La présence d'autres traces de solvants et/ou d'eau dans la zone 2,4-0,1 ppm par exemple pourrait l'expliquer. Le même problème se posera pour l'interprétation du spectre dans $DMSO-d_6$.

3.4.3. Copolymères MMA/DOPO-MAP

dans $CDCl_3$:

Le même problème est rencontré que pour le copolymère MMA/DOPO-AP.

dans $DMSO-d_6$:

$$\tau_{DOPO-MAP,DMSO-d_6} = \frac{n_{\text{motifsDOPO-MAP}}}{n_{\text{motifsMMA}}} = \frac{A_{H,DOPO-MAP}}{A_{H,MMA}} = \frac{\left[\frac{A_{1-6}}{8} \right]_{DOPO-MAP}}{\left[\frac{A_2}{2} \right]_{MMA}}$$

3.5. Obtention de copolymères contenant 2,53 % massique de phosphore

Dans la littérature, il est fréquent d'utiliser une valeur fixe du pourcentage massique du phosphore contenu dans un matériau polymère afin de comparer l'efficacité des motifs à caractère RF contenant du phosphore (comme 2,53 %¹⁵⁶, 3 %⁵⁵⁵, 3,5 %^{101,102}, 5 %¹⁸⁹, 10 %⁴⁸). Le taux de 2,53 %

est équivalent à un PMMA chargé de 8 % d'acide phosphorique qui a un IO égal à 21 (ce qui correspond à un PMMA auto-extinguible à l'air)^{146,328,556}. Le calcul de la quantité de résine à utiliser pour obtenir une résine contenant un taux fixe de phosphore massique a été déterminé.

Le taux de phosphore contenu dans une résine composée de deux comonomères dont un phosphoré :

$$\tau_{P\%} = \frac{m_{\text{mono}} \times \tau_{P\%,\text{mono}}}{m_{\text{mono}} + m_{\text{res}}}$$

Or, le taux de phosphore du monomère en contenant peut s'écrire :

$$\tau_{P\%,\text{mono}} = \frac{M_P \times i_P}{M_{\text{mono}}} \times 100$$

Soit,

$$\tau_{P\%} = \frac{m_{\text{mono}} \times \frac{M_P \times i_P \times 100}{M_{\text{mono}}}}{m_{\text{mono}} + m_{\text{res}}} \Rightarrow m_{\text{mono}} \times \frac{M_P \times i_P \times 100}{M_{\text{mono}}} = \tau_{P\%} \times (m_{\text{mono}} + m_{\text{res}})$$

$$\tau_{P\%} \times m_{\text{res}} = m_{\text{mono}} \times \frac{M_P \times i_P \times 100}{M_{\text{mono}}} - \tau_{P\%} \times m_{\text{mono}}$$

$$\Rightarrow m_{\text{res}} = \frac{m_{\text{mono}} \times M_P \times i_P \times 100}{\tau_{P\%} \times M_{\text{mono}}} - m_{\text{mono}}$$

Avec m_{res} : masse de la résine (monomère non-phosphoré)

m_{mono} : masse du monomère phosphoré

M_P : masse molaire du Phosphore

M_{mono} : masse molaire du monomère phosphoré

i_P : nombre d'atome de phosphore du monomère

Équation 5. Détermination de la masse de monomère non-phosphoré dans un copolymère

Dans le cas présent, si le taux de phosphore est fixé 2,53 % en masse, et dans le cas d'un monomère monophosphoré, la masse de MMA à peser est :

$$m_{\text{MMA}} = \frac{3100 \times m_{\text{mono}}}{2,53 \times M_{\text{mono}}} - m_{\text{mono}}$$

Équation 6. Masse de MMA à peser pour obtenir un copolymère contenant 2,53 % de phosphore en masse

Calcul de la quantité molaire théorique de comonomère phosphoré correspondant à des copolymères contenant 2,53 % P :

En reprenant la formule :

$$m_{\text{MMA}} = \frac{3100 \times m_{\text{mono}}}{2,53 \times M_{\text{mono}}} - m_{\text{mono}}$$

$$m_{\text{MMA}} + m_{\text{mono}} = \frac{3100 \times m_{\text{mono}}}{2,53 \times M_{\text{mono}}}$$

$$\frac{2,53}{3100} \times (m_{\text{MMA}} + m_{\text{mono}}) = \frac{m_{\text{mono}}}{M_{\text{mono}}} = n_{\text{mono}}$$

En rapportant n_{mono} à la quantité totale de monomère il vient :

$$\frac{n_{\text{mono}}}{n_{\text{mono}} + n_{\text{MMA}}} = \frac{\frac{2,53}{3100} \times (m_{\text{MMA}} + m_{\text{mono}})}{\frac{2,53}{3100} \times (m_{\text{MMA}} + m_{\text{mono}}) + \frac{m_{\text{MMA}}}{M_{\text{MMA}}}}$$

Équation 7. Quantité molaire de comonomère phosphoré contenue dans copolymères contenant 2,53 % de phosphore

Il est alors possible de calculer le pourcentage molaire de comonomère phosphoré à insérer dans le copolymère pour atteindre un pourcentage massique de phosphore de 2,53 % (Tableau 55).

Monomère phosphoré	Taux de phosphore du monomère (%)	Pourcentage molaire de monomère pour 2,53% P
DOPO-AS	9,30	10,09
DOPO-HEMA	9,00	10,20
DOPO-AP	8,70	10,34
DOPO-M3P	9,06	10,18
DOPO-M4P	8,70	10,33
DOPO-MAP	8,37	10,48
DOPO-M6P	8,06	10,64
DOPO-M11P	6,82	11,50

Tableau 55. Calcul du pourcentage molaire de comonomère phosphoré correspondant à un pourcentage massique de phosphore de 2,53%

En conclusion, la quantité de phosphore (2,53 % massique) qui sert parfois de référence pour comparer l'efficacité des résines ignifugées est très voisine des copolymères 90/10 qui contiennent 10% molaire de monomère phosphorés. Les copolymères 80/20 ont un taux massique de phosphore proche de 5 % qui est aussi parfois pris comme référence dans la littérature¹⁸⁹. Des proportions molaires des comonomères de 10 %, 20 %, 30 %, 40 % et 50 % sont choisies (soit environ de 30 à 80 % massique). Ces compositions correspondent donc à des fractions massiques de phosphore contenues dans les matériaux tout à fait comparables à celles trouvées dans la littérature.

3.6. Taux de monomères résiduels et composition expérimentale des copolymères

Le rendement massique est défini comme le rapport entre la masse de copolymère (récupéré après précipitation et séchage) et la masse des comonomères initiaux.

Copolymères 90/10	Masse après précipitation	Rendement massique	Monomère résiduel
Homopolymère dans CDCl ₃	0,221 (0,300)	74 %	0,6 %
MMA/DOPO-AS dans CDCl ₃	0,276 (0,370)	75 %	1,0 %
MMA/DOPO-HEMA dans DMSO-d ₆	0,297 (0,373)	80 %	1,1 %
MMA/DOPO-AP dans CDCl ₃	0,345 (0,377)	92 %	0,5 %
MMA/DOPO-MAP dans DMSO-d ₆	0,381 (0,356)	93 %	5,3 %

Tableau 56. Exemples de rendements massiques et taux de monomères résiduels expérimentaux

Le taux de monomère résiduel (molaire) est estimé par RMN ^1H avant précipitation (**Tableau 56**), il correspond au rapport entre la somme pondérée des intégrations correspondantes aux monomères sur la somme pondérée des monomères et du copolymère.

Les compositions molaires moyennes des copolymères sont calculées à partir des proportions en comonomères déterminées par RMN ^1H (**Tableau 57**). Les compositions expérimentales peuvent varier légèrement par rapport à la quantité de monomère de départ. L'écart est souvent inférieur à 2 % mais parfois plus (jusqu'à 8 %). Ces compositions réelles seront utilisées dans l'exploitation des résultats même si dans la nomenclature des copolymères, par souci de simplicité, nous conserverons l'indication de la composition initiale du mélange de monomères. La quantité de monomère résiduel dans MMA/DOPO-MAP paraît un peu élevée.

Composition molaire théorique	MMA/DOPO-HEMA %mol MMA exp	MMA/DOPO-AP %mol MMA exp	MMA/DOPO-MAP %mol MMA exp	MMA/DOPO-M3P %mol MMA exp	MMA/DOPO-M4P %mol MMA exp	MMA/DOPO-M6P %mol MMA exp
50-50	52,9	52,8	47,4	48,8	45,4	54,5
60-40	60,0	60,9	68,5	56,8	68,0	61,2
70-30	67,8	70,4	70,4	71,5	74,5	78,0
80-20	84,9	79,5	81,3	82,5	85,6	86,2
90-10	93,3	88,7	90,6	92,5	94,6	93,0

Tableau 57. Compositions molaires moyennes des copolymères

Le rapport entre monomère et amorceur dans les copolymérisations modifie très légèrement la composition expérimentale des copolymères (**Tableau 58**) Ce résultat est attendu dans la mesure où, dans les conditions utilisées, ce sont les étapes de propagation qui contrôlent la composition des macromolécules produites.

Echantillons (8h ou 15h)	$r_{M/A}$	%DOPO-X	%MMA
copo(MMA/DOPO-HEMA) 90/10	200	8,5	91,5
	100	10,5	89,5
	50	7,9	92,1
copo(MMA/DOPO-AP) 90/10	200	9,1	90,9
	100	9,5	90,5
	50	8,1	91,9
copo(MMA/DOPO-MAP) 90/10	200	9,9	90,1
	100	10,4	89,6
	50	8,4	91,6

Tableau 58. Influence du ratio monomère/amorceur $r_{M/A}$ sur le taux de monomères résiduels

3.7. Etude des températures de transition vitreuse des copolymères

3.7.1. Comparaison des T_g des homopolymères

Les homopolymères ont été analysés par DSC afin de connaître leurs températures de transitions vitreuses, celles-ci sont reportées dans le **Tableau 59**. Dans ce qui suit nous allons commenter les valeurs de T_g en faisant référence à la structure chimique des unités de répétition. Du fait du manque de solubilité des homopolymères, il n'a pas été possible de déterminer leurs masses molaires moyennes (en nombre ou en masse). Or ce dernier paramètre est susceptible de modifier la

T_g . Donc nous resterons prudents dans nos commentaires en gardant à l'esprit que certaines des variations observées pourraient provenir de différences de distributions de masses molaires.

Une tendance semble se dégager : les bras espaceurs court sont propices à des plus hautes T_g . La présence d'un groupement méthyle dans la chaîne principale a une influence très limitée sur la T_g : le poly(DOPO-AP) et le poly(DOPO-MAP) ont des T_g proches (respectivement 68,7 °C et 71,8 °C). Ceci peut être attribué à la prédominance de l'effet du groupement latéral constitué d'une chaîne hydrocarbonée et d'un groupement volumineux en extrémité (voir dans le tableau 48 la comparaison entre le poly(acrylate de pentyle) et le poly(méthacrylate de pentyle). En revanche l'environnement chimique du phosphore semble avoir un fort impact si l'on compare les T_g des poly(DOPO-HEMA) et poly(DOPO-M3P) qui comptent chacun trois atomes (ou groupe d'atomes) entre le motif DOPO et la fonction polymérisable (respectivement 64,1 °C et 128,3 °C).

Nature	T_g des homopolymères
PMMA	116
poly(DOPO-HEMA)	64,1
poly(DOPO-AP)	68,7
poly(DOPO-M3P)	128,3
poly(DOPO-M4P)	118
poly(DOPO-MAP)	71,8
poly(DOPO-M6P)	89
poly(DOPO-M11P)	37,2

Tableau 59. Températures de transition vitreuse du PMMA et des homopolymères

Dans un second temps, les températures de transition vitreuse des homopolymères synthétisés peuvent être comparées à celle du PMMA radicalaire. Il s'avère que mis à part dans deux cas, ces températures sont plus basses.

Homopolymère	Longueur de l'espaceur	T_g (°C)	(méth)acrylate équivalent	T_g (°C) ^{557,558}	ΔT_g
poly(DOPO-HEMA)	4	64,1	poly(méthacrylate de 2-hydroxyéthyle)	77 (71,3 ^a)	-12,9
			poly(méthacrylate d'éthyle)	63	1,1
poly(DOPO-AP)	5	68,7	poly(acrylate de pentyle)	-16	84,7
poly(DOPO-M3P)	3	128,3	poly(méthacrylate de propyle)	42	86,3
poly(DOPO-M4P)	4	118	poly(méthacrylate de butyle)	20	98
poly(DOPO-MAP)	5	71,8	poly(méthacrylate de pentyle)	2	65,5
poly(DOPO-M6P)	6	89	poly(méthacrylate d'hexyle)	-5	94
poly(DOPO-M11P)	11	37,2	poly(méthacrylate de décyle)	-63	100,2
			poly(méthacrylate de dodécyle)	-55	92,2

^a Effectué au laboratoire

Tableau 60. Températures de transition vitreuse des homopolymères et de leur « équivalent » (méth)acrylate

Troisièmement, la comparaison peut se faire entre le monomère à base de DOPO et un (méth)acrylate « équivalent » possédant un groupe éther alkyle de longueur égale à celle du bras espaceur (Tableau 60). La présence d'un groupe encombrant (motif DOPO) à la place d'un hydrogène en extrémité du groupe latéral a un fort impact sur la T_g . En effet la présence du groupe encombrant augmente la T_g de 65 °C à 100 °C dans le cas des chaînes bras espaceurs alkyles. L'effet inverse est observé dans le cas du poly(DOPO-HEMA) : le poly(méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) a une T_g supérieure de 13 °C. Ceci peut être justifié par le fait que la présence de l'hydroxyle est à l'origine de

la formation de liaisons hydrogène et qu'il ne s'agit donc pas que de questions stériques dans l'exemple du PHEMA. La présence du motif DOPO a donc un effet positif intéressant sur la T_g en limitant sa forte diminution induite par les groupes latéraux flexibles que sont les chaînes hydrocarbonées.

Dans la littérature a été rapporté une corrélation entre le nombre de groupements $-CH_2-$ du bras espaceur et l'inverse de la température de transition vitreuse des polymères considérés⁵⁵⁹ (des polyamides avec des groupes latéraux alkylphthalimides). La **Figure 164** montre cette corrélation avec les poly(DOPO-MXP) moins précise que dans l'article mais la tendance existe.

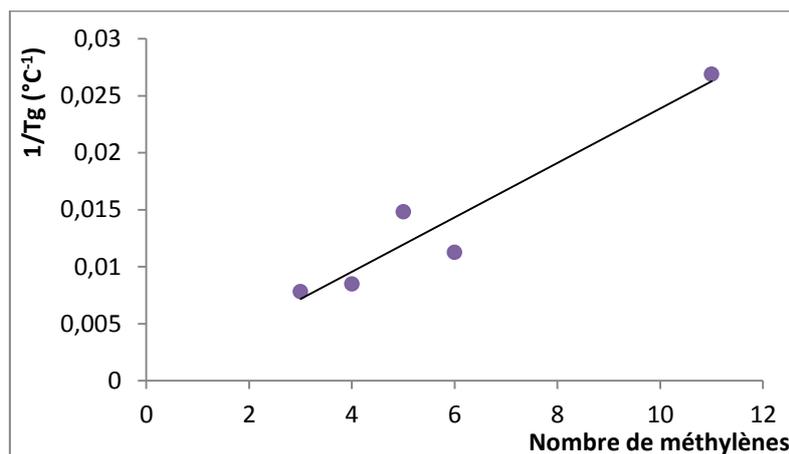


Figure 164. Corrélation du nombre de groupements méthylènes des bras espaceurs avec $1/T_g$ pour les poly(DOPO-MXP)

3.7.2. Evolution des T_g des copolymères selon la proportion moyenne de comonomère à base de phosphore

En traçant les T_g en fonction des compositions moyennes expérimentales des différents copolymères obtenus plusieurs tendances sont visibles (**Figure 165 et 166**). Les T_g des copolymères sont intermédiaires entre celle de l'homopolymère MMA et celles des homopolymères de monomères à potentiel ignifugeant respectifs. Il apparaît que les T_g des copolymères de MMA/DOPO-MAP sont très légèrement au dessus de ce que prévoit la loi de Fox quand celles des copolymères de MMA/HEMA et MMA/DOPO-AP sont très en dessous (**Figure 165**). Les T_g des poly(MMA/DOPO-MXP) dans leur ensemble respectent bien la loi de Fox (sauf dans le cas MMA/DOPO-M4P).

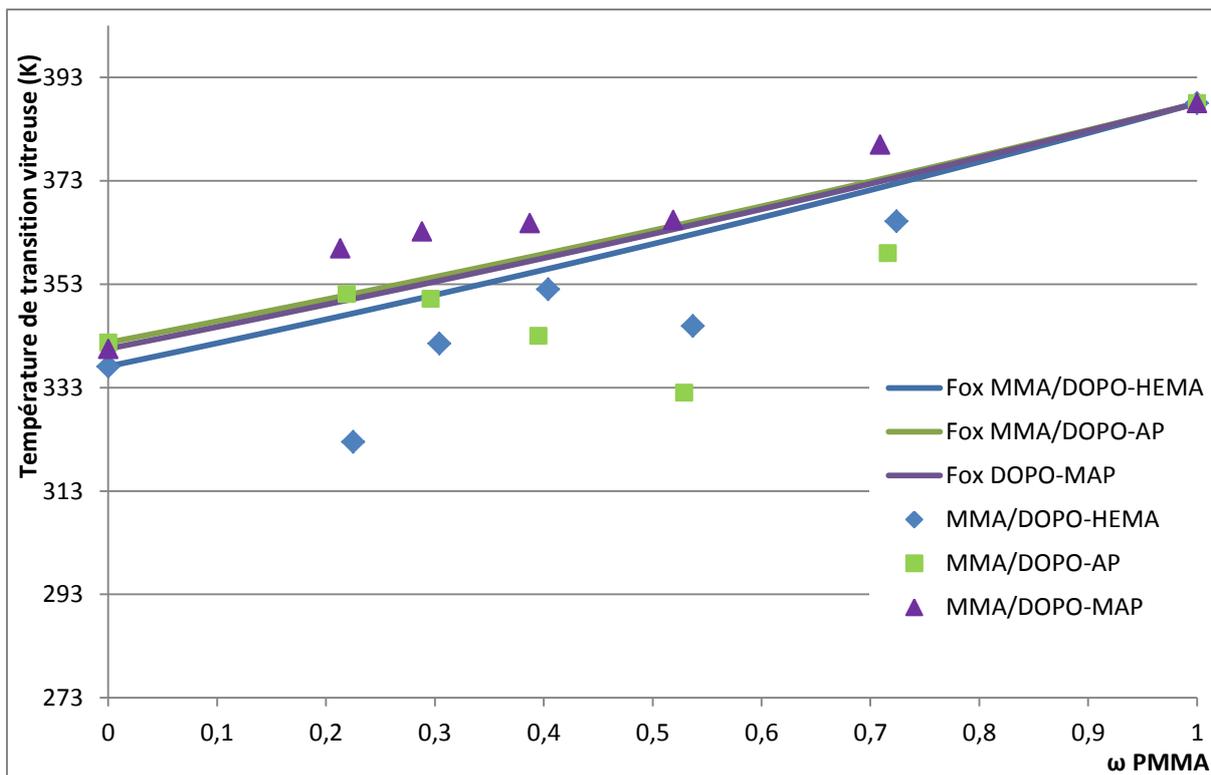


Figure 165. Evolution des températures de transition vitreuse en fonction des compositions expérimentales (fraction massique) des copolymères selon la nature de la fonction polymérisable et comparaison avec les courbes théoriques issues de la loi de Fox

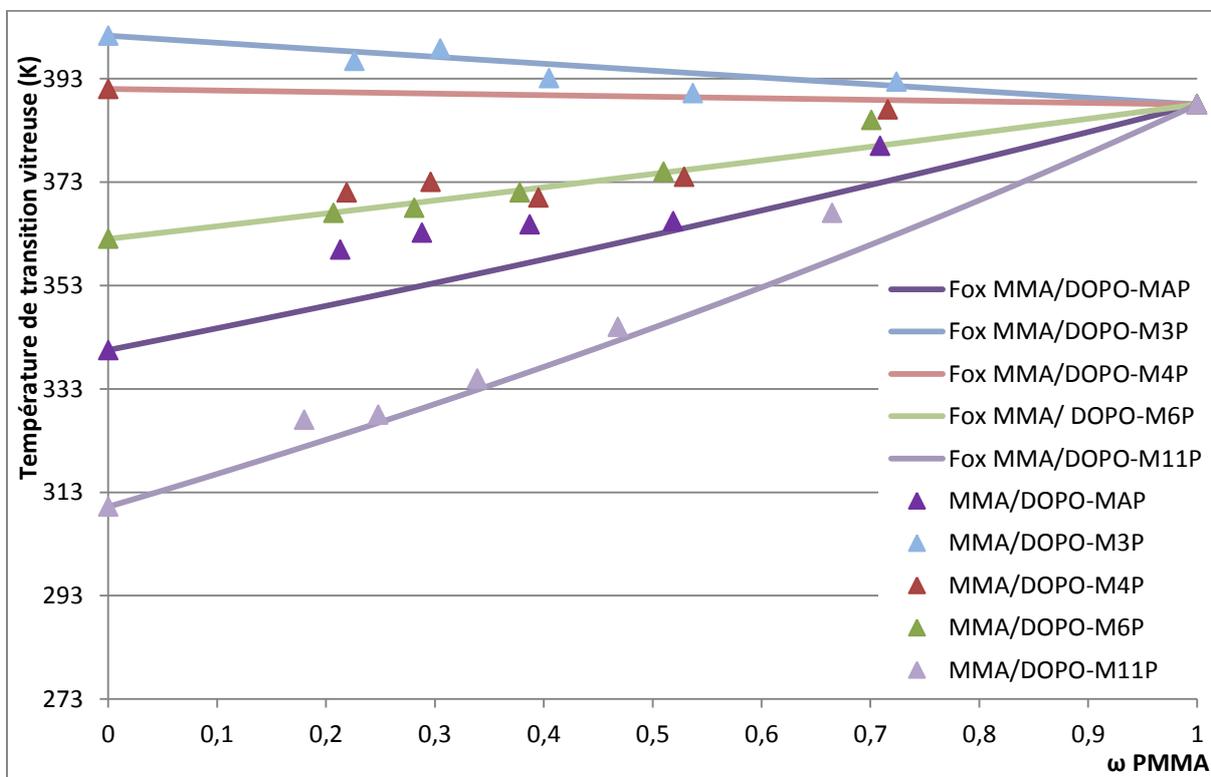


Figure 166. Evolution des températures de transition vitreuse en fonction des compositions expérimentales (fraction massique) des copolymères selon la longueur du bras espaceur (DOPO-MXP) et comparaison avec les courbes théoriques issues de la loi de Fox

Concernant le poly(MMA-DOPO-AP), la T_g suit une tendance très inférieure à une loi de Fox au-delà de 60 % de MMA. Il est donc possible de dire que le fait de passer du monomère acrylate phosphoré (DOPO-AP) au monomère méthacrylate phosphoré (DOPO-MAP) a une influence positive sur la T_g (notamment aux taux de MMA élevés). Concernant le DOPO-HEMA, le comportement observé est intermédiaire. La **Figure 167** présente l'influence de la copolymérisation de d'acrylate de méthyle et de méthacrylate de méthyle sur la T_g : l'acrylate a une influence assez négative (la courbe est en dessous de la courbe théorique de Fox qui est utilisée la plupart du temps). Le DOPO-AP qui est aussi un acrylate a une influence encore plus négative.

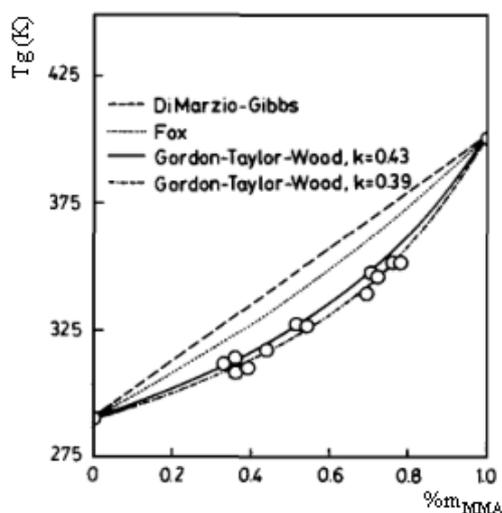


Figure 167. Températures de transition vitreuse de copolymères (acrylate de méthyle-méthacrylate de méthyle)⁵⁶⁰

3.7.3. Influence de la longueur des chaînes sur la T_g des copolymères

Un autre paramètre a été modifié lors de la polymérisation : le rapport molaire initial entre le monomère et l'amorceur $r_{M/A}$ (**Tableau 61**). Il est croissant de 50 à 100 et à 200. Il est attendu que ce paramètre modifie la distribution de masses molaires des copolymères produits.

Echantillons (8h ou 15h)	$r_{M/A}$	T_g (°C)
copo(MMA/DOPO-HEMA) 90/10	200	98,5
copo(MMA/DOPO-HEMA) 90/10	100	92,2
copo(MMA/DOPO-HEMA) 90/10	50	70,7
copo(MMA/DOPO-AP) 90/10	200	88,4
copo(MMA/DOPO-AP) 90/10	100	86,0
copo(MMA/DOPO-AP) 90/10	50	66,9
copo(MMA/DOPO-MAP) 90/10	200	92,8
copo(MMA/DOPO-MAP) 90/10	100	104
copo(MMA/DOPO-MAP) 90/10	50	86,1

Tableau 61. Influence du rapport molaire initial monomère/amorceur $r_{M/A}$ sur les T_g

Le but des manipulations suivantes a été d'observer l'influence de la longueur des chaînes polymères (qui sont censées augmenter lorsque $R_{M/A}$ augmente). Le véritable paramètre qu'il faudrait comparer est M_n qui est difficilement obtenu ou impossible à connaître en SEC du fait du manque de solubilité des homopolymères et copolymères. Les compositions des copolymères étant très proches des 10 % (voir tableau 47) on peut comparer ces valeurs (**Figure 168**). Si la quantité de monomère par rapport à l'amorceur diminue (50:1), la longueur des chaînes polymères diminue

statistiquement, la diminution de T_g observée est donc liée à ce phénomène. En augmentant le rapport monomère/amorceur (200:1), les T_g stagnent.

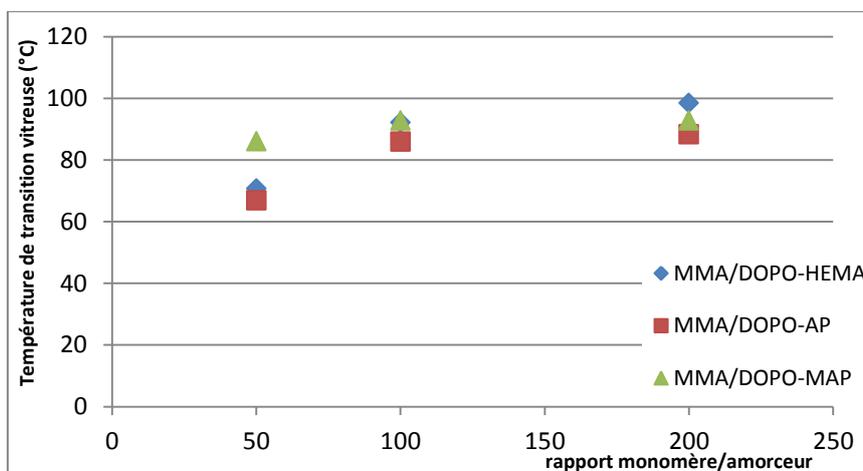


Figure 168. Evolution de la température de transition vitreuse selon le rapport entre les comonomères et l'amorceur

Globalement la T_g augmente logiquement avec le rapport monomère/amorceur sauf dans le cas du copolymère MMA/DOPO-MAP dont la T_g diminue pour le rapport $R_{M/A}$ égal à 200.

3.7.4. Influence de l'ajout de DOPO sur la T_g du PMMA pur

Afin de compléter la connaissance de l'influence de la copolymérisation du MMA avec des monomères contenant le motif DOPO, il est nécessaire de voir quelle est l'influence du DOPO lorsqu'il est ajouté dans le PMMA pur (Figure 169). Les mélanges ont été préparés en solution puis séchés.

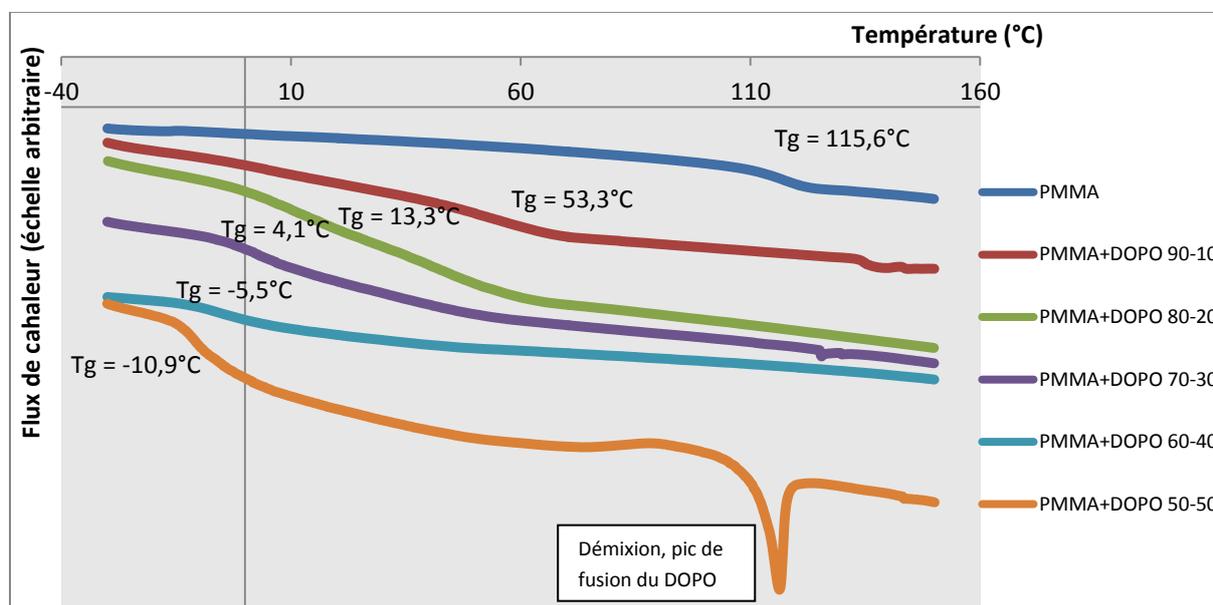


Figure 169. Influence du DOPO en additif sur la T_g du PMMA

L'ajout de DOPO dans le PMMA a pour conséquence une chute de la température de transition vitreuse. En effet, pour seulement 10 % molaire de DOPO la T_g passe de 115 °C à 53 °C et fini par être négative avec un pourcentage croissant. Le DOPO a un effet plastifiant sur la matrice PMMA. L'impact négatif sur la T_g du DOPO introduit par la voie « additive » est donc beaucoup plus important que pour le DOPO introduit par la voie « réactive », confirmant l'intérêt de la

copolymérisation pour conserver de bonnes propriétés mécaniques. Dans le mélange PMMA/DOPO 50/50 la présence d'un pic de fusion à 116 °C montre la présence de zones de séparation de phase contenant du DOPO.

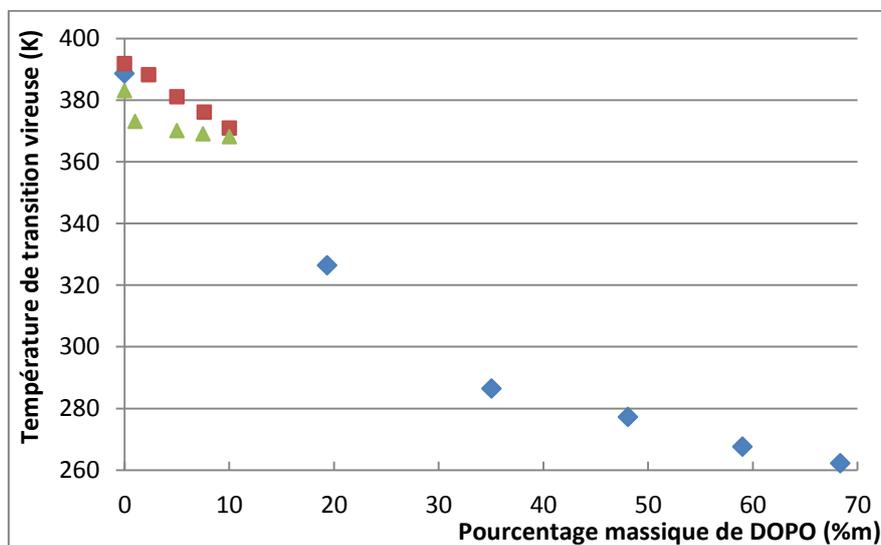


Figure 170. Effet du pourcentage massique sur la T_g des mélanges PMMA/DOPO expérimentaux (losanges bleus), selon une thèse (carrés rouges)¹⁹⁷ et un article (triangles verts)⁴⁵⁹

Dans la littérature, deux références exposent l'effet de l'ajout de DOPO dans une matrice PMMA. Ces références se focalisent sur l'effet de la molécule à des concentrations massique en deçà de 10 %. Nos résultats sont cohérents avec ceux de la littérature même s'ils explorent des mélanges contenant beaucoup plus de DOPO (**Figure 170**). Par ailleurs, une des deux études citées utilise un procédé d'extrusion pour lequel les auteurs évoquent des réactions entre les extrémités des chaînes de PMMA et les molécules de DOPO ce qui doit certainement avoir un impact sur les évolutions observées.

4. Conclusion

Cette partie a décrit l'homopolymérisation et la copolymérisation des monomères à base de DOPO sélectionnés dans la partie précédente (chapitre 3). Il s'avère que certains monomères n'homopolymérisent pas, c'est le cas du DOPO-AS et du DOPO-M11P, cependant un monomère incapable d'homopolymériser peut parfois être copolymérisé et c'est le cas du DOPO-M11P qu'il est possible d'associer avec le MMA. La **Figure 171** récapitule les monomères qui ont été copolymérisés avec le MMA et qui ont donc le potentiel d'être utilisés dans les résines. Le potentiel en termes de stabilité thermique des copolymères préparés sera exploré dans le chapitre suivant.

La dernière partie de ce chapitre montre l'intérêt des monomères porteurs du groupement DOPO, à l'égard de la T_g . En effet, leur incorporation dans les chaînes macromoléculaires permet de limiter la diminution de T_g du matériau en comparaison du cas où le DOPO est mélangé avec le PMMA.

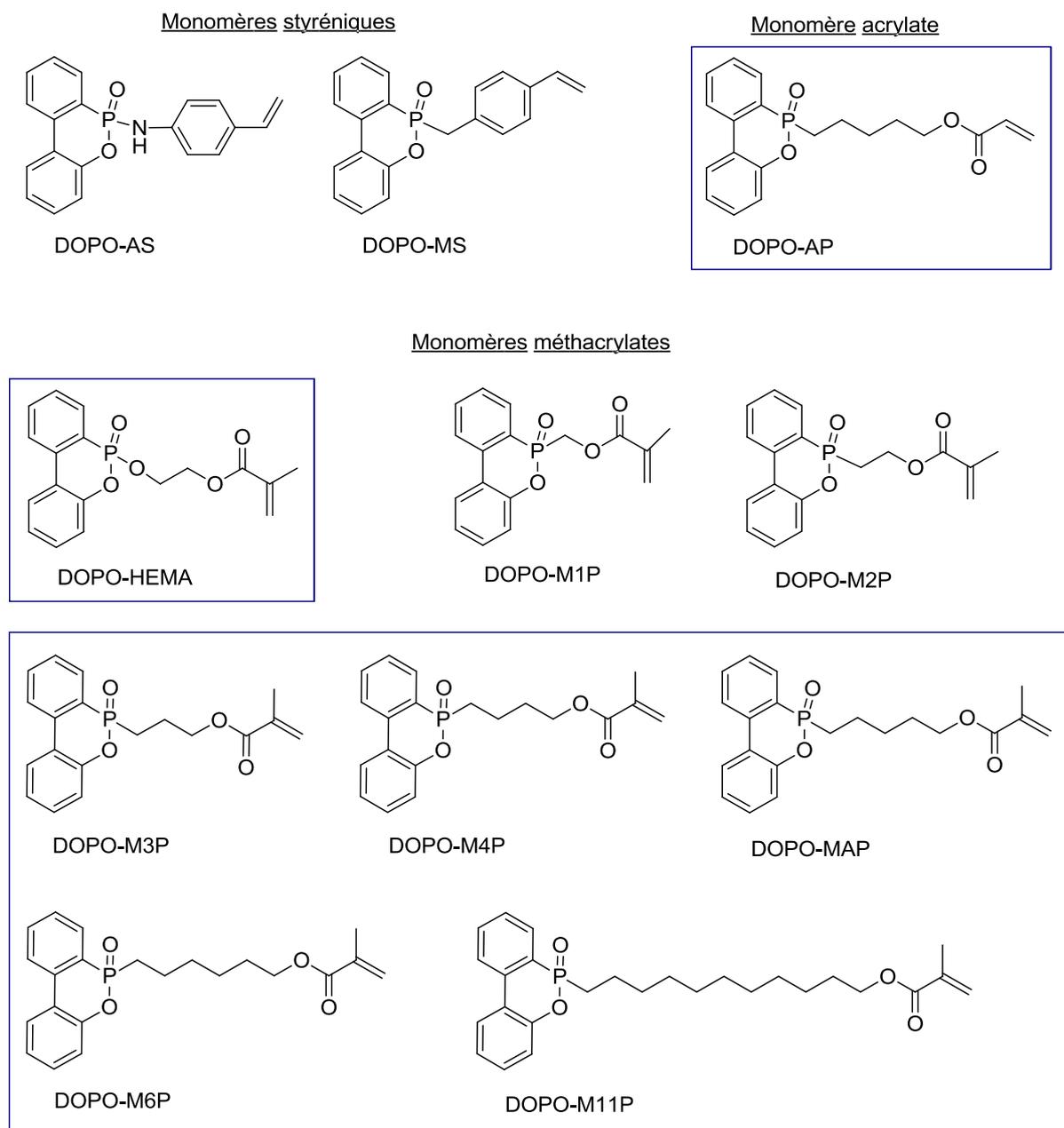


Figure 171. Récapitulatif des monomères phosphorés copolymérisés avec le MMA

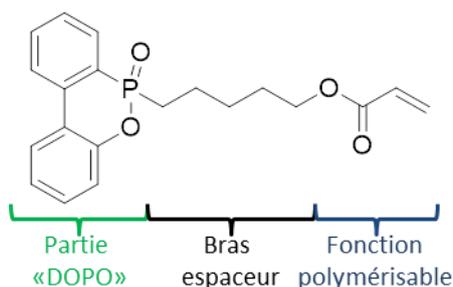
A ce niveau, la pertinence de la voie réactive est mise en avant : l'effet de l'ajout simple de DOPO dans une résine PMMA montre ses limites par la dégradation très importante de ses caractéristiques thermomécaniques alors qu'une copolymérisation entre le MMA et un monomère DOPO-méthacrylate possédant une longueur de bras espaceur faible montre des T_g très intéressantes.

Chapitre 5 – Dégradation thermique des homopolymères et copolymères

1. Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons notamment confirmé tout l'intérêt de l'ignifugation réactive plutôt qu'additive : la copolymérisation du MMA avec des monomères à base de DOPO permet de conserver une température de transition vitreuse proche du PMMA alors que l'ajout de DOPO à une matrice PMMA dans des proportions équivalentes a un effet plastifiant.

Ce chapitre est consacré à l'étude et à la comparaison des caractéristiques de stabilité thermique des homopolymères et copolymères avec le PMMA et les mélanges physiques de PMMA et de DOPO. Nous tâcherons de mettre en évidence l'influence de trois caractéristiques structurales des unités de répétition RF sur la stabilité thermique. Tout d'abord la nature chimique du groupement phosphoré (en particulier l'atome qui est lié au phosphore). Ensuite, la longueur du bras alkyle espaceur (le nombre de groupes méthylènes modifie la nature du combustible). Enfin, la nature de la chaîne principale.



Nous avons montré dans le chapitre 4 que la longueur de cette chaîne hydrocarbonée a une influence importante sur la valeur de la T_g .

La recherche bibliographique sur l'influence de la longueur du bras espaceur sur les propriétés RF révèle que ce paramètre a été très peu considéré de façon détaillée. Une des seules sources d'informations exploitables dans ce domaine est la thèse de P. Chaudron¹⁴⁶ qui concerne également des monomères méthacrylates à base de phosphore. Dans ces travaux, l'impact sur l'indice d'oxygène (le pourcentage d'oxygène nécessaire pour qu'un échantillon brûle plus de 30 secondes; aussi noté IO) est mesuré pour une quantité de phosphore fixée à 2,53 % en masse dans les copolymères^d. Un ensemble de co-monomères phosphorés est utilisé, dans lesquels la longueur de la chaîne carbonée varie de 2 à 12 méthylènes. Les valeurs d'IO atteignent un maximum vers 6-8 méthylènes. L'auteur explique qu'une certaine quantité de carbone est nécessaire pour former une couche carbonée isolante au moment de la combustion mais qu'une trop grande quantité fournira plus de combustible. Nous utiliserons les copolymères préparés avec les monomères de type DOPO-MXP pour analyser l'impact de la longueur du groupement espaceur.

^d Ce taux de 2,53 % est équivalent à un PMMA chargé de 8 % d'acide phosphorique qui a un IO égal à 21 (ce qui correspond à un PMMA auto-extinguible).

La nature de la chaîne principale modifie considérablement la stabilité thermique du matériau. En particulier, l'usage d'un monomère acrylique ou méthacrylique peut conduire à des résultats très différents⁵⁶¹. Afin de mettre en évidence cet effet, nous comparerons les propriétés des copolymères préparés avec le DOPO-AP et le DOPO-MAP.

Enfin, dans le but d'apprécier l'impact de la nature de l'atome lié au phosphore, nous comparerons les résultats relatifs aux copolymères préparés avec le DOPO-HEMA et le DOPO-M3P. En effet, ces deux monomères diffèrent seulement par la nature du groupement lié à l'atome de phosphore : un oxygène dans le cas du DOPO-HEMA et un méthylène pour le DOPO-M3P.

Les résultats qui suivent sont issus d'analyses PCFC et TGA. En PCFC (ou microcalorimétrie de combustion), une courbe de libération de chaleur est enregistrée par rapport à la température de la pyrolyse. Les données caractéristiques de l'analyse sont : le pHRR, en $W.g^{-1}$ (pic de vitesse de libération de chaleur), le HRC, en $J.g^{-1}.K^{-1}$ (capacité de libération de chaleur), le THR, en $kJ.g^{-1}$ (quantité totale de chaleur libérée) et T_{max} , en °C, (température à pHRR). Cette dernière température n'est pas une température d'inflammation puisque la PCFC est une expérience non-inflammatoire. La PCFC permet donc de repérer les réactions de dégradation à travers les dégagements de chaleur qu'ils occasionnent. D'un autre côté, la TGA est sensible aux pertes de matière et conduit donc à détecter les réactions de dégradation selon ce critère.

Il est très intéressant de pouvoir mettre en relation les analyses de PCFC et d'ATG, en effet bien que ces analyses soient toutes les deux relatives aux phénomènes de dégradation thermique, elles ne sont pas redondantes car elles ne mesurent pas la même chose. Dans la littérature les homopolymères et copolymères préparés avec le MMA et le DOPO-AA ou le DOP-HMA, qui ont des structures assez proches des monomères étudiés dans ce travail, n'ont été analysés que par l'une de ces méthodes (respectivement PCFC et TGA). La combinaison des deux analyses permet une meilleure appréciation de l'effet retardateur. Parfois seule l'ATG est faite et permet de comparer facilement des matériaux entre eux, mais le lien n'est pas fait avec le dégagement de chaleur induit lors de la dégradation. Or, un taux de dégagement de chaleur faible associé à une perte de masse significative n'est pas forcément négatif en termes de performances du matériau.

Les analyses PCFC et TGA seront menées dans un premier temps sous azote. Comme dit dans le chapitre bibliographique, les analyses en atmosphère inerte permettent de s'affranchir de nombreux mécanismes de thermooxydation résultant de la présence de l'oxygène (ajout) Dans un second temps les analyses TGA seront menées sous air.

Dans ce qui suit, la composition des mélanges physiques PMMA+DOPO tout comme celle des copolymères sera la composition molaire moyenne calculée sur la base des quantités de matière (moles) de DOPO, de monomères (avant polymérisation) et d'unités de répétition du PMMA. La dénomination des étapes de dégradation des matériaux se référera au PMMA (étapes n°1 à 3).

Remarque importante à propos de la lecture des thermogrammes en ATG et PCFC : souvent dans ce chapitre nous parlons de « pic 1 », « pic 2 », « pic 3 », la lecture se fait de gauche à droite. De plus, lorsque sont comparés les thermogrammes de deux composés, nous considérons l'existence (ou la disparition) de ces pics : il s'agit en fait des pics centrés autour des pics du PMMA donc proches des températures des pics de thermodégradation spécifiques du PMMA : pic 1 vers 160 °C, pic 2 vers 285 °C et pic 3 vers 380 °C. Les différents pics sont souvent en décalage de plusieurs °C (parfois plus), nous considérons ici qu'ils sont similaires à ceux du PMMA et engagent des mécanismes semblables.

2. Analyses TGA et PCFC des copolymères contenant du DOPO

Compte tenu du faible nombre de résultats disponibles dans la littérature à propos de l'usage du DOPO comme additif RF dans le PMMA, nous commencerons par une étude des mélanges de DOPO et de PMMA.

2.1. Etude de la dégradation thermique du PMMA, du DOPO et de leurs mélanges

Pour commencer le PMMA et le DOPO ont été analysés en PCFC et TGA. Un essai de répétabilité a été effectué avec le PMMA (**Figure 172**). Le PMMA, conformément à la littérature se dégrade en plusieurs étapes : une première étape vers 160 °C (scission des liaisons «tête-tête»), une seconde étape vers 285 °C (scission des doubles liaisons aux extrémités des chaînes) et une troisième vers 380 °C (scission aléatoire des chaînes) . Le fait que la deuxième étape soit significative est cohérent avec la masse molaire moyenne en nombre trouvée pour le PMMA (environ 20 000 g.mol⁻¹)³¹⁸.

La courbe DTG montre la présence de 3 pics de dégradation. Le troisième (291 °C) pic serait le résultat de la scission homolytique des liaisons tête-tête de la chaîne polymérique (pic faible) et de la dégradation amorcée par transfert de radicaux aux terminaisons insaturées.

Le PMMA se dégrade en TGA en 3 étapes comme en PCFC. La première étape atteint un maximum de vitesse vers 166 °C (160 °C en PCFC) correspondant à une perte de masse de 14,0 %. La seconde étape atteint sa vitesse maximale à 291 °C (287°C en PCFC) et provoquant une perte de masse de 25,2 %. Enfin, la troisième étape de dégradation atteint un maximum de vitesse à 385 °C (380 °C en PCFC) entraînant une perte de masse de 57,50 %.

Dans la littérature³¹⁴, la première étape de dégradation est associée à une fragilité relative des enchainements tête à tête provoquées par la polymérisation radicalaire (phénomène qui n'est pas rencontré pour les polymérisations contrôlées telles la RAFT ou la polymérisation anionique³¹⁷) et une éventuelle gazéification de stabilisants (comme les anti-UV), la seconde étape vient des réactions en bout de chaîne comportant des doubles liaisons, enfin la troisième étape est due à des scissions aléatoirement initiées dans les chaînes. Le comportement observé du PMMA est conforme à ces descriptions dans la littérature.

Le DOPO seul se dégrade en une seule étape entre 190 °C et 330 °C avec un maximum à 310 °C (et une libération de chaleur de 519 W.g⁻¹).

Les températures des différents pics de dégradation sont comparables en PCFC et en DTG. Le DOPO en TGA semble se dégrader en 3 étapes, alors que seule la seconde (très majoritaire) est vraiment marquée en PCFC. Une première étape avec un pic de vitesse vers 94 °C pourrait être une perte d'eau (le DOPO possède une forme hydratée mais cette température est trop basse, il s'agit donc d'une perte d'eau simple).

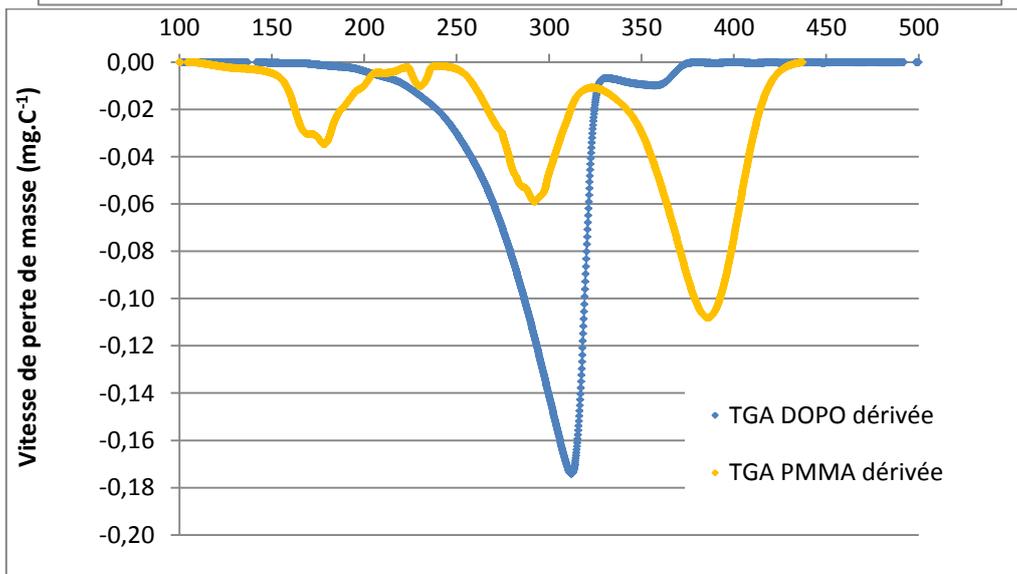
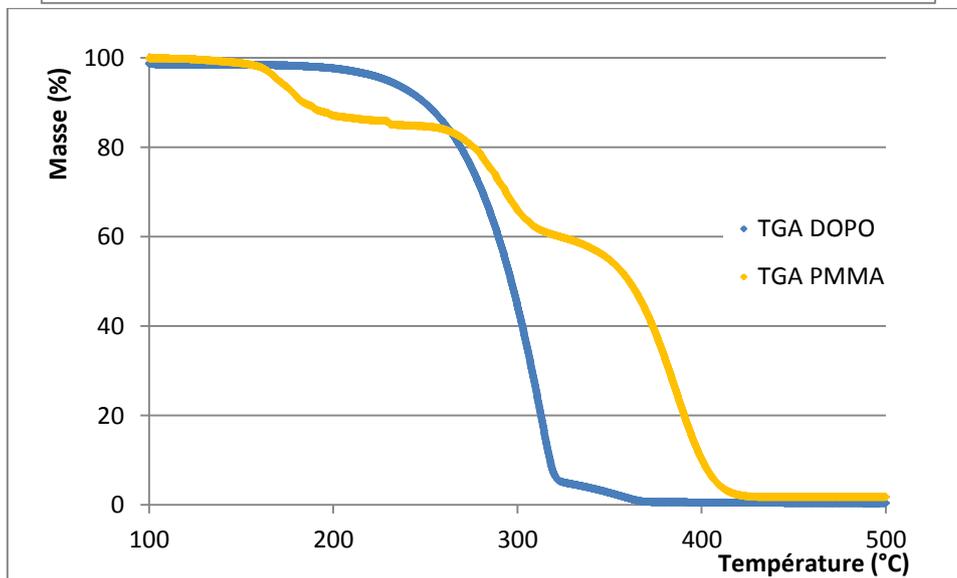
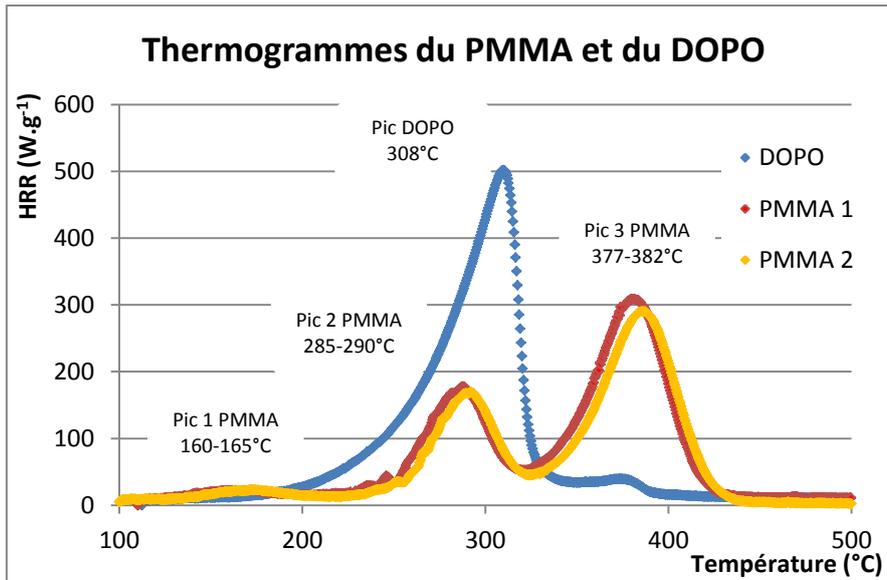


Figure 172. Thermogrammes du PMMA et du DOPO sous N_2 , de haut en bas : PCFC, TGA et TGA dérivée (DTG)

Le DOPO se dégrade également comme décrit dans la littérature^{465,562}, sur la même plage de température que la deuxième étape de dégradation du PMMA (et une partie de la première, **Figure 173**). Il existe dans la littérature des dérivés du DOPO qui ont des températures de dégradation légèrement différentes⁴⁶⁵ mais qui agiraient donc plus tardivement. De plus le DOPO est connu pour agir comme RF en phase gazeuse en piégeant les radicaux se libérant du matériau : la stratégie est donc d'agir avec le DOPO pour tenter de supprimer le dégagement de chaleur qui se produit lors cette deuxième étape, caractéristique du PMMA radicalaire.

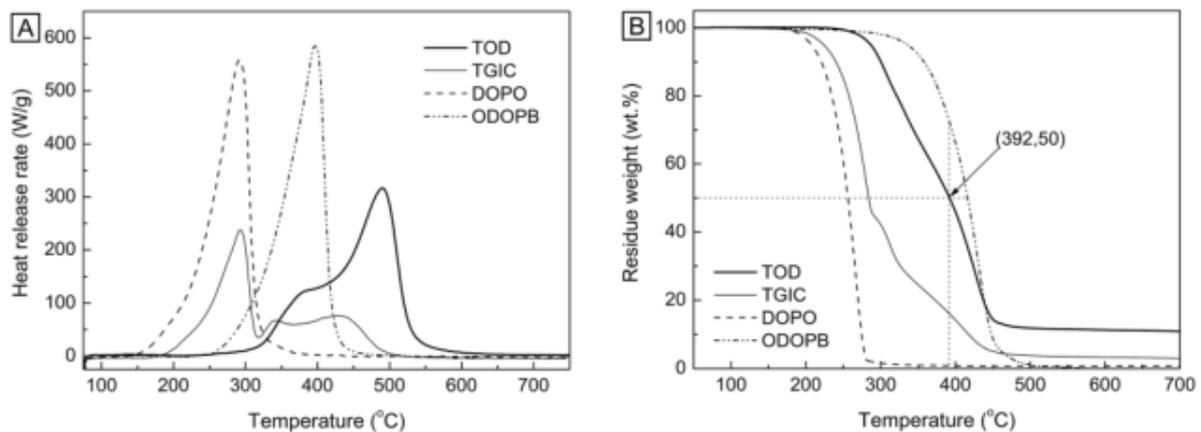


Figure 173. Thermogrammes de dégradation thermique sous azote du DOPO en PCFC (A) et TGA (B) (courbes en pointillé)

Lors des expériences de PCFC, le mélange physique PMMA/DOPO 90/10 montre les mêmes pics que le PMMA seul mais avec une atténuation du second pic (

Figure 174). Le mélange 50/50 quant à lui montre une augmentation du second pic pour une diminution des premier et troisième pics : la quantité de DOPO est trop importante par rapport au PMMA et le DOPO se décompose de façon similaire à ce qui se passe quand il est seul. De plus, l'allure du thermogramme du mélange 50/50 ressemble plus à celle de celui du DOPO (pic 2 plus haut, température de début de dégradation plus basse). La diminution du pic 3 est due à la diminution de la proportion de PMMA dans le mélange, il ne s'agit pas d'un effet dû à l'action du DOPO, qui n'agit pas dans la zone considérée. Le DOPO additif se volatilise au début de la thermodégradation comme déjà observé dans la littérature en comparant les voies additives et réactives du DOPO dans des époxydes⁴³⁷. Ce comportement en PCFC du mélange 50/50 est cohérent avec les transitions thermophysiques des mélanges PMMA/DOPO étudiées dans le chapitre 4. En effet, nous avons constaté que le mélange 50/50 n'était pas homogène et comportait du DOPO sous forme de phase séparée (pic de fusion observé en DSC, en plus de la transition vitreuse).

L'ajout de 10 % DOPO dans du PMMA permet une légère diminution des ΣHRR (**Tableau 62**) mesurés en PCFC, en revanche une forte addition de DOPO (50 %) ne permet pas d'amélioration de cette caractéristique. Concernant les pics 1 des PMMA et mélanges, l'ordre de grandeur est faible et les allures des thermogrammes (pics très plats) donne une précision plus faible dans la lecture des valeurs, ainsi les pics 1 sont globalement considérés équivalents ; il en va de même pour la TGA, avec une certaine fluctuation statistique. Le DOPO agissant en phase gazeuse, les liaisons chimiques dans le matériau ne sont pas renforcées : une variation des températures des pics 1 n'est pas attendue.

Composé	Températures (°C)			HRR (W.g ⁻¹)			Σ HRR (W.g ⁻¹)
	Pic 1	Pic 2	Pic 3	Pic 1	Pic 2	Pic 3	
PMMA 1	160	285	378	18	173	304	495
PMMA 2	165	288	382	22	165	287	454
PMMA _{littérature}							475±6 ⁵⁶³ 495±5 ⁵⁶⁴
DOPO	-	308	-	-	496	-	496
DOPO _{littérature}							560 ⁵⁶²
PMMA + DOPO 90-10	165	296	387	27	131	271	429
Calcul	164	289	381	20	206	256	482
PMMA + DOPO 50-50	160	290	391	14	294	161	469
Calcul	160	309	379	15	366	123	504

Les valeurs calculées sont obtenues par une addition des courbes du PMMA et du DOPO pondérée par les compositions massiques des mélanges

Tableau 62. Tableau récapitulatif des différents pics de température de dégradation du PMMA, du DOPO et de leurs mélanges obtenus en PCFC (sous N₂)

Composé	Températures (°C)			Perte de masse (%)			Résidus à 750 °C (%)
	Pic 1	Pic 2	Pic 3	Pic 1	Pic 2	Pic 3	
PMMA	170	288	383	13,99	25,22	57,50	1,8
PMMA _{littérature} ⁵⁶⁵	~180	~290	~370	~10	~20	~70	0-0,2
DOPO	84	307	346	1,51	93,22	4,74	0,39
DOPO _{littérature} ⁵⁶⁶					~90	~5	0,8 ⁵⁶² (700 °C)
PMMA + DOPO 90-10	110	290	384	5,88	40,67	51,65	2,1
PMMA + DOPO 80-20	63	275	387	2,62	36,29	60,80	0,22
PMMA + DOPO 70-30	69	282	390	3,68	46,84	49,31	0,27
PMMA + DOPO 60-40	98	289	390	6,94	57,17	35,79	0,23
PMMA + DOPO 50-50	100	294	393	7,93	64,98	26,73	0,46

Les valeurs calculées des pertes de masse ont été obtenues par une addition des courbes du PMMA et du DOPO pondérée par les fractions massiques

Les valeurs en température des pics 1 sont très variables car ce pic est diffus et le sommet difficile à déterminer.

Tableau 63. Tableau récapitulatif des différents pics de température de dégradation du PMMA, du DOPO et de leurs mélanges obtenus en TGA dérivée et les pertes de masse associées (sous N₂)

Les pics de thermodégradation et leurs températures respectives associées du PMMA et du DOPO sont conformes à ceux donnés dans la littérature (**Tableau 63**). Dans le cas du DOPO, deux très faibles pics apparaissent vers 85 °C et 345 °C, le premier possiblement associé à une perte d'eau, le deuxième est peut-être caractéristique d'un mécanisme de dégradation spécifique. C'est pour une proportion 80/20 (en bleu) que le mélange montre un minimum de perte de masse pour le pic 2.

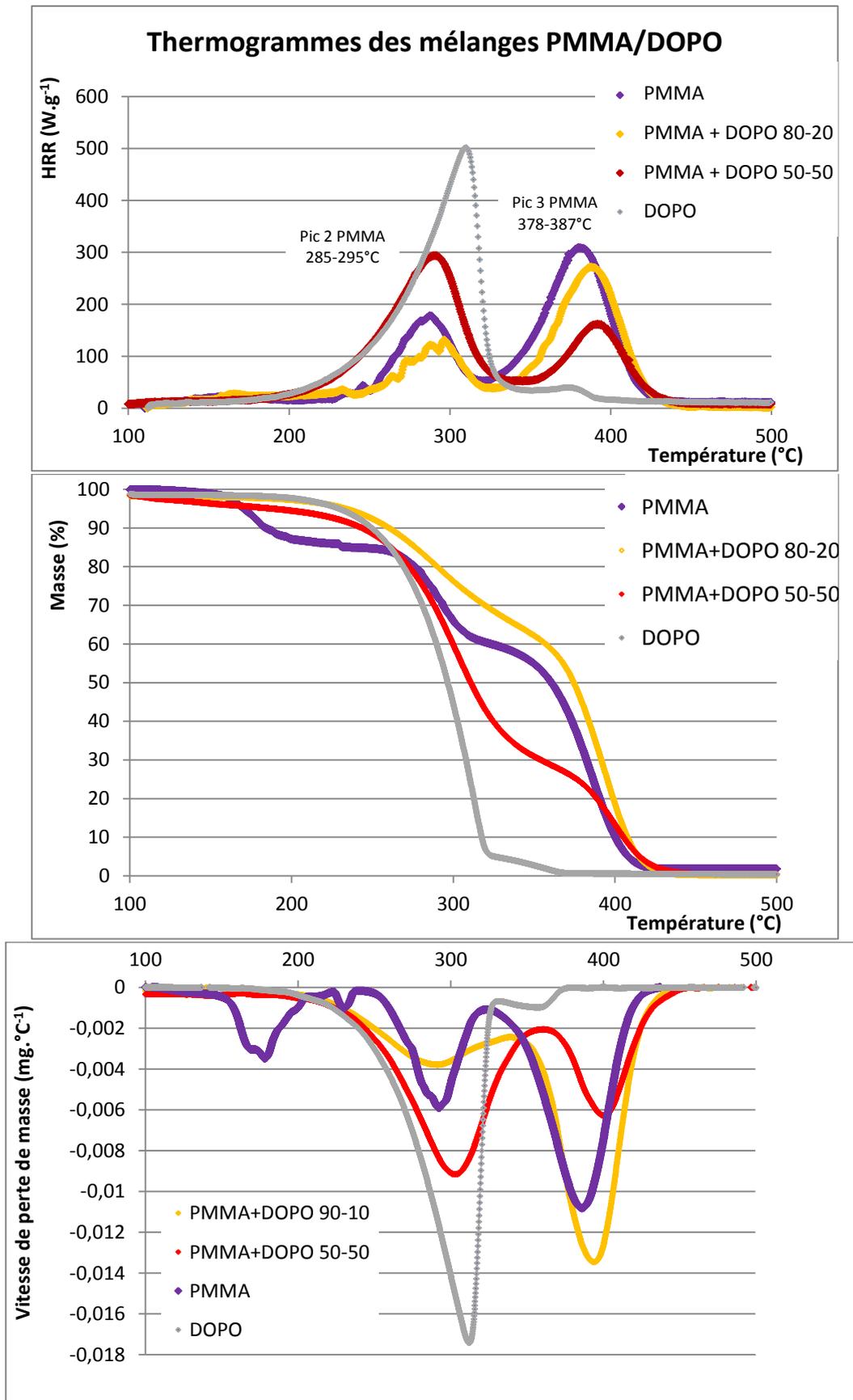


Figure 174. Thermogrammes du PMMA et des mélanges physiques PMMA/DOPO sous N_2 , de haut en bas : PCFC, TGA et DTG (TGA dérivée)

L'ajout de DOPO a globalement un effet retardant la dégradation (**Figure 174**), ainsi, le pic 3 augmente par la présence de plus de matière à dégrader qui serait attendu sur la base d'une combinaison linéaire (synergie de stabilisation).

Un effet de synergie est observé entre les deux composés avant 300 °C : la courbe représentant la somme des pics 1 et 2 est en dessous de la courbe théorique (calcul des composantes des deux composés selon leur proportion, sans interaction), avec un effet plus marqué (espace entre les deux courbes plus important) pour la composition 80/20.

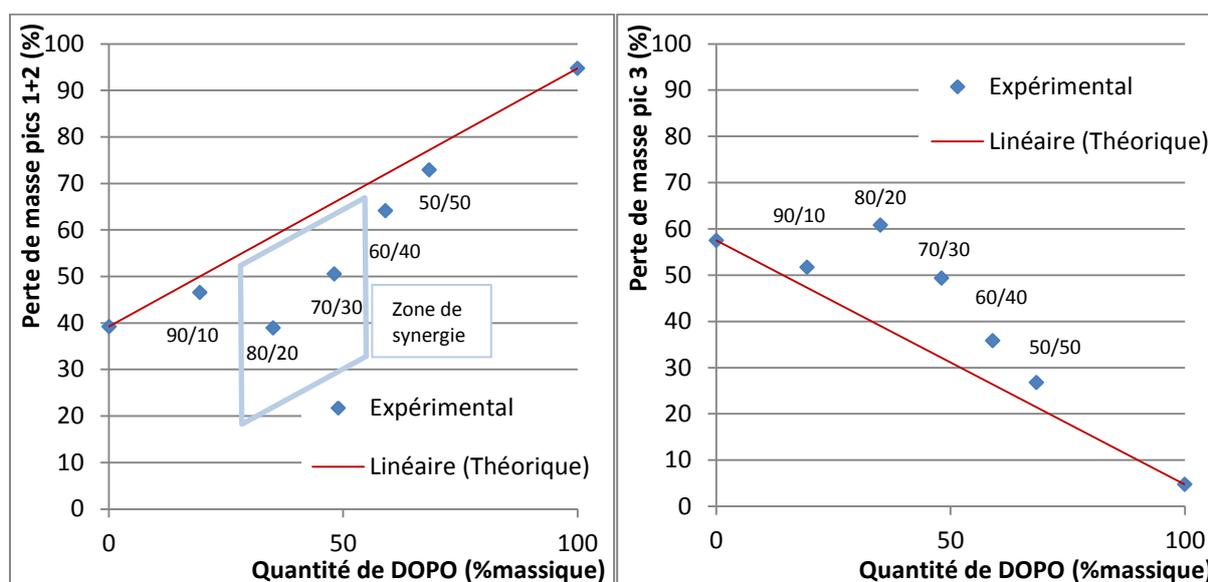


Figure 175. Pertes de masses enregistrées en TGA des mélanges PMMA/DOPO (pics 1+2 à gauche, pic 3 à droite)

En comparant l'évolution des pertes de masses issues des pics 1+2 et 3 il est possible de souligner l'effet du DOPO intégré à la matrice. Afin de prendre en compte l'effet du DOPO avant 300 °C l'évolution de la somme des pics 1 et 2 est portée en fonction de la proportion de DOPO (**Figure 175a**). A partir des **Tableaux 62 et 63**, des courbes relatives (expérimentale et théorique) sont tracées afin de visualiser un éventuel effet de synergie entre les deux composés lors de la thermodégradation. Pour se faire les conversions en pourcentages massiques (calculées par l'Équation 8) des compositions seront utilisées (**Tableau 64**). La courbe théorique est calculée selon l'Équation 9.

Composition	DOPO	50-50	60-40	70-30	80-20	90-10	PMMA
%mol _{DOPO}	100	50	40	30	20	10	0
%m _{DOPO}	100	68,35	59,01	48,06	35,06	19,35	0

Tableau 64. Proportions molaires et massiques du DOPO dans les mélanges

$$\%m_{DOPO} = \frac{\%mol \cdot M_{DOPO}}{\%mol \cdot M_{DOPO} + \%mol \cdot M_{PMMA}}$$

Équation 8. Calcul du pourcentage massique de DOPO dans un mélange PMMA/DOPO

$$\%m = \%m \cdot (A_{pic1,PMMA} + A_{pic2,PMMA}) + (1 - \%m) \cdot (A_{pic1,DOPO} + A_{pic2,DOPO})$$

Équation 9. Calcul de la perte de masse théorique de la somme des pics 1 et 2

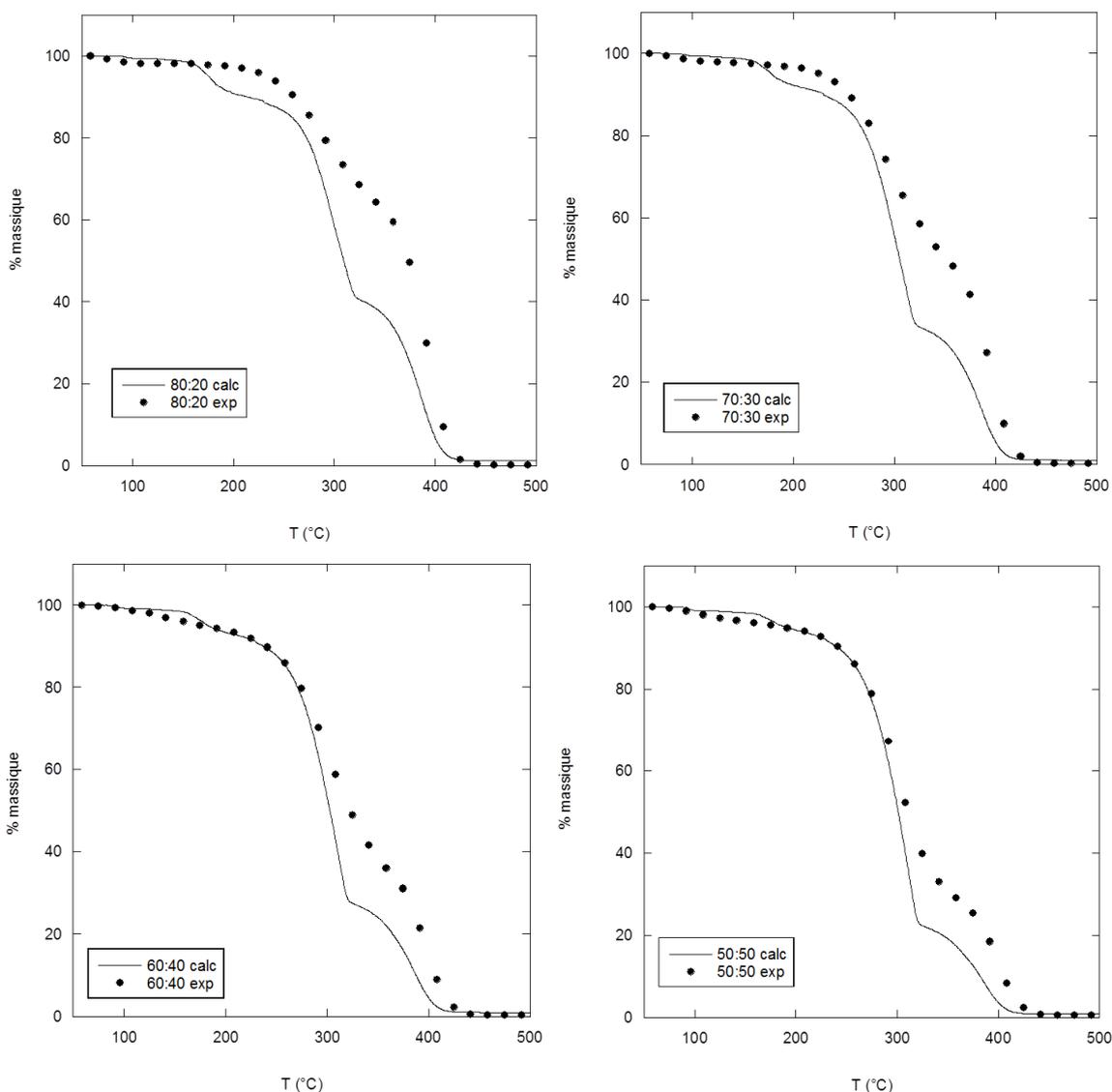


Figure 176. Combinaisons linéaires des thermogrammes TGA du DOPO et du PMMA comparés au mélanges physiques expérimentaux PMMA + DOPO, sous N₂ (compositions 80/20, 70/30, 60/40 et 50/50)

Pour mettre en évidence l'effet de stabilisation thermique qu'apporte le DOPO au PMMA, la **Figure 176** ci-dessus montre des combinaisons linéaires des thermogrammes TGA du DOPO et du PMMA, pondérés, selon les proportions des mélanges expérimentaux. Les courbes expérimentales se retrouvent systématiquement au-dessus des combinaisons linéaires au-delà de 250 °C, cela traduit l'effet de stabilisation thermique qu'a le DOPO sur le PMMA. Cet effet semble plus visible pour les compositions contenant moins de DOPO en revanche un gain lors de la troisième dégradation (vers 350 °C) est toujours présent.

Le **Tableau 65** compile les températures atteintes par les mélanges physiques PMMA + DOPO à des pertes de masses de 5, 10 et 20 %. Pour les compositions 80/20 et 70/30, les températures à 5 % de perte de masse sont équivalentes à celle du DOPO, soit 60 °C au-dessus de celle du PMMA. Les T_{10%} et T_{20%} de ces compositions sont même légèrement supérieures à celle du DOPO. En revanche pour les mélanges contenant plus de DOPO, le gain au T_{5%} est faible. Il est en dessous des niveaux atteint par les compositions 80/20 et 70/30 pour les T_{10%} mais significatif par rapport au PMMA seul. Pour les compositions 80/20 et 70/30, les valeurs expérimentales de T_{5%}, T_{10%} et T_{20%} sont significativement supérieures à celles que l'on déduit des courbes calculées par une combinaison

linéaire des courbes du PMMA et du DOPO. Ceci est cohérent avec l'existence d'une synergie de stabilisation thermique pour ces compositions. Pour les compositions 60/40 et 50/50, les valeurs calculées sont proches des valeurs expérimentales, ce qui s'explique par la grande quantité de DOPO présente dans les mélanges (59 et 68 %m respectivement). Rappelons que l'intervalle de composition dans lequel nous décelons une synergie de stabilisation est également celui où l'effet de plastification du DOPO est le plus important.

Echantillon	T _{5%} (°C)	T _{10%} (°C)	T _{20%} (°C)
PMMA	170	184	276
DOPO	229	250	269
PMMA+DOPO 80/20	233	260	290
Calcul	176	214	272
PMMA+DOPO 70/30	226	255	280
Calcul	179	230	272
PMMA+DOPO 60/40	176	240	274
Calcul	182	237	271
PMMA+DOPO 50/50	188	243	273
Calcul	190	242	270

Les valeurs « calculées » sont obtenues à partir d'une combinaison linéaire des courbes du PMMA et du DOPO pondérée par les fractions massiques

Tableau 65. Températures pour des pertes de masses de 5, 10 et 20 %, des mélanges physiques, en TGA (sous N₂)

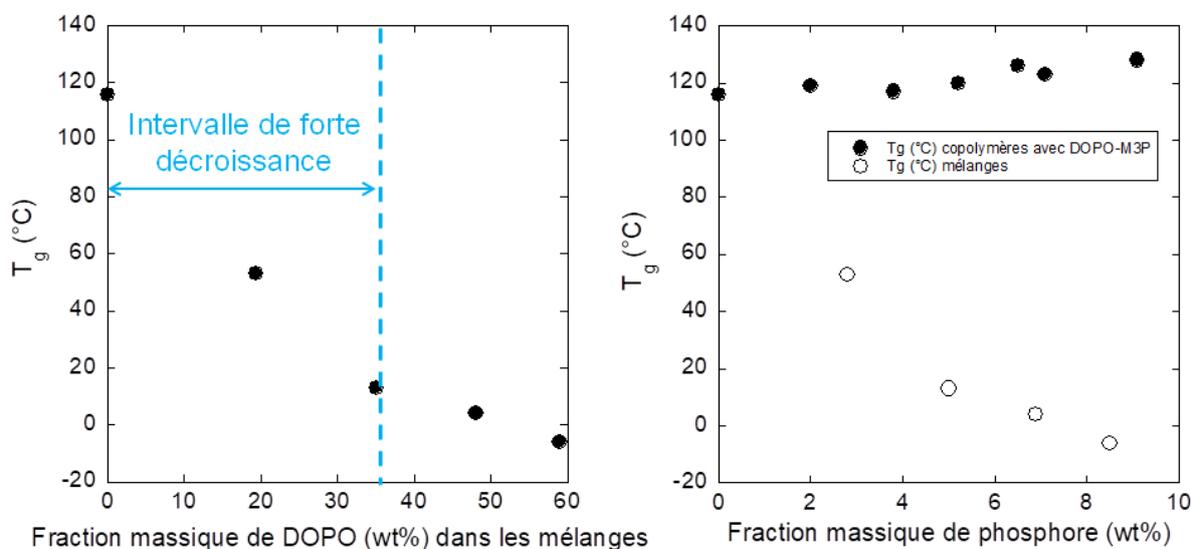


Figure 177. Influence de la quantité de DOPO dans les mélanges physiques avec le PMMA sur la T_g et comparaison avec le copolymère MMA/DOPO-M3P

La Figure 177 permet de comparer l'influence de l'ajout de DOPO au PMMA d'un point de vue mécanique et thermique. La zone bleue correspond aux mélanges allant jusqu'à 30 % de DOPO et qui présentent le plus d'effet de synergie comme montré plus haut. Cette zone de synergie correspond cependant à la zone de plastification induit par l'ajout des petites molécules de DOPO dans la matrice, une zone où l'impact sur la T_g est très important. La seconde partie de la figure montre que dans un cas favorable (ici le copolymère poly(MMA/DOPO-M3P)), la copolymérisation peut apporter un fort gain des caractéristiques mécaniques tout en conservant la stabilité thermique.

Conclusion sur les mélanges PMMA/DOPO

Dans les mélanges physiques PMMA + DOPO, le DOPO est en « interaction » étroite avec la matrice PMMA jusqu'à des compositions proches de 30 % de DOPO. Ces « interactions » entraînent d'un point de vue mécanique une chute de la T_g tout en instaurant une synergie de stabilité thermique. La copolymérisation permettrait plusieurs choses : la proximité du DOPO avec les chaînes carbonées (par les liaisons chimiques) un effet moindre sur la T_g et l'absence de « limite supérieure » (comme dans les mélanges) pour la synergie de stabilité thermique.

2.2. Etude de la dégradation thermique des monomères

Dans la partie consacrée à l'état de l'art, nous avons souligné l'importance sur la stabilité thermique des matériaux polymères de la présence d'additifs ou de résidus de réactifs. Ce travail n'a pas abordé cette question dans toute sa généralité, cependant il nous a semblé opportun d'examiner brièvement le comportement en température des monomères, qui constituent un exemple courant de réactifs résiduels. Hormis le MMA qui est un liquide à température ambiante (température d'ébullition 101 °C sous pression atmosphérique), les monomères fonctionnalisés par le DOPO sont des solides.

La **Figure 178** montre les thermogrammes des quatre principaux monomères en PCFC. Deux monomères se distinguent par leur comportement : le DOPO-AP (acrylate), qui semble libérer une importante quantité de chaleur et le DOPO-HEMA dont la dégradation débute à plus faible température que les 3 autres mais qui libère moins de chaleur. Cette lecture graphique est confirmée par le **Tableau 66**, en effet, le DOPO-AP se dégrade vers 411 °C mais relâche beaucoup de chaleur ($\Sigma HRR = 654 \text{ W.g}^{-1}$). Le DOPO-HEMA semble se dégrader en deux étapes : l'une vers 330 °C et l'autre vers 399 °C, il est en revanche le monomère qui libère le moins de chaleur ($\Sigma HRR = 349 \text{ W.g}^{-1}$).

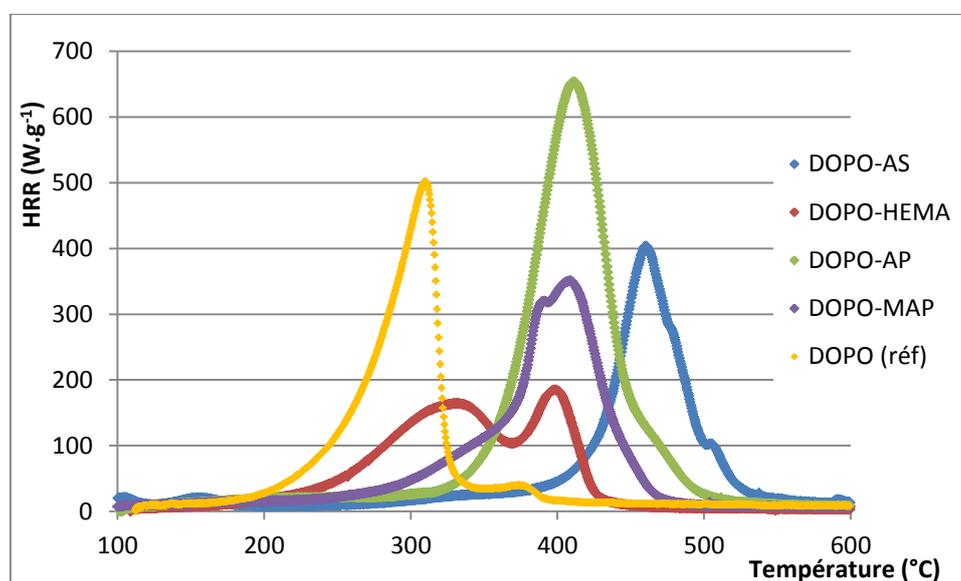


Figure 178. Thermogrammes des monomères principaux en PCFC

Au niveau moléculaire, dans le DOPO, la liaison P-H va se briser en premier. Lorsque la molécule est modifiée chimiquement (substitution), la liaison P-H est substituée par une autre plus stable, (P-O, P-N, P-C), un premier impact, léger, sur la thermodégradation peut alors se produire (décalage vers les plus hautes températures)⁴²⁵. Dans un second temps, l'ajout d'un substituant aromatique substitué au DOPO a un effet stabilisateur plus important⁵⁶⁷.

Monomère	T ₁ (°C)	HRR ₁ (W.g ⁻¹)	T ₂ (°C)	HRR ₂ (W.g ⁻¹)	ΣHRR (W.g ⁻¹)
DOPO	310	491	371	28	519
DOPO-AS			460	403	403
DOPO-HEMA	330	164	399	185	349
DOPO-AP			411	654	654
DOPO-MAP	391	320	409	351	671

Tableau 66. Vitesses de dégagement de chaleur (HRR) des monomères sous N₂

Des analyses en TGA pourraient confirmer le nombre d'étape de thermodégradation des monomères (une (DOPO-AS et DOPO-AP) ou deux (DOPO-HEMA et DOPO-MAP : les deux méthacrylates)).

Le DOPO-AS possède une température de dégradation relativement élevée (environ 460°C, soit la température la plus élevée des quatre monomères), ce qui s'explique par la présence à la fois d'un groupe aromatique et d'un atome d'azote.

Ces résultats montrent que, mis à part pour le DOPO-HEMA, la présence de monomères résiduels de DOPO-AP ou DOPO-MAP ne devrait pas interférer avec les phénomènes de dégradation thermique se produisant lors des pics 1 et 2 du PMMA.

2.3. Etude de la dégradation thermique des homopolymères

Dans le but de disposer de données de référence, nous avons étudié le comportement en température des homopolymères préparés avec trois monomères phosphorés, le poly(DOPO-HEMA), le poly(DOPO-AP) et le poly(DOPO-MAP), par des expériences de PCFC. L'expérience réalisée avec le poly(DOPO-HEMA) a été répétée pour vérifier la reproductibilité des mesures. Les deux courbes sont très similaires (**Figure 179**).

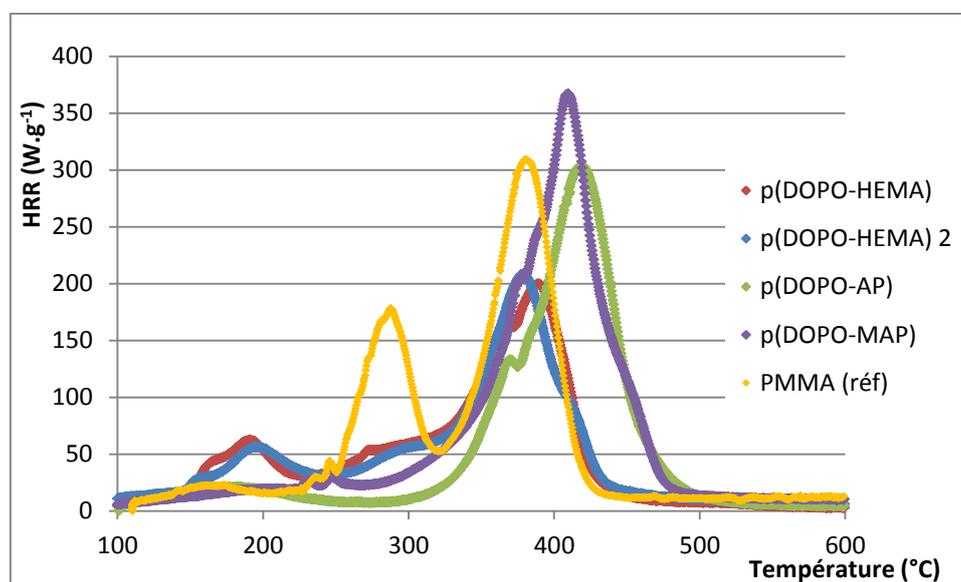


Figure 179. Thermogrammes des homopolymères principaux en PCFC sous N₂

Le poly(DOPO-HEMA) présente trois pics de dégradation thermique et une somme des HRR de 316 W.g⁻¹, ce qui est la valeur la plus basse obtenue parmi les tous les matériaux testés. Le pic 2 est atténué par rapport à celui du PMMA, cependant un nouveau pic (vers 180 °C) correspondant à un pHRR d'environ 55 W.g⁻¹ est détecté.

Les poly(DOPO-AP) et poly(DOPO-MAP) libèrent plus de chaleur.

Polymère	T ₁ (°C)	HRR ₁ (W.g ⁻¹)	T ₂ (°C)	HRR ₂ (W.g ⁻¹)	T ₃ (°C)	HRR ₃ (W.g ⁻¹)	ΣHRR (W.g ⁻¹)
PMMA 1	160	18	285	173	378	304	495
PMMA 2	165	22	288	165	382	287	454
poly(DOPO-HEMA)	191	62	280	54	390	200	316
poly(DOPO-AP)	176	21			419	304	325
poly(DOPO-MAP)			235	24	410	367	391

Tableau 67. Vitesses de dégagement de chaleur (HRR) des homopolymères sous N₂

Les différences entre les thermodégradations du PMMA et des monomères à base de DOPO sont évidentes (**Tableau 67**). Les dégagements de chaleurs observés au niveau du pic 2 du PMMA sont bien plus faibles avec le poly(DOPO-AP) et le poly(DOPO-MAP). C'est aussi vrai avec le poly(DOPO-HEMA) mais le pHRR est plus élevé. Le pic de troisième étape de thermodégradation se produit vers 375 °C dans les cas du PMMA et du poly(DOPO-HEMA), contre 418 °C pour le poly(DOPO-MAP) et 410 °C pour le poly(DOPO-AP).

2.4. Etudes générales de la dégradation thermique des copolymères en PCFC, TGA et DTG

Cette sous-partie traite de l'étude en PCFC des copolymères MMA/monomère phosphoré de différentes natures et de différentes compositions. Etant donné leur nombre élevé, les thermogrammes peuvent être étudiés en deux temps : par superposition selon leurs compositions ou selon leur nature afin d'observer et de décrire l'influence de ces paramètres.

Trois axes d'études pour la dégradation thermique des copolymères ont été choisis : l'influence de la chaîne principale (comparaison entre copolymères MMA/AP et copolymères MMA/MAP), l'influence de l'atome lié au phosphore (comparaison entre copolymères MMA/M3P et copolymères MMA/DOPO-HEMA) et l'influence du bras espaceur (comparaison entre les copolymères MXP). Enfin il sera important de mettre en relief les caractéristiques thermiques et thermomécaniques.

2.4.1. Dégradation thermique des copolymères : comparaison avec les mélanges physiques PMMA/DOPO

A l'aide des données de la partie précédente sur les mélanges PMMA/DOPO, les tableaux suivants permettent de saisir à nouveau le gain entre ajout de DOPO (voie additive) et copolymérisation (voie réactive). Comme nous l'avons montré dans le chapitre 4, l'utilisation de copolymères permet d'incorporer des motifs phosphorés dans le matériau en limitant l'impact sur la T_g par rapport au cas où l'on ajoute du DOPO.

Dans cette partie, nous allons comparer les propriétés de stabilité thermique de mélanges PMMA+DOPO avec celles de copolymères MMA/DOPO-M3P.

La copolymérisation (ici illustrée par les copolymères de MMA/DOPO-M3P), permet une diminution des ΣHRR plus importante que pour les mélanges physiques à fractions massiques de phosphore équivalentes (**Tableau 68**). Par ailleurs le pic 2 est notablement réduit dans le cas des copolymères.

Composé	P (%m)	Températures (°C)			HRR (W.g ⁻¹)			ΣHRR (W.g ⁻¹)
		Pic 1	Pic 2	Pic 3	Pic 1	Pic 2	Pic 3	
PMMA 1	0	160	285	378	18	173	304	495
PMMA 2	0	165	288	382	22	165	287	454
DOPO	14,3	-	308	-	-	496	-	496
PMMA + DOPO 90-10	2,8	162	295	385	26	122	268	416
PMMA + DOPO 50-50	9,8	160	287	387	13	290	156	459
poly(MMA/DOPO-M3P) 90-10	2,0	199	289	390	15	109	233	357
poly(MMA/DOPO-M3P) 50-50	7,1	219	-	398	16	-	395	411

Tableau 68. Comparaison des températures des pics de dégradation du PMMA, du DOPO et de leurs mélanges par rapport aux copolymères de DOPO-M3P correspondants, en PCFC (sous N₂)

La comparaison avec les copolymères de DOPO-M3P (Tableau 69) permet d'observer que la zone de synergie de stabilisation se produit pour des compositions équivalentes en fraction massique de phosphore.

Composé	P (%m)	T _{5%} (°C)	T _{10%} (°C)	T _{20%} (°C)
PMMA	0	170	184	276
DOPO	14,3	229	250	269
PMMA+DOPO 80/20	5,0	233	260	290
PMMA+DOPO 70/30	6,9	226	255	280
PMMA+DOPO 60/40	8,5	176	240	274
PMMA+DOPO 50/50	9,8	188	243	273
poly(MMA/DOPO-M3P) 90/10	2,0	178	220	282
poly(MMA/DOPO-M3P) 80/20	3,8	176	219	301
poly(MMA/DOPO-M3P) 70/30	5,2	222	290	354
poly(MMA/DOPO-M3P) 60/40	6,5	222	299	359
poly(MMA/DOPO-M3P) 50/50	7,1	247	312	361

Tableau 69. Comparaison des températures correspondantes à des pertes de masses de 5, 10 et 20 %, des mélanges physiques PMMA/DOPO avec les copolymères de DOPO-M3P correspondants (en bleu, zone de synergie en faveur de la stabilité thermique), en TGA (sous N₂)

2.4.2. Dégradation thermique des copolymères : influence de la chaîne principale

Concernant le comonomère DOPO-AP (Figure 180), dès une proportion de 80-20, le second pic disparaît, c'est le comonomère qui est le plus efficace en PCFC. En revanche le troisième pic va en augmentant avec le comonomère. La proportion la plus efficace est donc 80-20. L'efficacité de l'utilisation du comonomère DOPO-AP a été montrée dans un brevet⁴⁷⁰. En effet, à l'effet de retard au feu induit par les motifs DOPO s'ajoute un effet stabilisateur de l'acrylate (ce monomère est connu pour bloquer les réactions de dépolymérisation lorsqu'il est introduit dans un polyméthacrylate, de plus, l'incorporation des motifs acrylates diminue le nombre des enchaînements tête-tête). Cependant l'effet est utile en petites proportions : la T_g est sensible à cet apport et chute si trop de motifs issus du DOPO-AP sont présents au sein des chaînes macromoléculaires (voir chapitre 4).

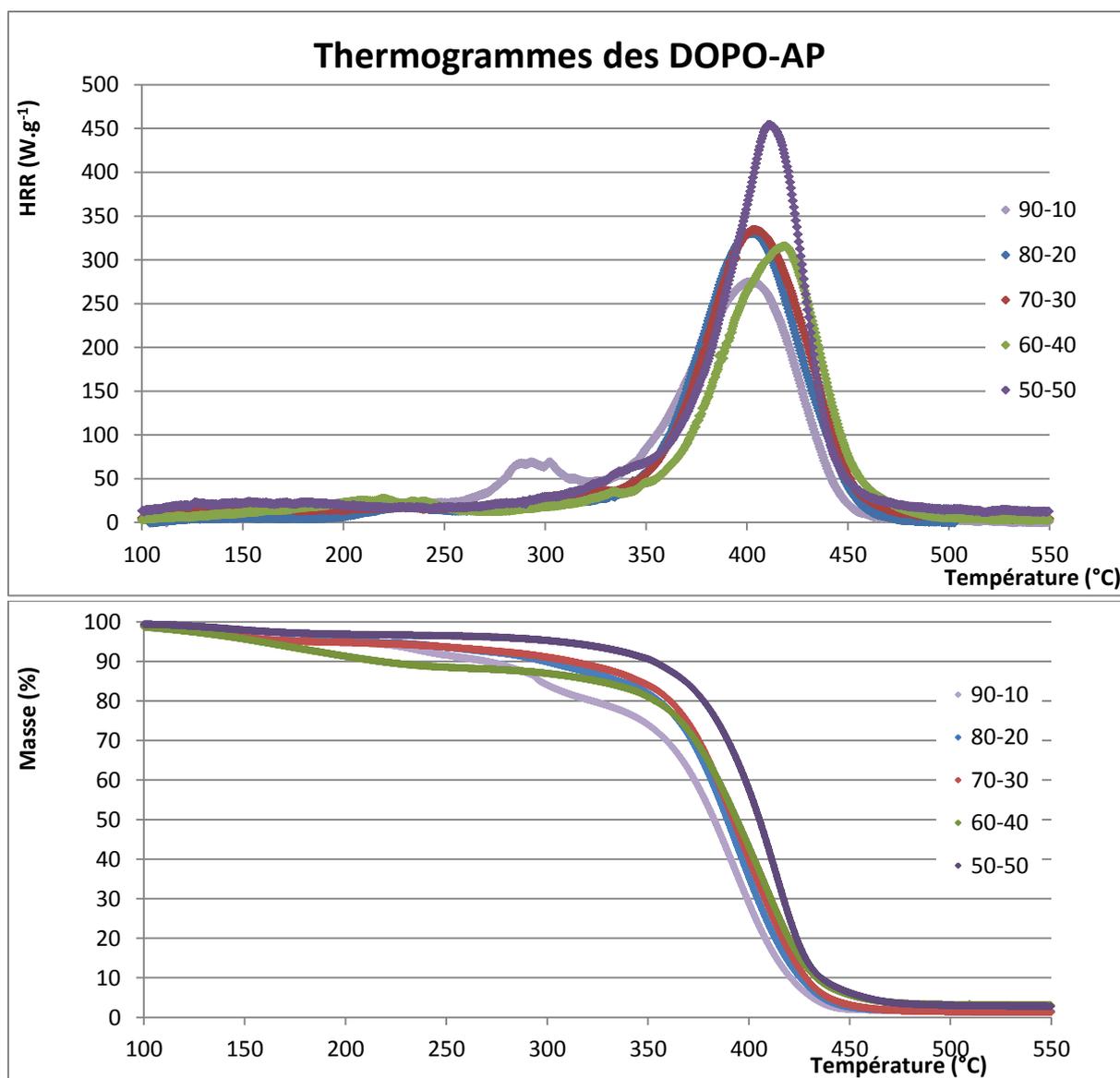


Figure 180. Thermogrammes des copolymères à base de DOPO-AP sous N₂, de haut en bas : PCFC et TGA

Pour le DOPO-MAP (Figure 181), le second pic diminue avec l'augmentation de la quantité de comonomère phosphoré. Le troisième pic augmente très légèrement avec les variations de comonomères ; le dégagement de chaleur lié à ce pic est moins brutal que dans le cas du DOPO-AP (plus diffus). Les proportions les plus efficaces sont donc 60-40 et 50-50.

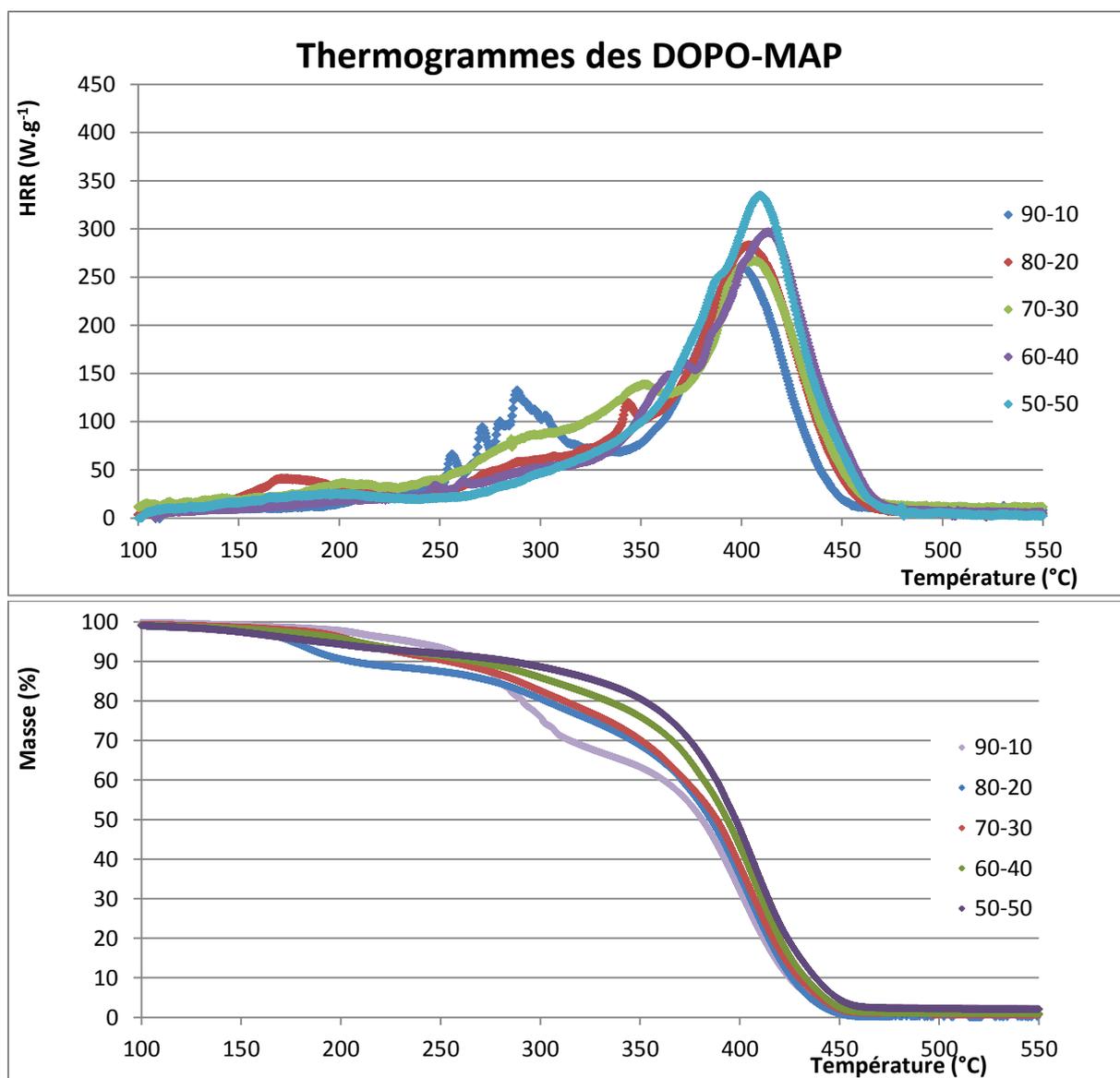
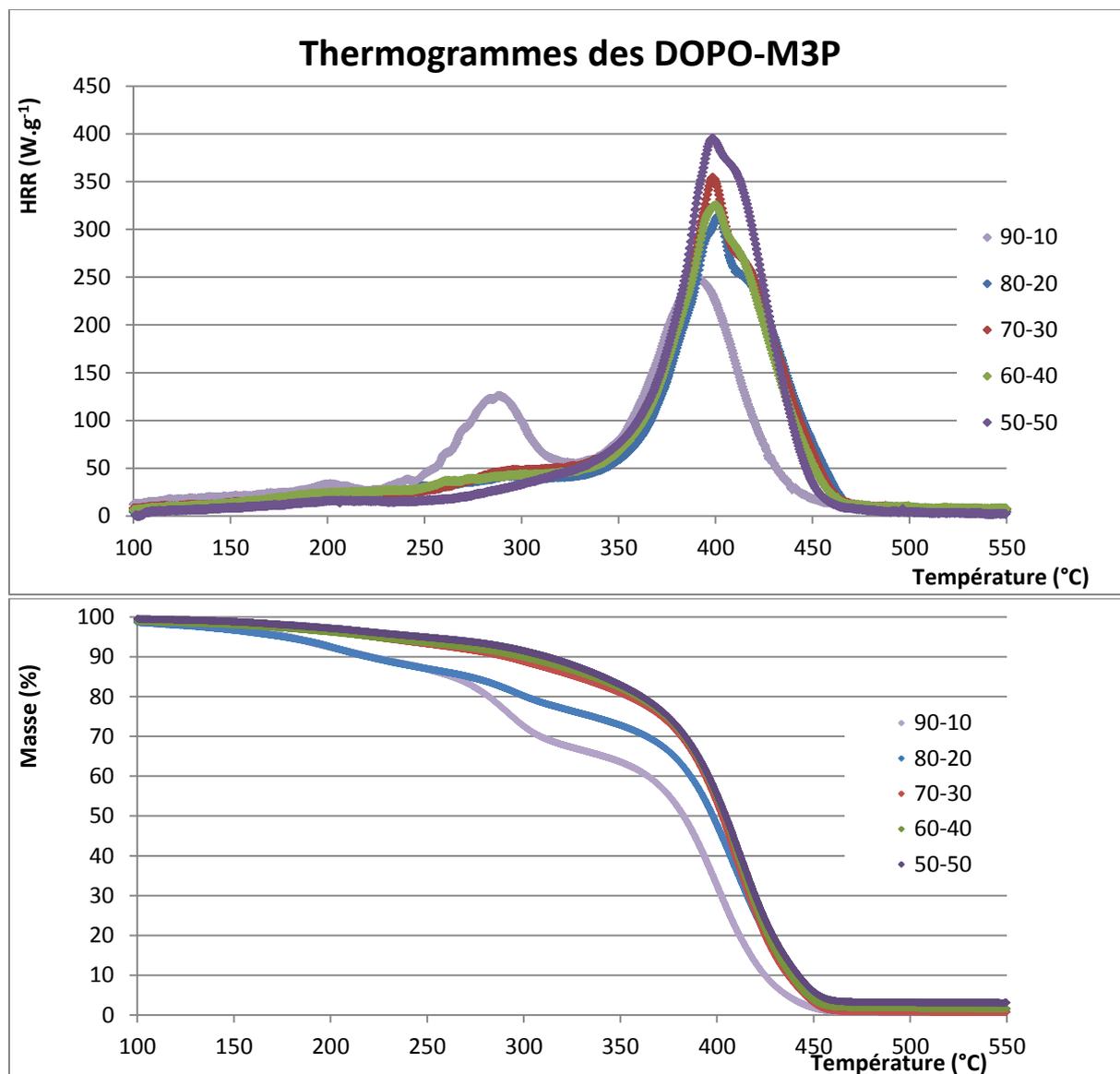


Figure 181. Thermogrammes des copolymères à base de DOPO-MAP sous N_2 , de haut en bas : PCFC et TGA

Pour les copolymères préparés avec le DOPO-MAP, le second pic diminue avec l'augmentation de la quantité de comonomère phosphoré. Le troisième pic augmente très légèrement avec les variations de comonomères. Les proportions les plus efficaces sont donc 60-40 et 50-50.

Malgré l'efficacité supérieure du comonomère DOPO-AP en regard de la stabilité thermique, son utilisation présente au moins deux inconvénients mis en évidence par nos résultats : d'une part une diminution importante de la T_g du matériau et d'autre part une moindre possibilité de recycler par reformation du monomère à haute température.

2.4.3. Dégradation thermique des copolymères : influence de l'atome lié au phosphore



Pour le poly(MMA/DOPO-M3P) (**Figure 182**), le second pic disparaît à partir d'une proportion de 80-20 en revanche le troisième pic va en augmentant avec la quantité de comonomère phosphoré. La proportion la plus optimale est donc 80-20.

Pour les copolymères poly(MMA/DOPO-HEMA) (**Figure 183**), plus la proportion de comonomère DOPO-HEMA est élevée, plus le second pic diminue et dans une moindre mesure le troisième pic. La proportion la plus efficace est 50-50.

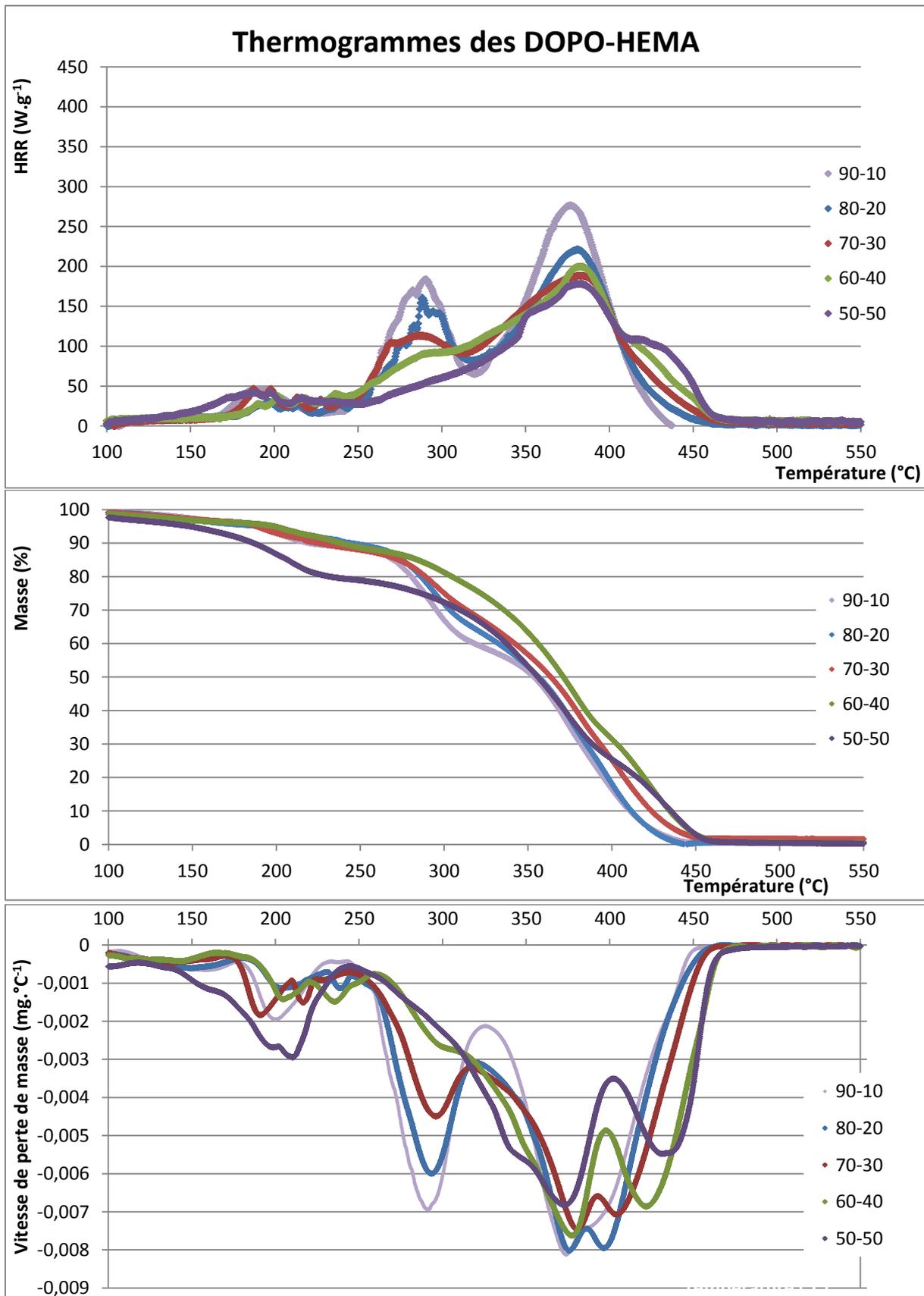
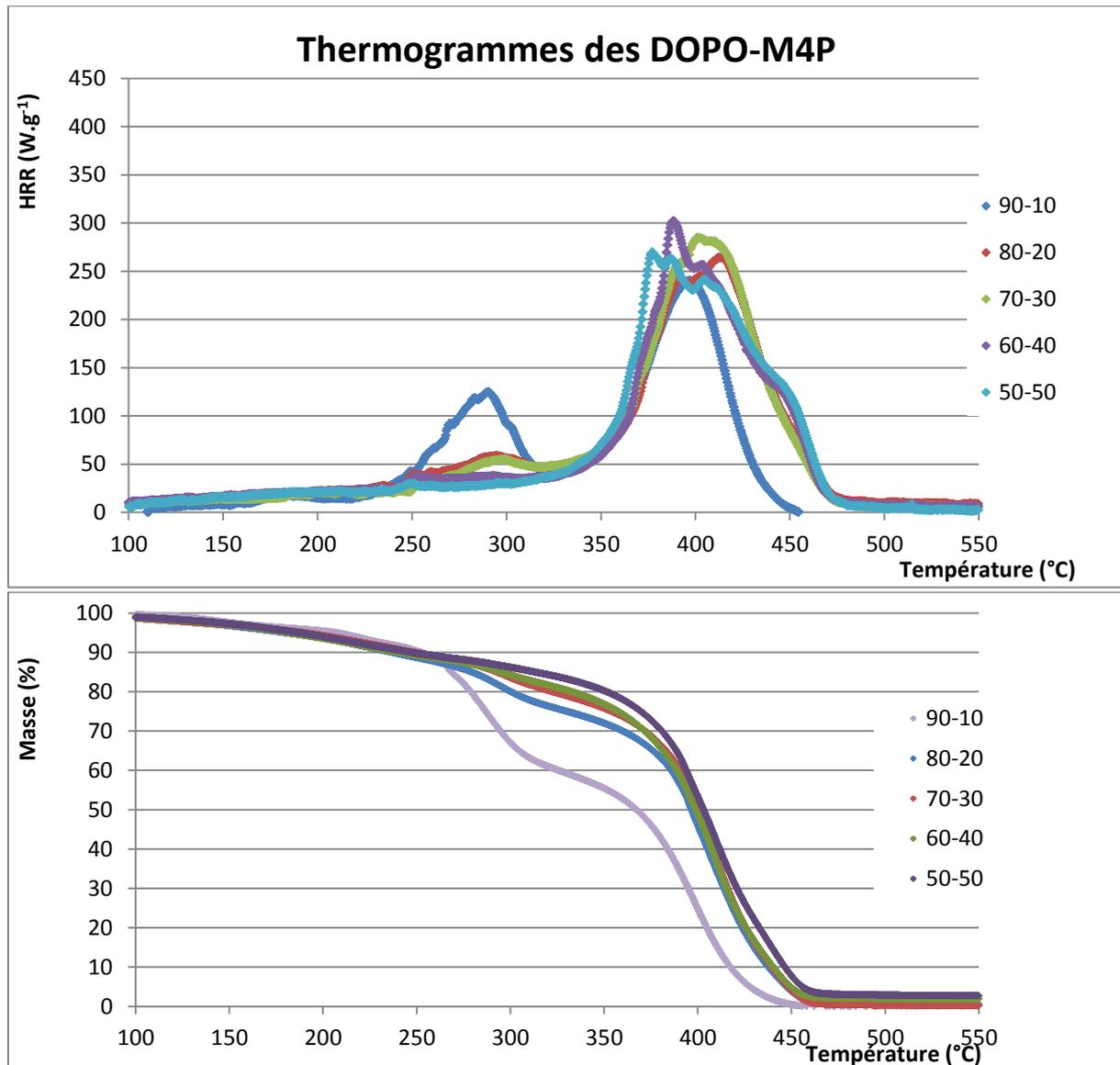


Figure 183. Thermogrammes des copolymères à base de DOPO-HEMA sous N₂, de haut en bas : PCFC, TGA et TGA dérivée

Par exemple, l'évolution de la masse du poly(DOPO-HEMA) 90-10 lors d'une analyse TGA (**Figure 183**) de 50 à 750 °C : il y a 4 étapes de perte de masse. La première étape entre 80 °C et 150 °C pourrait être assimilée à une perte d'eau ou d'éléments volatils (mais l'échantillon a été séché sous étuve préalablement). Les trois autres pics sont aussi présents en analyse PCFC : 232 °C (190 °C en PCFC) pour une perte de masse de 4,1 % et un HRR de 45,6 W.g⁻¹, 291 °C (290 °C en PCFC) pour une perte de masse de 10,6 % et un HRR de 183 W.g⁻¹ et 388 °C (376 °C en PCFC) pour une perte de masse de 78,9 % et un HRR de 277 W.g⁻¹. La quatrième étape de dégradation se présente sous l'apparence d'un épaulement vers 400 °C surtout visible pour les compositions 60-40 et 50-50, la DTG permet de visualiser un effet de décalage entre les étapes 3 et 4 qui sont quasiment confondues pour les compositions à faible taux de DOPO-HEMA.

La comparaison de ces deux séries de copolymères utilisant soit le DOPO-HEMA soit le DOPO-M3P nous montre que les copolymères préparés avec le DOPO-M3P présentent quelques avantages significatifs : la T_g du matériau est plus élevée pour des compositions similaires exprimées en fraction massique de phosphore, il faut moins de comonomère DOPO-M3P pour conduire à une disparition du pic 2, pour les compositions contenant le plus de comonomère phosphoré la T_{10%} et la T_{20%} atteignent des valeurs nettement plus élevées.

2.4.4. Dégradation thermique des copolymères : influence du bras espaceur



Concernant le comonomère DOPO-M4P (**Figure 184**), le second pic est absent pour les compositions 60-40 et 50-50. Le troisième pic est plutôt stable avec les variations de comonomères. La proportion la plus efficace est donc 60-40.

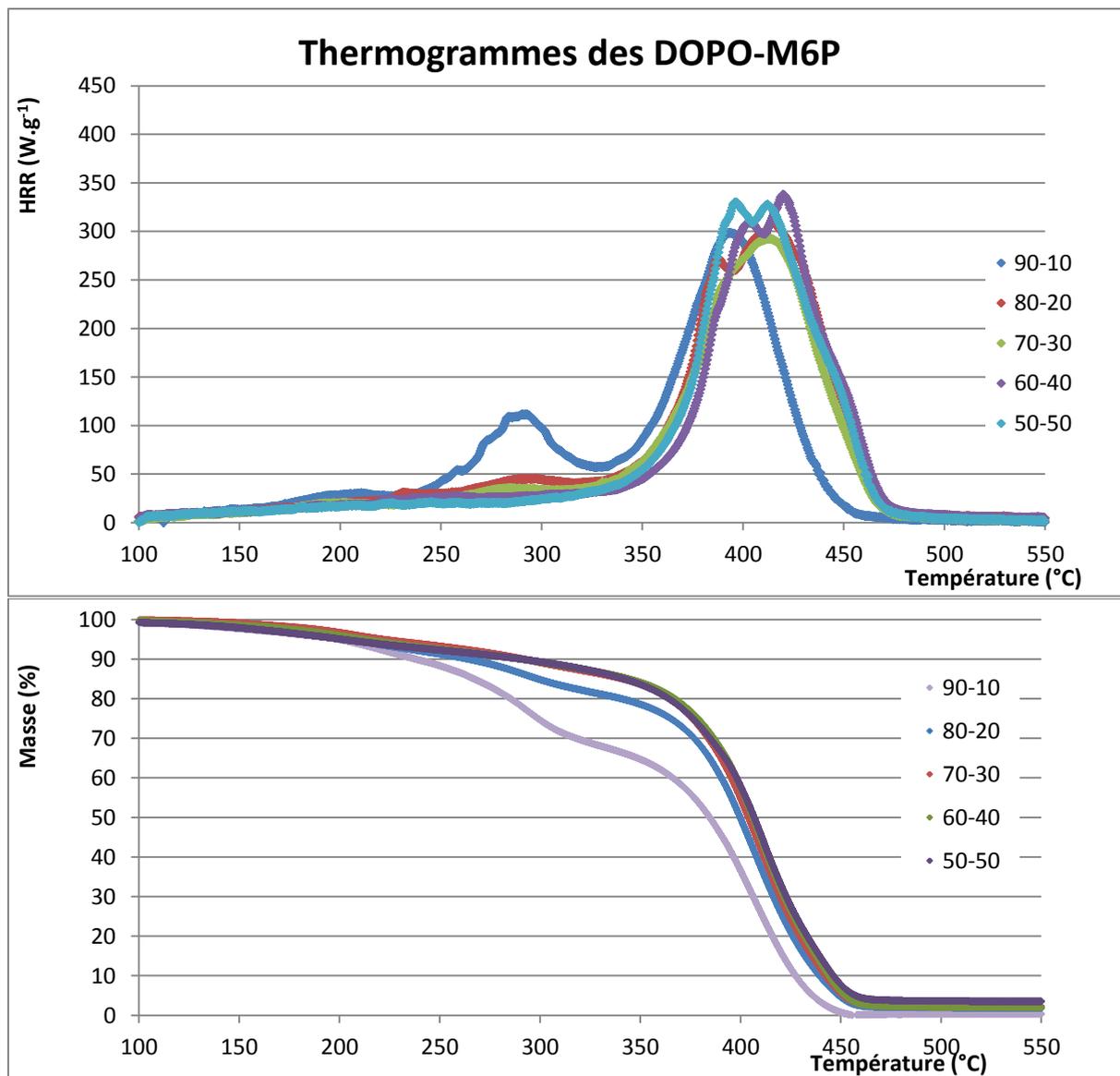


Figure 185. Thermogrammes des copolymères à base de DOPO-M6P sous N_2 , de haut en bas : PCFC et TGA

Le comportement des copolymères à base de MMA et de DOPO-M6P (Figure 185) est comparable au précédent. A partir d'une proportion 60-40 le second pic n'est plus détectable, malgré le fait que pour une proportion de 70-30 le second pic est quasiment absent, la disparition du second pic se produit donc à une proportion intermédiaire.

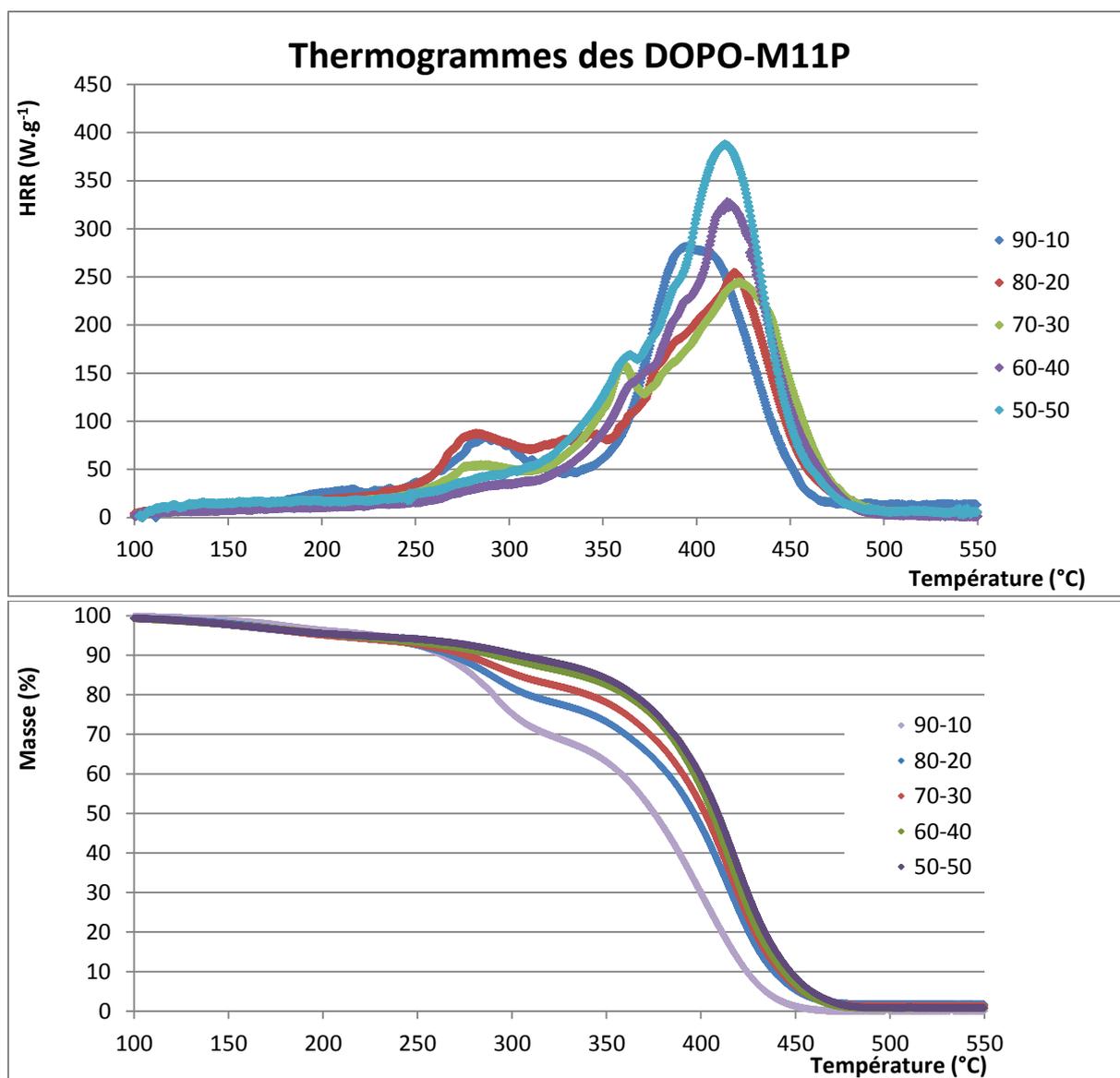


Figure 186. Thermogrammes des copolymères à base de DOPO-M11P sous N_2 , de haut en bas : PCFC et TGA

Concernant le comonomère DOPO-M11P (Figure 186), le second pic diminue avec l'augmentation du comonomère phosphoré. En revanche le troisième pic va en augmentant avec le comonomère. La proportion la plus efficace est donc 60-40.

En conclusion, la modification de la longueur des bras espaceurs, uniquement du point de vue des thermogrammes apparaît assez peu importante. Globalement il est possible d'arriver à, d'une part, supprimer le second pic de thermodégradation et, d'autre part, à atteindre un pic HRR pour la dernière thermodégradation d'environ $300 W \cdot g^{-1}$.

En comparant les thermogrammes selon leur composition : le second pic a disparu pour tous les comonomères d'une composition 60/40. Pour les compositions au-delà de 70/30, le DOPO-M6P présente les valeurs de HRR vers 300 °C les plus faibles. Enfin, pour les copolymères MMA-DOPO-M3P, le second pic de dégradation disparaît dès une composition 80/20.

Source	sous N ₂						sous air				
		expérimental			thèse ¹⁹⁷		expérimental			article ⁴⁵⁹	
Composition	PMMA	DOPO-M3P 10%mol	DOPO-HEMA 10%mol	DOPO-AP 10%mol	PMMA	DOP-HMA 10 %m	PMMA	DOPO-M3P 10%mol	DOPO-AP 10%mol	PMMA	DOPO-AA 10 %m
T _{5%}	170	179	189	199	194	184	203	198	208	219	184
T _{10%}	184	220	220	270	211	279	235	234	270	-	-
T _{20%}	276	282	280	323	244	357	272	274	310	-	-
T _{50%}	361	389	353	383	358	389	311	333	374	300	360
T _{90%}	400	459	441	421	-	-	371	405	413	341	398

Tableau 70. Comparaison des thermodégradations avec la littérature : températures à pertes de masses fixes

La comparaison entre les thermodégradations des copolymères synthétisés avec les rares exemples comparable dans la littérature est présentée dans le **Tableau 70** entre le copolymère de MMA avec le DOPO-M3P (celui qui a la T_g la plus élevée) et ceux dont la structure moléculaire se rapproche la plus de ceux de la littérature (**Figure 187**). Plus la température atteinte à un degré de perte de masse donné est élevée, plus le matériau peut être considéré comme « résistant » à la thermodégradation.

Dans le premier exemple (thèse), sous azote gazeux, la stabilité de la référence PMMA varie très légèrement : plus stable en dessous de 20 %m mais moins à 20 %m, enfin sa température à 50 % de perte de masse est identique. Avec un copolymère contenant du DOP-HMA, la différence est également importante, ceci est dû à l'effet stabilisateur de la fonction méthacrylamide qui bloque la dégradation par dépolymérisation. L'effet est analogue dans le cas du copolymère à base de DOPO-AP.

Sous air, le copolymère contenant du DOPO-AA (article) est moins stable à 5 % et 90 % de perte de masse que le copolymère synthétisés mais il est plus stable à 50 % que le copolymère contenant le comonomère méthacrylate DOPO-M3P du laboratoire (et moins que le copolymère contenant l'acrylate DOPO-AP). La comparaison ici montre une grande limite puisque le comportement entre 5 % et 50 % de perte de masse est ignoré.

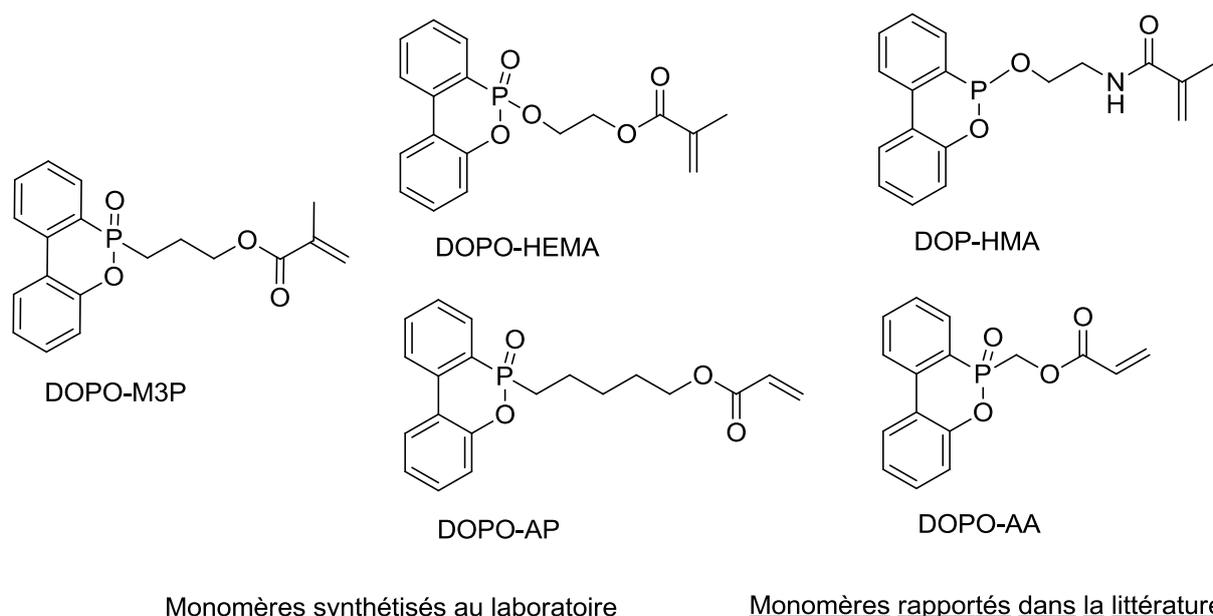


Figure 187. Schéma des différents comonomères comparés : DOPO-M3P, DOPO-HEMA, DOPO-AP, DOP-HMA, DOPO-AA

Espèce	Compo.	THR	T ₁ (°C)		HRR ₁ (W.g ⁻¹)	Perte de masse (%)		T ₂ (°C)		HRR ₂ (W.g ⁻¹)	Perte de masse (%)		T ₃ (°C)		HRR ₃ (W.g ⁻¹)	Perte de masse (%)		ΣHRR (W.g ⁻¹)	Char (%)	
			PCFC	TGA		PCFC	TGA	PCFC	TGA		PCFC	TGA	PCFC	TGA		PCFC	TGA		PCFC	TGA
PMMA	100-0	26,8	163	166	15	14,0		286	291	166	25,2		380	386	301	57,5		482	1,98	
DOPO	0-100	26,9						237	310	491	93,2		304	356	28	4,74		519	0,51	
Poly(MMA-DOPO-HEMA)	90-10	31,3	190	201	46	6,8		290	284	183	31,6		376	367	277	56,1		506	0,55	
Poly(MMA-DOPO-AP)	90-10	26,6	233	232	22	4,1		293	291	70	10,6		402	388	275	78,9		367	1,73	
Poly(MMA-DOPO-M3P)	90-10	21,2	199		15			289		109			390		233			357	0,89	
Poly(MMA-DOPO-M4P)	90-10	23,6	187		12			290		127			397		250			389	0,03	
Poly(MMA-DOPO-MAP)	90-10	26,6	/	204		5,4		283	286	117	28,5		395	403	282	63,7		399	1,29	
Poly(MMA-DOPO-M6P)	90-10	27,3	131		15			214		107			323		296			418	0,13	
Poly(MMA-DOPO-M11P)	90-10	24,3	149		20			218		73			333		266			359	0,00	
Poly(MMA-DOPO-HEMA)	50-50	23,7	198	200	42	18,7							381	348/436	178	79,0		220	0,08	
Poly(MMA-DOPO-AP)	50-50	34,0	126	150	23	3,4							411	409	454	93,9		477	2,73	
Poly(MMA-DOPO-M3P)	50-50	26,0	219		16								398		395			411	3,12	
Poly(MMA-DOPO-M4P)	50-50	28,0											377		270			270	2,74	
Poly(MMA-DOPO-MAP)	50-50	29,0	195	171	26	7,3							410	406	335	90,6		361	2,13	
Poly(MMA-DOPO-M6P)	50-50	28,0											396		330			330	3,44	
Poly(MMA-DOPO-M11P)	50-50	34,0											415		388			388	0,84	

Tableau 71. Récapitulatif des données obtenues en PCFC et en TGA pour les copolymères de compositions limites (90/10 et 50/50)

Le **Tableau 71** ci-dessus récapitule toutes les données obtenues avec la PCFC et la TGA concernant les copolymères de composition 90/10 et 50/50 (les autres résultats sont disponibles en annexes 7.6). Le **Tableau 72** ci-après compile toutes les données obtenues.

Conclusion partielle

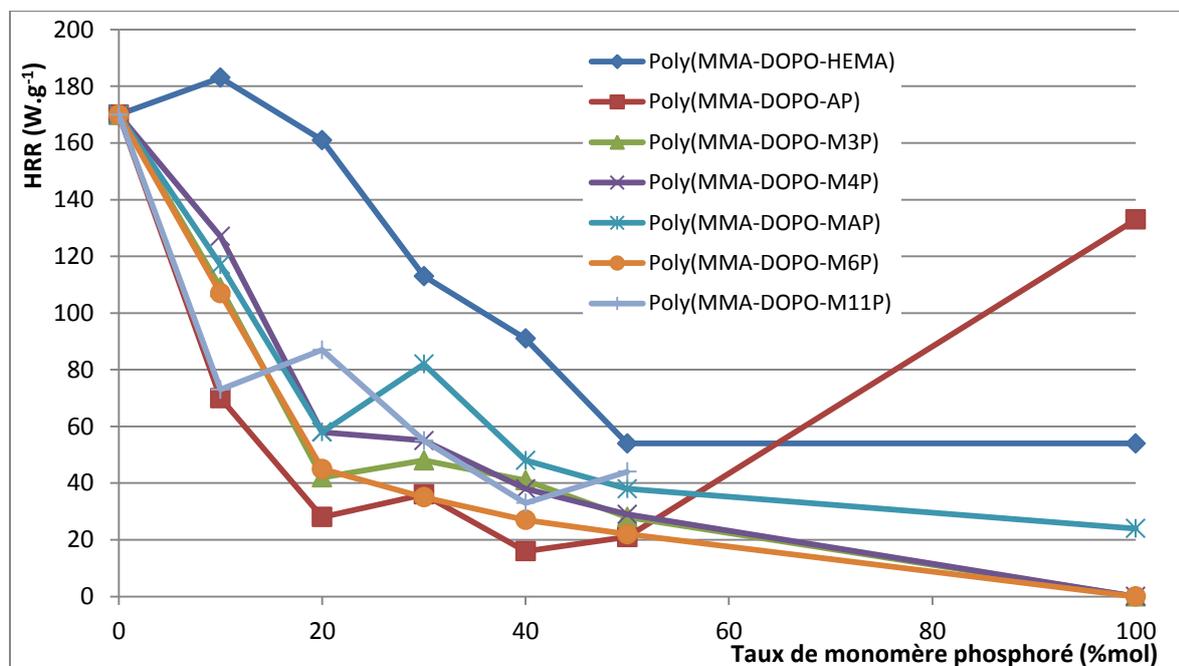
Il semble donc y avoir une influence marquée de tous les paramètres modifiés : la structure du DOPO incorporé qu'il soit juste mélangé ou lié au polymère et dans ce cas la nature de la fonction polymérisable (acrylate ou méthacrylate) et l'environnement du phosphore (présence d'une liaison P-O ou P-C).

Espèce	Composition		HRR (W.g-1) (PCFC)				Perte de masse (ATG)			Perte de masse (ATG)		
			pic 1	pic 2	pic 3	ΣHRR	pic 1	pic 2	pic 3	à 165°C	à 290°C	à 385°C
DOPO			-	491	28	519	1,51	93,22	4,74	1,61	40,45	99,38
DOPO-AS			-	-	403	403						
DOPO-HEMA			-	164	185	349	non effectué			non effectué		
DOPO-AP			-	-	654	654						
DOPO-MAP			-	320	351	671						
PMMA+DOPO	90	10	27	89	255	371	5,88	40,67	51,65	19,89	32,38	68,36
PMMA+DOPO	80	20	non effectué				2,62	36,29	60,80	2,09	20,79	63,09
PMMA+DOPO	70	30	non effectué				3,68	46,84	49,31	2,73	26,36	67,89
PMMA+DOPO	60	40	non effectué				6,94	57,17	35,79	4,63	30,52	74,79
PMMA+DOPO	50	50	-	294	162	456	7,93	64,98	26,73	4,17	31,44	78,15
PMMA	100	0	15	166	301	482	14,0	25,2	57,5	3,13	24,54	73,15
Poly(MMA-DOPO-HEMA)	90	10	45,6	183	277	506	4,08	6,56	88,83	3,62	26,23	67,06
Poly(MMA-DOPO-HEMA)	80	20	-	161	221	382	4,19	5,43	90,82	3,85	23,2	70,24
Poly(MMA-DOPO-HEMA)	70	30	47	113	188	348	3,54	7,94	86,99	3,43	20,44	64,62
Poly(MMA-DOPO-HEMA)	60	40	37	91	200	328	3,62	8,25	87,60	3,6	16,21	60,39
Poly(MMA-DOPO-HEMA)	50	50	42	-	178	220	2,32	18,69	79,02	6,72	25,66	68,25
poly(DOPO-HEMA)	0	100	62	54	200	316	non effectué			non effectué		
PMMA	100	0	15	166	301	482	14,0	25,2	57,5	3,13	24,54	73,15
Poly(MMA-DOPO-AP)	90	10	22	70	275	367	8,78	10,62	78,87	4,33	32,87	52,6
Poly(MMA-DOPO-AP)	80	20	18	28	331	377	4,73	-	93,70	4,67	8,95	44,34
Poly(MMA-DOPO-AP)	70	30	18	36	334	388	5,02	-	93,58	4,64	8,14	40,67
Poly(MMA-DOPO-AP)	60	40	27	-	316	343	11,81	-	85,00	5,65	16,54	40,34
Poly(MMA-DOPO-AP)	50	50	23	-	454	477	3,41	-	93,85	2,57	4,31	35,66
poly(DOPO-AP)	0	100	21	133	304	458	non effectué			non effectué		
PMMA	100	0	15	166	301	482	14,0	25,2	57,5	3,13	24,54	73,15
Poly(MMA-DOPO-M3P)	90	10	15	109	233	357	12,43	21,36	65,43	3,86	23,3	21,88
Poly(MMA-DOPO-M3P)	80	20	-	42	314	356	12,22	10,70	75,44	4,25	17,87	20,39
Poly(MMA-DOPO-M3P)	70	30	-	48	354	402	6,42	-	92,79	2,09	9,91	32,29
Poly(MMA-DOPO-M3P)	60	40	-	41	325	366	6,13	-	92,15	2,36	9,03	78,81
Poly(MMA-DOPO-M3P)	50	50	16	-	395	411	4,88	-	92,00	1,6	5,82	30,92
Poly(DOPO-M3P)	0	100	non effectué				non effectué			non effectué		
PMMA	100	0	15	166	301	482	14,0	25,2	57,5	3,13	24,54	73,15
Poly(MMA-DOPO-M4P)	90	10	12	127	250	389	7,44	33,31	59,35	3,25	23,07	60,84
Poly(MMA-DOPO-M4P)	80	20	-	58	264	322	12,25	12,98	74,00	4,05	17,39	39,43
Poly(MMA-DOPO-M4P)	70	30	-	55	285	340	10,56	9,22	80,02	3,72	14,51	36,11
Poly(MMA-DOPO-M4P)	60	40	-	38	302	340	4,00	8,60	85,43	3,85	14,3	47,3
Poly(MMA-DOPO-M4P)	50	50	-	-	270	270	10,81	-	86,45	3,56	16,97	42,49
Poly(DOPO-M4P)	0	100	non effectué				non effectué			non effectué		
PMMA	100	0	15	166	301	482	14,0	25,2	57,5	3,13	24,54	73,15
Poly(MMA-DOPO-MAP)	90	10	16	117	282	415	5,44	28,50	63,70	1,28	19,36	53,05
Poly(MMA-DOPO-MAP)	80	20	41	-	283	324	11,32	11,94	76,74	3,23	17,35	49,56
Poly(MMA-DOPO-MAP)	70	30	37	-	267	304	2,74	8,99	87,54	1,82	15,26	47,37
Poly(MMA-DOPO-MAP)	60	40	-	-	297	297	3,75	7,16	88,01	2,31	11,84	42,24
Poly(MMA-DOPO-MAP)	50	50	26	-	335	361	7,32	-	90,55	3,52	10	37,21
poly(DOPO-MAP)	0	100	-	24	367	391	non effectué			non effectué		
PMMA	100	0	15	166	301	482	14,0	25,2	57,5	3,13	24,54	73,15
Poly(MMA-DOPO-M6P)	90	10	15	107	296	418	8,76	23,05	68,18	2,92	19,87	50,29
Poly(MMA-DOPO-M6P)	80	20	-	45	309	354	10,88	10,84	76,66	2,13	13,51	36,36
Poly(MMA-DOPO-M6P)	70	30	-	35	293	328	8,32	8,29	81,38	1,45	9,84	30,84
Poly(MMA-DOPO-M6P)	60	40	-	-	338	338	14,80	-	83,34	2	9,96	28,85
Poly(MMA-DOPO-M6P)	50	50	-	-	330	330	6,59	-	90,01	2,83	9,95	20,13
Poly(MMA-DOPO-M6P)	0	100	non effectué				non effectué			non effectué		
PMMA	100	0	15	166	301	482	14,0	25,2	57,5	3,13	24,54	73,15
Poly(MMA-DOPO-M11P)	90	10	20	73	266	359	3,95	24,99	71,09	1,78	19,2	57,21
Poly(MMA-DOPO-M11P)	80	20	-	87	254	341	6,66	16,46	75,04	2,71	15,39	41,52
Poly(MMA-DOPO-M11P)	70	30	-	55	244	299	7,30	12,29	78,99	2,94	12,57	36,37
Poly(MMA-DOPO-M11P)	60	40	-	-	328	328	7,47	8,99	82,73	2,88	9,91	31,07
Poly(MMA-DOPO-M11P)	50	50	-	-	388	388	5,04	6,04	88,10	2,98	9,11	29,51
Poly(MMA-DOPO-M11P)	0	100	PAS D'HOMOPOLYMERISATION									

Tableau 72. Récapitulatif des données : pics HRR, pertes de masse et perte de masse totale aux températures caractéristiques du PMMA (correspondant à chaque étape de dégradation) : 165°C, 290°C et 385°C sous azote

En plus de s'intéresser dans un premier temps à la diminution du second pic de dégradation du PMMA radicalaire, il est important de comparer les sommes des HHR des différentes compositions. Ainsi un copolymère comme le MMA/DOPO-AP, qui est très efficace dès une concentration en monomères phosphoré basse, présente une somme des HHR très élevée pour de fortes concentrations.

La tendance est logiquement à une diminution des ΣHRR avec l'augmentation de la quantité de monomères phosphorés (et donc de phosphore) dans le copolymère ce qui prouve l'impact positif des comonomères synthétisés sur la résistance thermique des matériaux (**Tableau 73**).



Les valeurs des pics sont lues aux maxima obtenus sur les thermogrammes PCFC, quand aucun maximum n'est atteint, la valeur du HRR est relevée à une température moyenne ($T=290\text{ }^{\circ}\text{C}$) des températures où sortent habituellement les maxima du second pic ($285\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 295\text{ }^{\circ}\text{C}$). C'est le cas des compositions suivantes : poly(MMA-DOPO-HEMA) 50/50, poly(MMA-DOPO-AP) 60/40, poly(MMA-DOPO-AP) 50/50, poly(MMA-DOPO-M3P) 50/50, poly(MMA-DOPO-M4P) 50/50, poly(MMA-DOPO-MAP) 80/20, poly(MMA-DOPO-MAP) 70/30, poly(MMA-DOPO-MAP) 60/40, poly(MMA-DOPO-MAP) 50/50, poly(MMA-DOPO-M6P) 60/40, poly(MMA-DOPO-M6P) 50/50, poly(MMA-DOPO-M11P) 60/40, poly(MMA-DOPO-M11P) 50/50.

Tableau 73. Evolution du second pic HRR des copolymères en fonction de la composition (pourcentage molaire de monomère phosphoré, allant de 0 % dans le cas du PMMA à 100 % pour les homopolymères phosphorés)

Selon la proportion de comonomère à base de DOPO, il est possible d'établir un premier classement de l'efficacité des comonomères en fonction de la plus faible concentration (dans le copolymère) à partir de laquelle le dégagement de chaleur du second pic disparaît. Il vient alors : DOPO-AP > DOPO-M6P > DOPO-M3P > DOPO-M4P > DOPO-M11P > DOPO-MAP > DOPO-HEMA.

Il y a une influence marquée de tous les paramètres modifiés : la structure du DOPO incorporé qu'il soit juste mélangé ou lié au polymère et dans ce cas la nature de la fonction polymérisable (acrylate ou méthacrylate), l'environnement du phosphore (présence d'une liaison P-O ou P-C) et la longueur du bras espaceur.

Ce classement met en avant le comonomère acrylate, issu d'un brevet, et dont la fonction acrylate est connue pour stabiliser le PMMA mais ce faisant diminue le potentiel de recyclabilité par dépolymérisation.

En ajoutant suffisamment de comonomère, le second pic de thermodégradation disparaît, et en même temps, le pic HRR de la dernière thermodégradation atteint environ 300 W.g⁻¹.

2.5. Comparaison entre le PMMA radicalaire, les copolymères dont la composition permet l'élimination du second pic de dégradation et le PMMA anionique

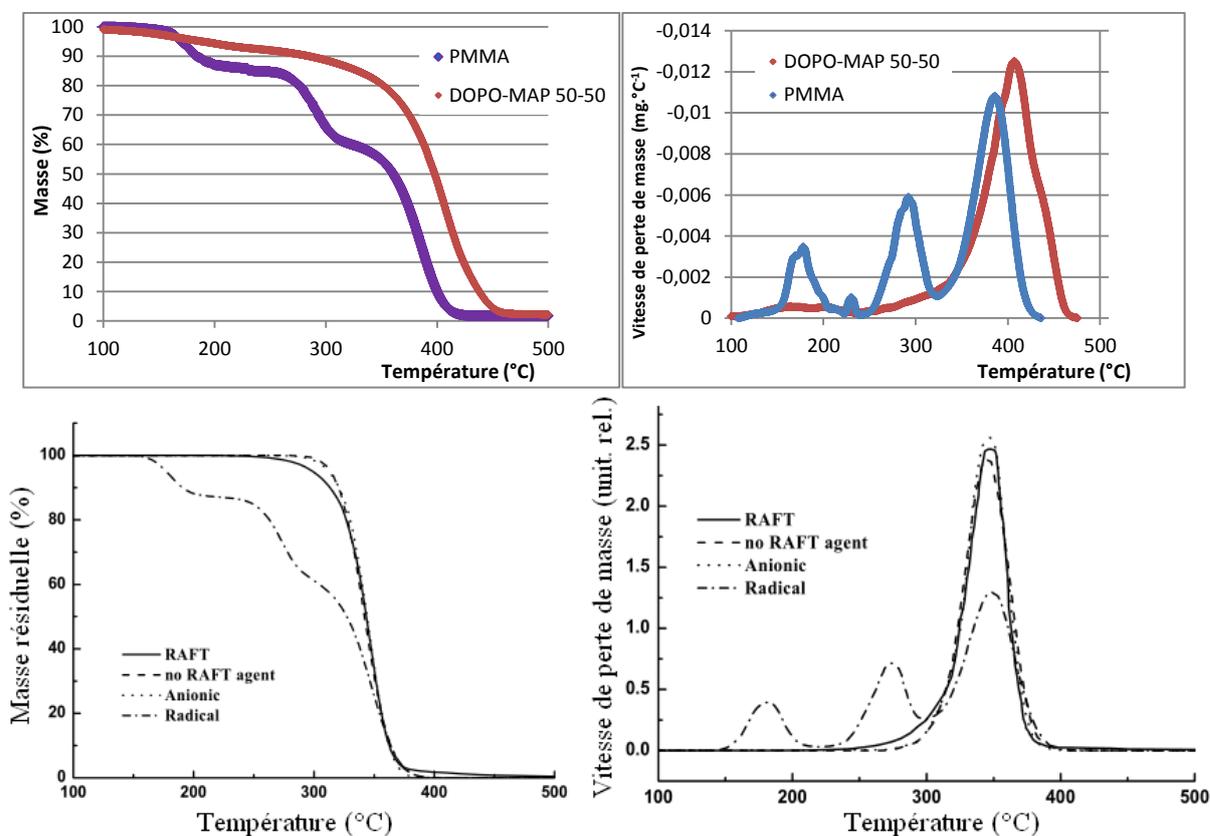


Figure 188. Thermogrammes TGA et TGA dérivée du PMMA radicalaire et des copolymères dont la composition permet l'élimination du second pic de dégradation comparées aux courbes des PMMA radicalaire, anionique et RAFT (avec et sans agent RAFT) trouvées dans la littérature

Dans le but de comparer l'effet de retard à la dégradation thermique apporté par l'ajout de comonomère à base de phosphore dans les chaînes de PMMA nous avons choisi de prendre pour référence les données relatives à des échantillons de PMMA préparés par polymérisation anionique ou par polymérisation radicalaire contrôlée (Figure 188). Les courbes de TGA et de DTG du PMMA radicalaire telles que rapportées dans la littérature³¹⁷ et celles obtenues lors de ce travail sont tout à fait semblables. A partir de là, il faut voir si les courbes des copolymères pourraient se rapprocher de celles des PMMA moins sensibles (c'est-à-dire des échantillons de PMMA obtenus par polymérisation anionique et RAFT). Dans l'exemple choisi (un copolymère de MMA et DOPO-MAP à 50%), le copolymère a une bien meilleure stabilité thermique que le PMMA. Cette stabilité est légèrement inférieure à celle d'un PMMA préparé par polymérisation anionique ou RAFT dans le sens où le motif DOPO se dégrade progressivement entre 150°C et 325°C, induisant une légère et progressive perte de masse du copolymère.

Conclusion partielle

L'incorporation des motifs DOPO dans le polymère permet la diminution du second (et du premier) pic de dégradation du PMMA. En augmentant les proportions de motif à caractère RF, les pics finissent par disparaître, à des compositions différentes selon le copolymère considéré. Dans la plupart des cas, l'affaiblissement du second pic induit une l'augmentation du troisième pic.

Le récapitulatif des thermogrammes des copolymères contenant du DOPO classés selon les différentes proportions permet de voir que les différents comonomères vont permettre la suppression du second pic de dégagement thermique lié à la seconde dégradation du PMMA.

2.6. Comparaison des autres paramètres de thermodégradation

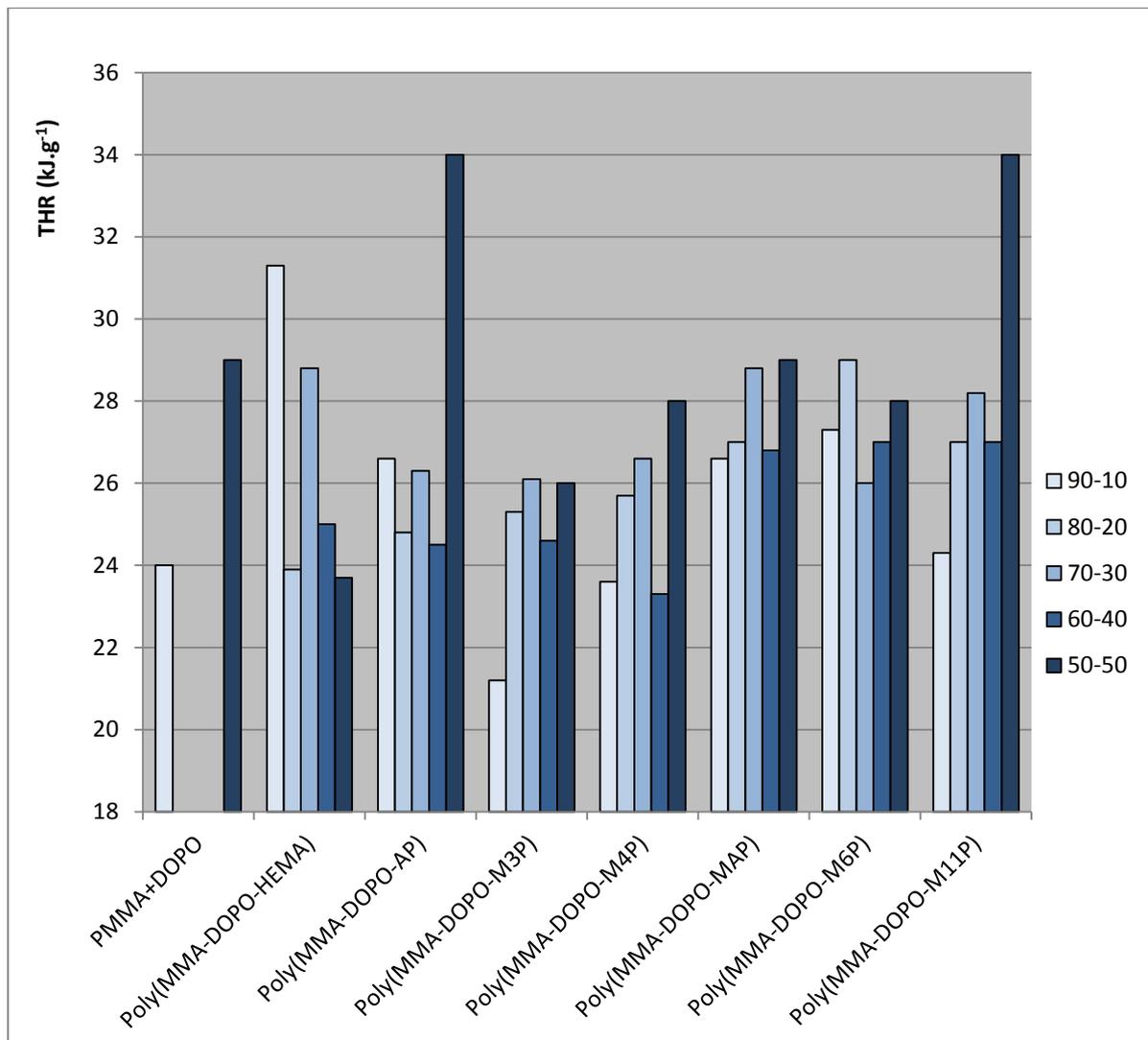


Figure 189. Représentation des THR des différents copolymères par nature selon leur composition

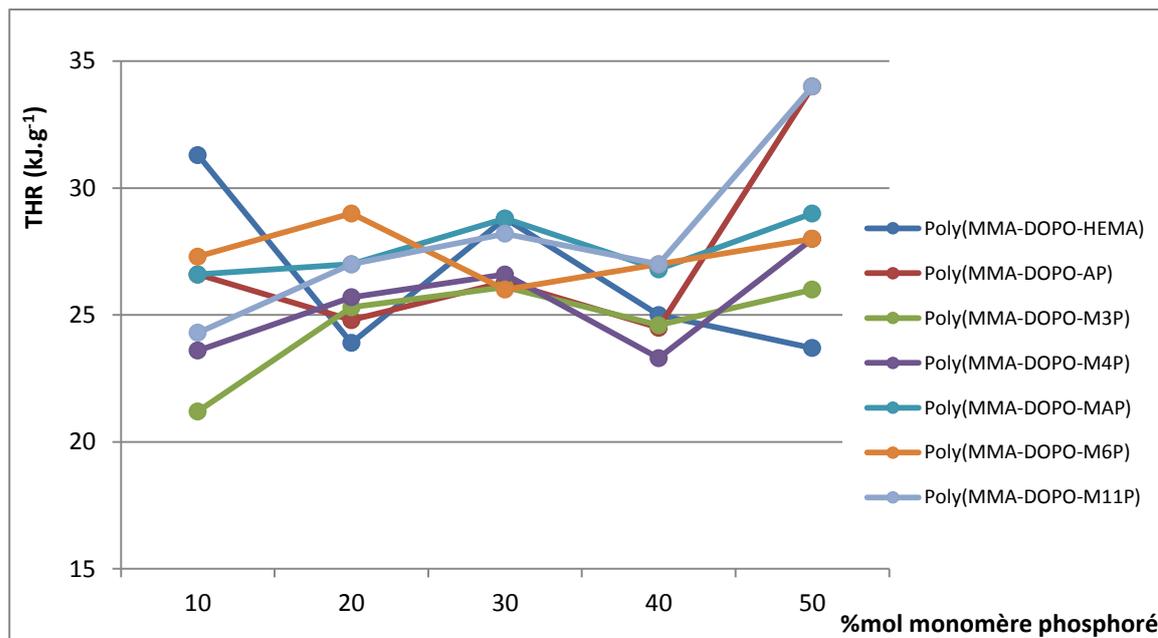


Figure 190. Comparaison des THR des différents copolymères selon leur composition

Après avoir présenté les thermogrammes, les **Figures 189 et 190** ci-dessus présentent les THR (la chaleur totale libérée par un échantillon de matériau durant une dégradation thermique) des différents copolymères étudiés en les regroupant par nature et en les comparant selon leur composition en monomère phosphoré croissante. Une tendance semble se dégager pour chaque groupe de nature (y compris les mélanges physique de PMMA avec du DOPO) : une proportion de monomère phosphoré élevée semble favoriser l'augmentation des THR sauf dans le cas des copolymères contenant du DOPO-HEMA. Les THR ne diminuent pas tendanciuellement ce qui peut être en partie expliqué par la non-formation de char lors de la thermodégradation qui participe pour d'autres retardateurs de flamme à cette diminution. D'après les données, les THR les plus faibles (inférieurs à 24 kJ.g^{-1}) sont obtenus avec des comonomères DOPO-méthacrylates (DOPO-HEMA 80-20 et 50-50, DOPO-M3P 90-10, DOPO-M4P 90-10 et 70-30).

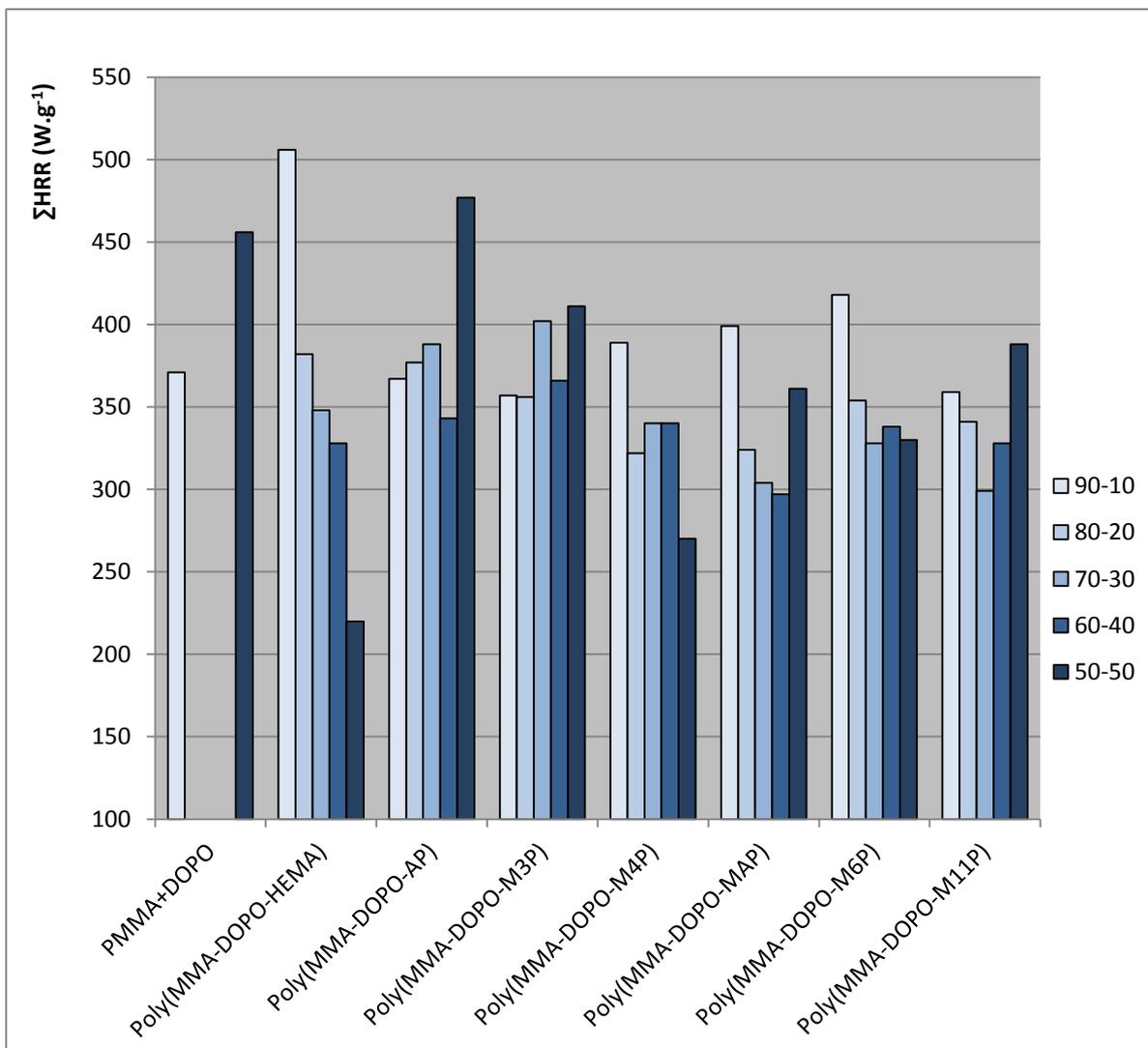


Figure 191. Comparaison de la somme des HRR des différents copolymères par nature selon leur composition

Les **Figures 191 et 192** présentent de la même façon les sommes des HRR des copolymères. Il s'agit de la somme des différents pics présents dans les thermogrammes des PCFC. La somme des HRR permet de connaître et de comparer la contribution du matériau au feu lorsqu'il se dégrade : plus la somme des HRR est élevée, plus le feu est activé, moins la somme des HRR est élevée, moins le matériau est considéré comme dégageant de la chaleur (et donc alimente moins une combustion). Contrairement aux THR, il n'y a pas de tendance nette à l'augmentation ou la diminution selon la composition, en revanche une composition « optimale » présentant un minimum est parfois atteinte. Ainsi il est notable que dans le cas des copolymères à base de DOPO-HEMA, plus il y a de monomère phosphoré, plus Σ HRR diminue (la plus faible des valeurs est obtenue pour le poly(MMA-DOPO-HEMA) 50-50). Pour le DOPO-M3P, les compositions 90-10 et 80-20 offrent un minimum intéressant (avant d'augmenter) car il s'agit du meilleur compromis entre la plus faible quantité de monomère phosphoré et une faible somme des HRR. Avec le DOPO-MAP, les Σ HRR des copolymères diminuent avec l'augmentation de sa quantité, jusqu'à un minimum pour la composition 60-40. De façon similaire, un minimum est atteint pour la composition 70-30 des copolymères à base de DOPO-M11P.

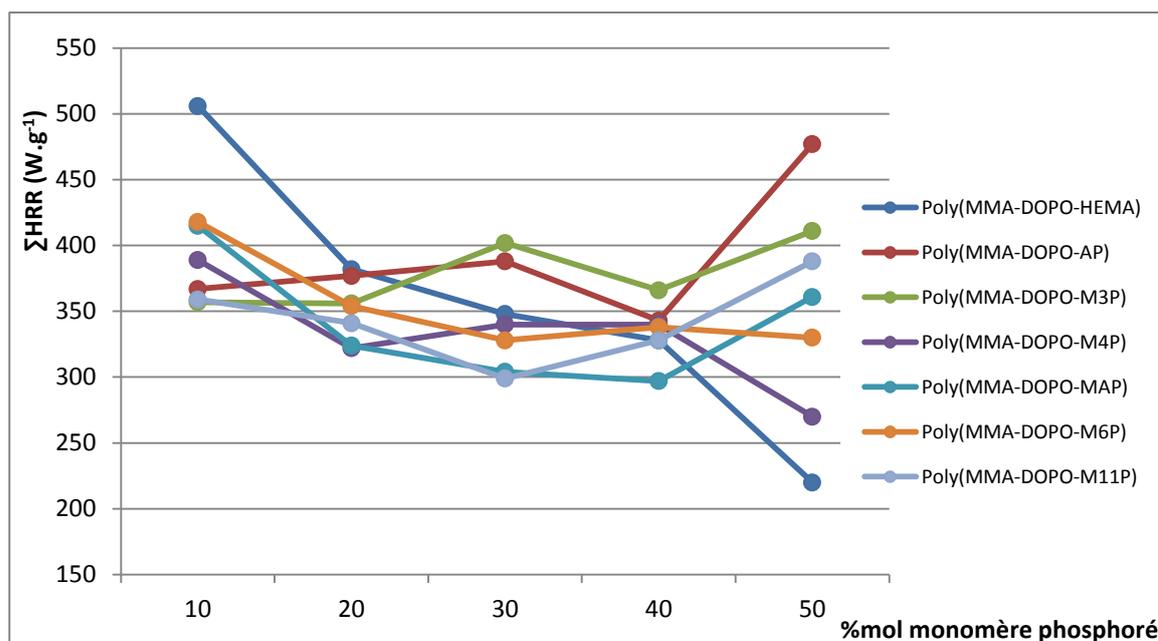


Figure 192. Comparaison de la somme des HRR des différents copolymères par composition selon leur nature

Une récapitulation des résultats est nécessaire. Le **Tableau 74** regroupe les trois propriétés thermiques principales des copolymères de chaque nature. Seuls les copolymères ne présentant plus de second pic de dégagement de chaleur dans leur thermogramme PCFC (correspondant à la dégradation du PMMA dû aux fins de chaînes insaturées) grâce à l'action du DOPO, sont indiqués dans le tableau.

Nature des copolymères	Composition de disparition du second pic	Compositions pour lesquelles le second pic est absent	THR correspondant (en kJ.g^{-1})	ΣHRR correspondante (en W.g^{-1})
MMA-DOPO-HEMA	50-50	50-50	23,7	220
MMA-DOPO-AP	80-20	80-20	24,8	377
		70-30	26,3	388
		60-40	24,5	343
		50-50	34,0	477
MMA-DOPO-M3P	80-20	80-20	25,3	356
		70-30	26,1	402
		60-40	24,6	366
		50-50	26,0	411
MMA-DOPO-M4P	60-40	60-40	23,3	340
		50-50	28,0	270
MMA-DOPO-MAP	60-40	60-40	26,8	297
		50-50	29,0	361
MMA-DOPO-M6P	60-40	60-40	27,0	338
		50-50	28,0	330
MMA-DOPO-M11P	60-40	60-40	27,0	328
		50-50	34,0	388

Tableau 74. Récapitulatif des différentes propriétés thermiques obtenues par PCFC concernant les copolymères qui ne présentent plus de second pic dans leur thermogramme

Les meilleures des trois propriétés thermiques ne se recoupent pas. En effet d'un côté, les copolymères contenant le moins de monomère phosphoré (et donc le moins de phosphore) permettent d'annuler le second pic thermique sont le poly(MMA-DOPO-AP) 80-20 et le poly(MMA-DOPO-M3P) 80-20, alors que d'un autre côté, les copolymères ayant un THR minimum sont le poly(MMA-DOPO-HEMA) 50-50 et le poly(MMA-DOPO-M4P) 60-40 et enfin, les copolymères ayant les plus petites sommes des HRR sont le poly(MMA-DOPO-M4P) 50-50 et surtout le poly(MMA-DOPO-HEMA) 50-50.

Il est à noter que si le pourcentage de phosphore nécessaire n'est pas un critère, le poly(MMA-DOPO-HEMA) de composition 50-50 est très nettement le copolymère présentant la meilleure résistance à la dégradation thermique sous azote.

2.7. Dégradation thermique des copolymères sous air

Afin de mieux appréhender la façon dont les copolymères brûlent en conditions normales, des expériences de TGA sous air du PMMA, des mélanges PMMA+DOPO et des copolymères (de compositions 90/10 et 50/50) ont été effectuées.

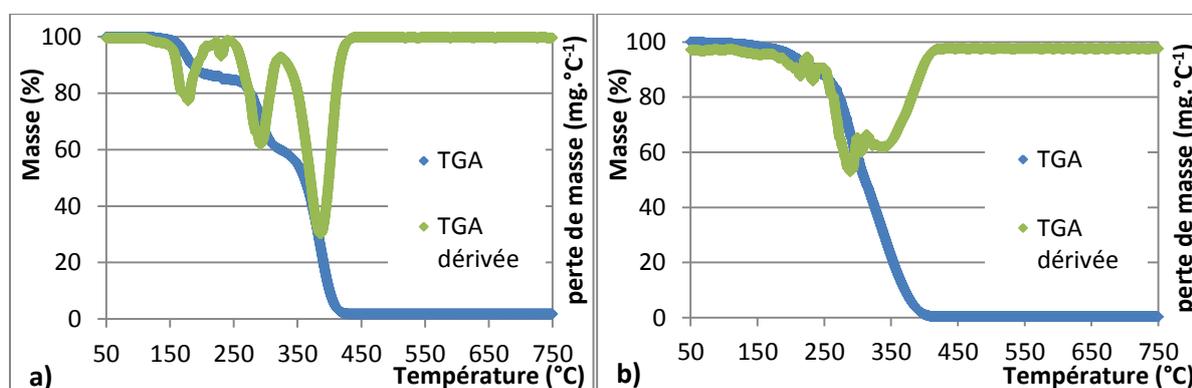


Figure 193. Thermogrammes TGA et DTG a) du PMMA sous azote (à gauche) et b) sous air (à droite)

La thermodégradation du PMMA sous air (**Figure 193b**) se déroule de façon cohérente avec ce qui est décrit dans la littérature, à savoir une seule étape de dégradation débutant vers 300 °C contre trois étapes respectivement vers 160 °C, 270 °C et 370 °C sous azote²². Il s'agit d'un phénomène complexe et la courbe DTG montre la présence de plusieurs mécanismes se déroulant dans la même gamme de températures.

Lorsque du DOPO est ajouté au PMMA, le second pic de dégradation sous azote diminue. Sous air, le second pic du mélange PMMA+DOPO 90/10 (**Figure 194**) ne diminue pas autant que sous azote, cette disparition devrait être atteinte pour des compositions plus riches en DOPO (entre 10 et 50 % de DOPO ajouté). A 50 % de DOPO, les pics de thermodégradation 2 et 3 du PMMA ont quasiment fusionné (deux épaulements sont visibles) et une grande étape de dégradation se produit entre 250 °C et 450 °C. La quantité de DOPO ajoutée est trop importante puisque le pic 3 de thermodégradation est déplacé vers les températures inférieures et le pic 2 augmente par la présence du DOPO qui se décompose en parallèle. Une composition intermédiaire optimale pour laquelle le pic 2 n'est pas présent (inhibition du pic 2 avec la neutralisation du dégagement de chaleur de l'étape de dégradation des liaisons insaturées du PMMA par l'action des radicaux issus de la dégradation du DOPO) pourrait être obtenue.

L'effet de l'oxygène sur les dégradations thermiques des copolymères est limité. Dans la plupart des cas, les copolymères se dégradent avec le même nombre d'étape sous azote et sous air, l'aire des pics de dégradation est souvent la même dans les deux atmosphères.

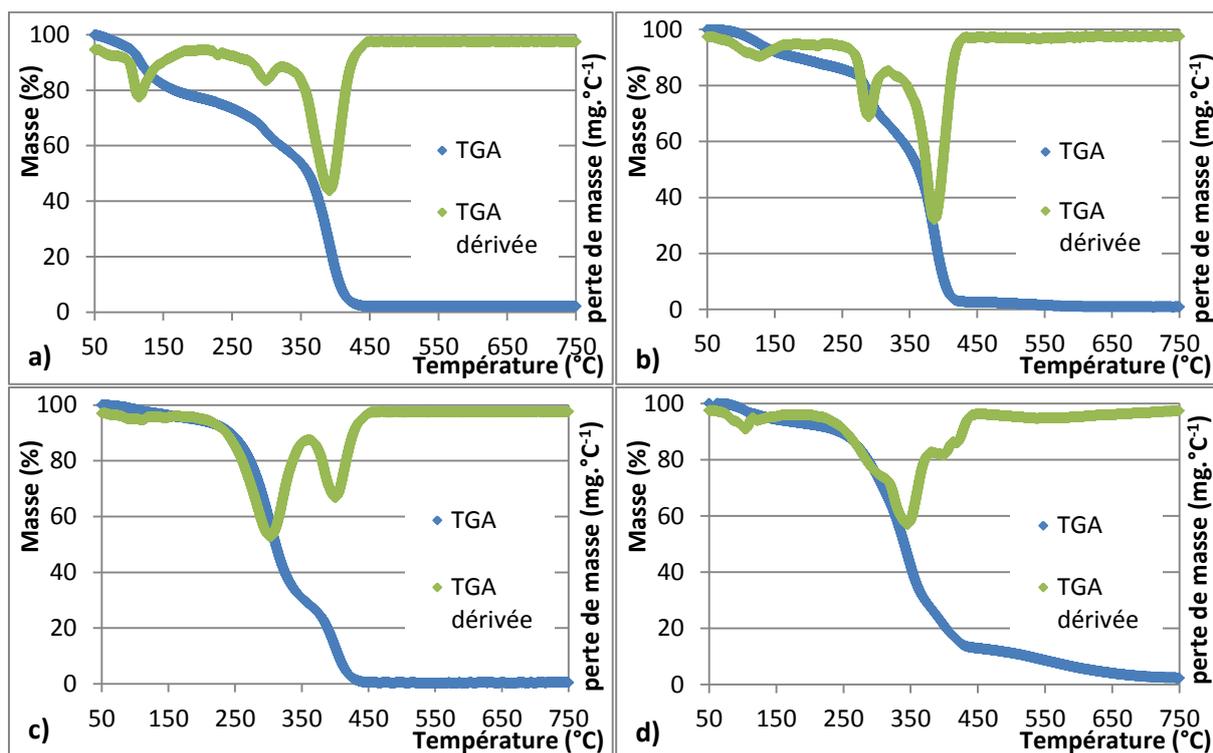


Figure 194. Thermogrammes TGA et DTG des mélanges a) PMMA+DOPO 90/10 sous azote (en haut à gauche) et b) sous air (en haut à droite), c) 50/50 sous azote (en bas à gauche) et d) sous air (en bas à droite)

Le poly(MMA/DOPO-HEMA) 90-10 (Figure 195) présente un thermogramme de même allure sous azote et sous air : le pic 1 est déplacé de 190 à 220 °C, le pic 2 est identique, le pic 3 est déplacé de 370 °C à 383 °C). Pour le copolymère MMA/DOPO-HEMA 50-50, le pic 1 de 200 à 220 °C est très réduit, il y a apparition d'un pic à 270°C sous air et le dernier pic passe de 420 à 385 °C. Enfin, toujours pour ce copolymère, à 400 °C il y a 17,5 % de résidus, 3,3 % à 750 °C).

L'allure des thermogrammes du DOPO-AP sous les deux atmosphères est la même avec un petit pic à 290 °C et un grand pic à 385-390 °C pour la composition 90-10 et un pic unique pour la composition 50-50 (à 405 °C dans l'azote mais qui diminue à 392 °C dans l'air, l'oxygène diminue donc l'énergie d'activation des scissions aléatoires dans ce copolymère).

Sous air, les copolymères MMA/DOPO-MXP 90-10 se dégradent en deux étapes principales à 270 °C et 380 °C. Les pics 2 et 3 sont séparés ce qui n'est pas le cas du PMMA sous air. A 50 % de comonomère, une diminution du pic 2 et une forte diminution du pic 1 sont observés sous azote. Sous air, une seule grande étape de dégradation est observée : un pic fin qui atteint son maximum à 385 °C, la présence des unités DOPO-MXP est très positive malgré la présence d'une petite dégradation à 270 °C dans le cas des unités DOPO-M3P, très petite dans les cas des unités DOPO-MAP et DOPO-M11P.

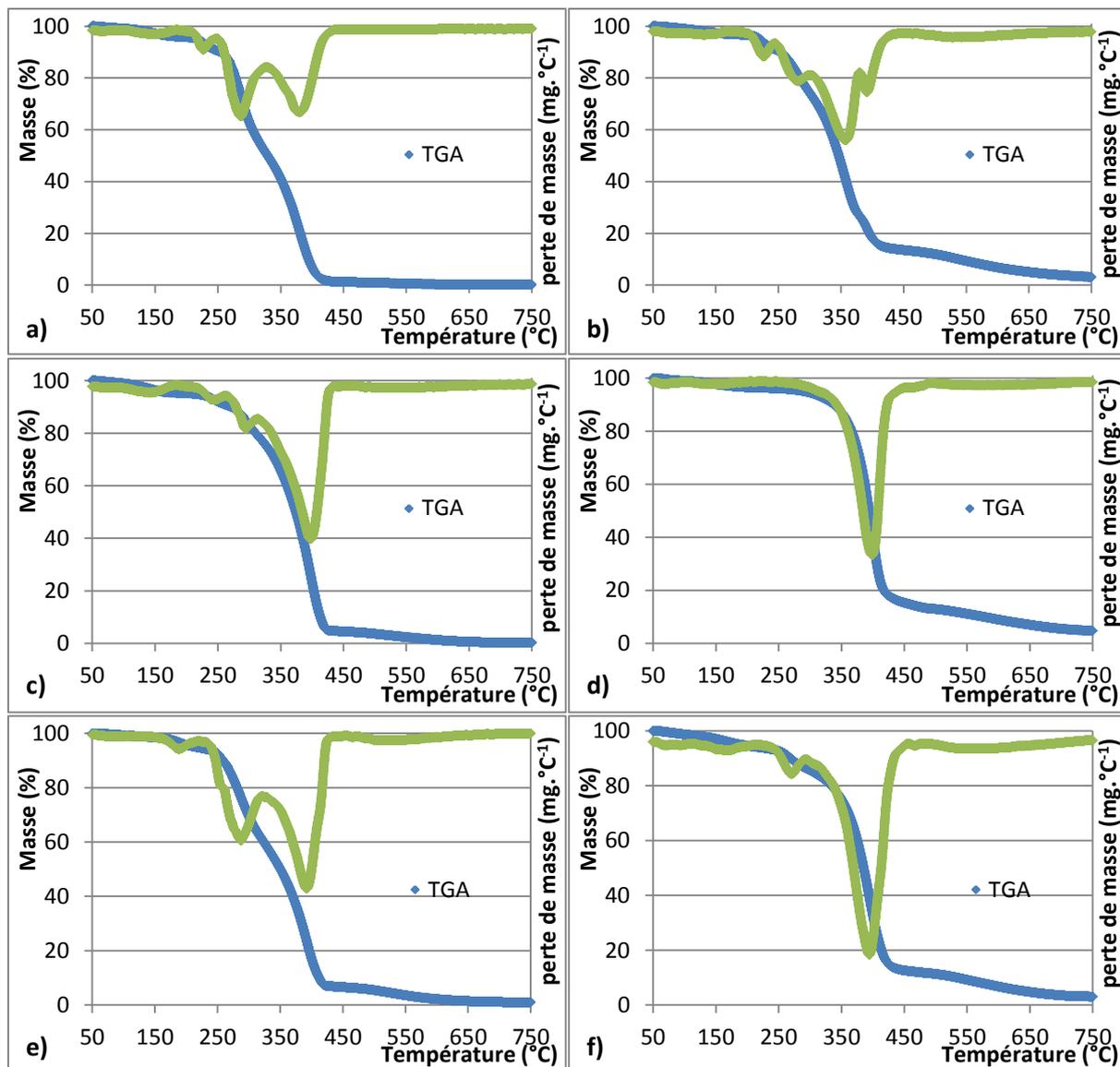


Figure 195. Thermogrammes TGA et DTG des copolymères sous air : a) poly(MMA/DOPO-HEMA) 90/10 (en haut à gauche) et b) 50/50 (en haut à droite), c) poly(MMA/DOPO-AP) 90/10 (au milieu à gauche) et d) 50/50 (au milieu à droite), e) poly(MMA/DOPO-MAP) 90/10 (en bas à gauche) et f) 50/50 (en bas à droite)

Copolymère	Résidus sous azote (%)			Résidus sous air (%)		
	à 400 °C	à 450 °C	à 750 °C	à 400 °C	à 450 °C	à 750 °C
PMMA	10,2	1,76	1,76	1,15	0,36	0,36
PMMA+DOPO	13,3	0,49	0,47	21,0	12,9	2,39
poly(MMA/DOPO-HEMA)	2,64	0,18	0,01	18,2	13,6	3,16
poly(MMA/DOPO-AP)	57,7	6,24	2,61	40,2	15,3	4,69
poly(MMA/DOPO-M3P)	55,4	5,89	3,22	22,2	16,0	3,72
poly(MMA/DOPO-M4P)	53,3	7,78	2,61	31,2	12,2	2,98
poly(MMA/DOPO-MAP)	47,7	4,53	1,99	32,9	12,6	3,12
poly(MMA/DOPO-M6P)	57,9	7,78	3,15	38,5	15,2	3,69
poly(MMA/DOPO-M11P)	59,4	8,63	0,83	43,7	18,0	6,01

Tableau 75. Résidus à 400 °C, 450 °C et 750 °C des copolymères 50-50 sous azote et sous air

Le suivi des taux de résidus avec la température est présenté dans le **Tableau 75**. Le copolymère contenant du DOPO-HEMA conduit à des taux de résidus particulièrement faibles sous azote, comparativement à tous les autres copolymères. Les copolymères contenant des unités DOPO-AP et

DOPO-M11P présentent des taux de résidus plus importants que les autres. Cet effet peut être imputé respectivement à l'effet stabilisateur de l'acrylate sur la chaîne principale en évitant la dépolymérisation et à la présence de la longue chaîne latérale alkyle (bras espaceur) qui se dégrade différemment. De façon cohérente avec ce dernier point, l'augmentation du nombre de groupes méthylènes dans le bras espaceur des comonomères à base de DOPO est corrélé à l'augmentation du taux de résidus sous les deux atmosphères étudiées et à la plupart des températures relevées.

Copolymère	Résidus sous azote (%)			Résidus sous air (%)		
	à 400 °C	à 450 °C	à 750 °C	à 400 °C	à 450 °C	à 750 °C
PMMA	10,2	1,76	1,76	1,15	0,36	0,36
PMMA+DOPO	15,5	2,19	2,11	11,5	2,60	0,94
poly(MMA/DOPO-HEMA)	16,5	0,55	0,38	6,88	1,31	0,24
poly(MMA/DOPO-AP)	29,0	0,02	0,02	23,2	4,50	0,26
poly(MMA/DOPO-M3P)	32,5	1,76	0,82	12,6	4,60	1,13
poly(MMA/DOPO-M4P)	24,8	0,47	0,43	15,9	4,49	0,67
poly(MMA/DOPO-MAP)	37,5	1,07	1,29	17,2	6,60	1,02
poly(MMA/DOPO-M6P)	36,6	0,75	0,17	17,9	5,77	0,61
poly(MMA/DOPO-M11P)	29,9	1,24	0,04	18,5	8,13	1,60

Tableau 76. Résidus à 400 °C, 450 °C et 750 °C des copolymères 90-10 sous azote et sous air

Le même tableau est présenté pour les compositions 90-10 (Tableau 76). Les ordres d'efficacité sont semblables. Tout d'abord « l'effet acrylate » est visible en comparant les copolymères DOPO-AP et DOPO-MAP puisque les copolymères du DOPO-AP perdent moins de masse sous air. La fragilité du groupe –O– substituant un méthylène est montrée, en effet, les copolymères du DOPO-M3P perdent moins de masse que ceux du DOPO-HEMA. Cet effet était également observé pour les copolymères de composition 50-50. Enfin, l'augmentation de la longueur des bras espaceurs permet une perte de masse moins importante pour les copolymères des DOPO-MXP.

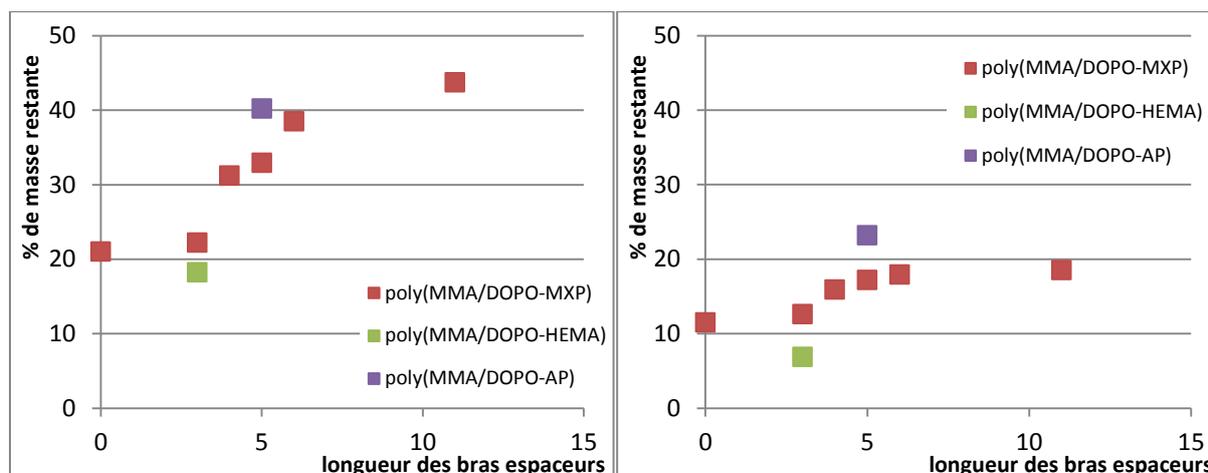
Copolymère	Résidus sous azote (%)			Résidus sous air (%)		
	à 400 °C	à 450 °C	à 750 °C	à 400 °C	à 450 °C	à 750 °C
PMMA	10,2	1,76	1,76	1,15	0,36	0,36
poly(MMA/DOPO-M3P) 90-10	32,5	1,76	0,82	12,6	4,60	1,13
poly(MMA/DOPO-M3P) 80-20	47,7	5,10	1,63	non-effectués		
poly(MMA/DOPO-M3P) 70-30	53,4	3,04	0,74			
poly(MMA/DOPO-M3P) 60-40	55,0	3,72	1,49			
poly(MMA/DOPO-M3P) 50-50	55,4	5,89	3,22	22,2	16,0	3,72

Tableau 77. Résidus à 400 °C, 450 °C et 750 °C des copolymères de DOPO-M3P sous azote et sous air

L'augmentation des résidus de thermodégradation va de pair avec l'augmentation de la proportion de comonomère à base de phosphore dans les copolymères (Tableau 77). A partir d'une proportion 70/30, le gain de masse restante n'est plus significatif. Des tableaux comparables peuvent être faits avec chaque comonomère.

La longueur du bras espaceur (Figure 196), a un impact sur la tenue en température : plus le bras espaceur est long, plus la masse restante à 400 °C est importante (points rouges). Les points d'abscisse zéro correspondent aux mélanges physiques PMMA/DOPO. Les copolymères MMA/DOPO-HEMA (en vert) sont moins stables que leur équivalent dont les bras espaceurs comporte 3 groupes –CH₂ en revanche, les poly(MMA/DOPO-AP) sont plus stables que leur équivalent dont les bras espaceurs comporte 5 groupes –

CH₂. Enfin, sous azote, l'effet est nettement moins marqué et l'allure de la courbe est plutôt celle d'un palier (**Figure 197**).



Pour les DOPO-MXP et DOPO-AP : la longueur des bras espaceurs correspond au nombre de groupes méthylènes.
 Pour le DOPO-HEMA, la longueur du bras espaceur est de 3 : soit un groupe oxo et deux groupes méthylènes.

Figure 196. Pourcentage de masse restante des copolymères 50/50 (à gauche) et 90/10 (à droite) à 400 °C, sous air

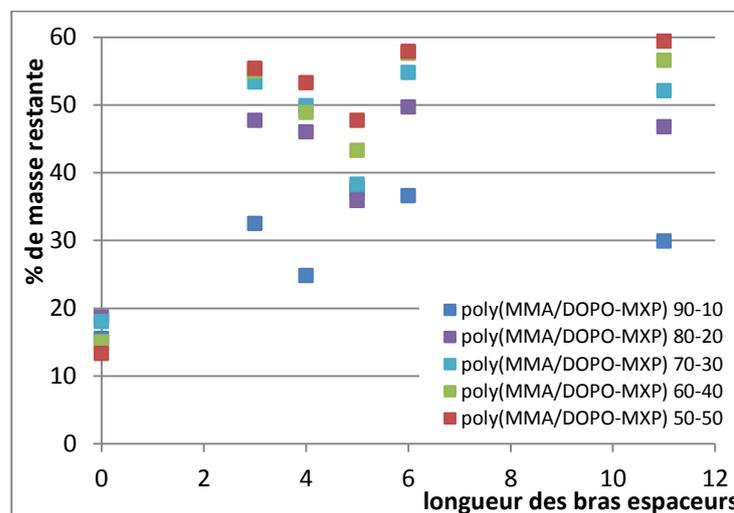


Figure 197. Pourcentage de masse restante des copolymères de DOPO-MXP à 400 °C, sous azote

2.8. Mise en perspective des dégradations thermiques avec les températures de transition vitreuse

A l'aide des températures de transition vitreuse des copolymères présentés dans la partie précédente, il est possible de mettre en perspective les résultats de dégradation thermique et les premières notions d'efficacité des monomères phosphorés, avec les différentes températures de transition vitreuse des copolymères (comparaison entre des caractéristiques thermiques et mécaniques).

Les T_g les plus hautes sont obtenues dans un ordre décroissant par les copolymères méthacrylates : DOPO-M3P > DOPO-M4P > DOPO-M6P > DOPO-M11P > DOPO-MAP > DOPO-HEMA.

Les figures qui suivent sont des graphiques mettant en parallèle une caractéristique thermique (de dégradation : ΣHRR , THR et %char) avec une caractéristique mécanique (T_g). Le but est de voir les résistances thermiques et mécanique évoluent de manière antagoniste.

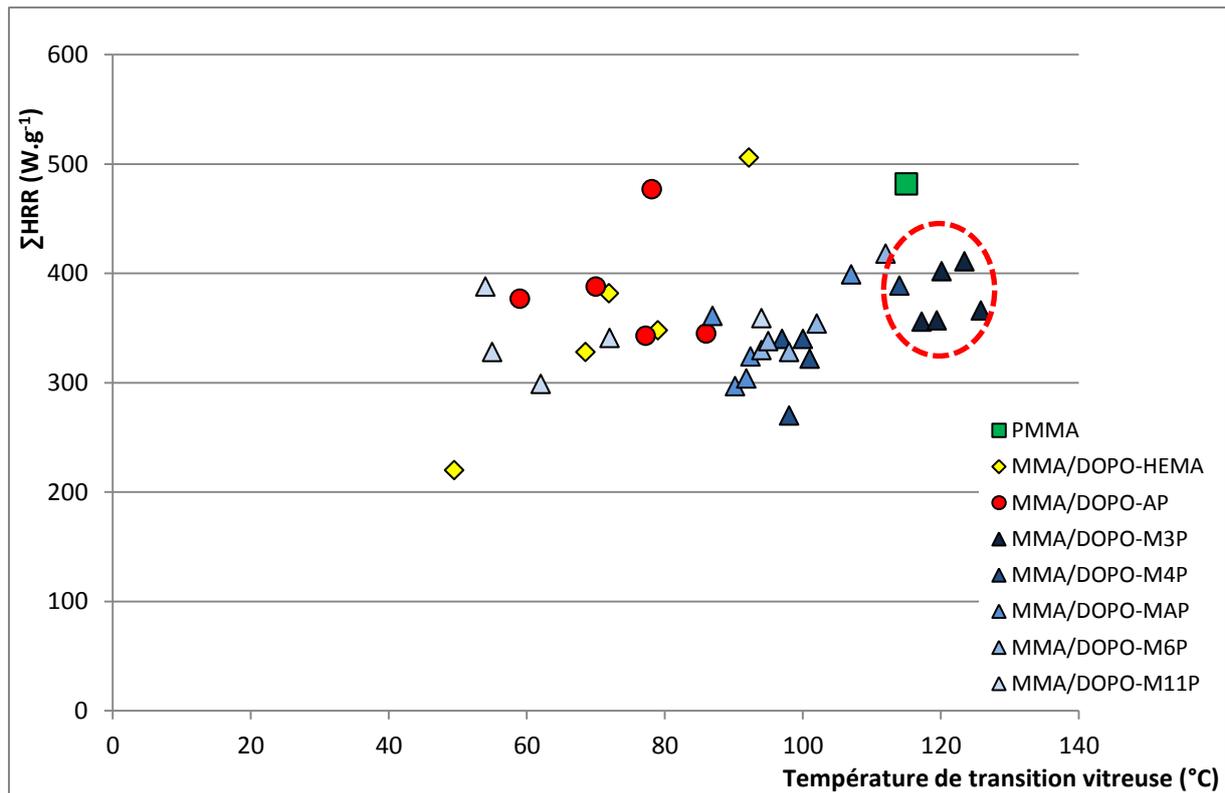


Figure 198. Somme des HRR en fonction des températures de transition vitreuse des copolymères

Plus le ΣHRR est faible, moins le matériau participe à une combustion donc plus un matériau est intéressant d'un point de vu thermique plus son point dans le graphique aura une ordonnée faible. D'un point de vue mécanique, plus un matériau aura une température de transition vitreuse élevée, plus il sera rigide et utilisable à des températures plus élevées et son point dans le graphique aura une abscisse élevée. Ainsi un matériau intéressant à la fois mécaniquement et thermiquement se trouvera en bas à droite du graphique.

La **Figure 198** met en perspective les sommes des HRR en fonction des températures de transition vitreuse des différents copolymères. Il en ressort tout d'abord que les différents copolymères sont susceptibles d'avoir des ΣHRR relativement basse par rapport au PMMA (et mis à part deux exceptions, toutes les compositions présentent les ΣHRR inférieurs à celui du PMMA). Comme attendu, les caractéristiques mécaniques et thermiques n'augmentent pas ensemble, ce phénomène est visible notamment dans les cas des copolymères MMA/DOPO-HEMA, MMA/DOPO-MAP ou MMA/DOPO-M4P. Les copolymères offrant les T_g les plus hautes mais aussi les seules supérieures à celle du PMMA sont les poly(MMA/DOPO-M3P) et ceux atteignant les plus basses ΣHRR sont de nature poly(MMA/DOPO-HEMA) et poly(MMA/DOPO-M4P) (pour des compositions 50-50).

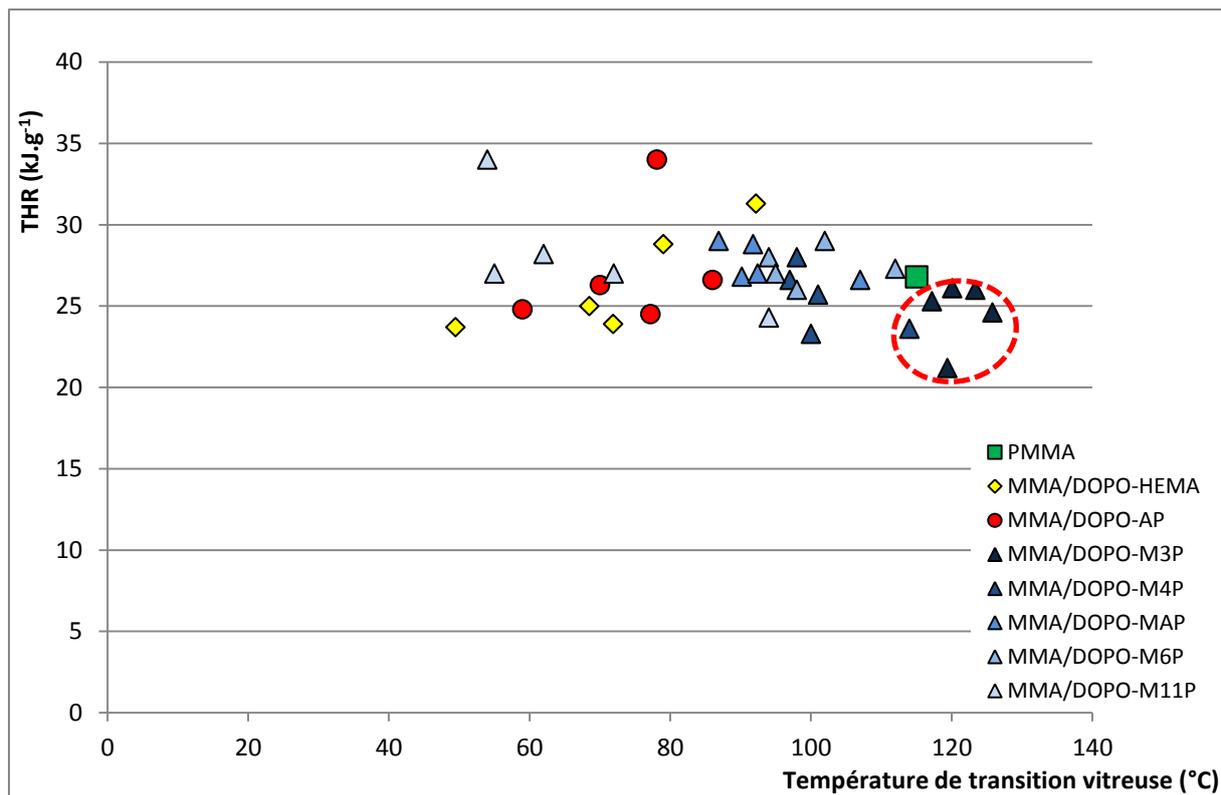


Figure 199. THR en fonction des températures de transition vitreuse des copolymères

La **Figure 199** recoupe les THR (chaleur totale dégagée) et les T_g des copolymères. Plus un THR est faible moins le matériau est susceptible de dégager de chaleur durant sa combustion. Une forte teneur en comonomère phosphoré n'est pas gage d'une décroissance du THR d'un copolymère, parfois il s'agit même du contraire. Environ la moitié des copolymères ont dégagé moins de chaleur lors de l'analyse PCFC que le PMMA. Par exemple les copolymères de MMA/DOPO-M11P dégagent systématiquement davantage de chaleur que le PMMA. Ceci peut être attribué à la présence des longs bras espaceurs des monomères. En effet, les copolymères MMA/DOPO-M6P et MMA/DOPO-MAP se situent environ au même niveau que le PMMA, les MMA/DOPO-M4P légèrement en dessous et les MMA/DOPO-M3P systématiquement en dessous.

La **Figure 200** regroupe les différents taux de formation de char des copolymères à 750 °C. Les taux de formation de char n'augmentent pas strictement avec la quantité de comonomère phosphoré mais la tendance existe globalement. Les compositions les plus riches en comonomère offrent des taux de formation de char plus importants que celui du PMMA. Cette augmentation est cependant à relativiser car les pourcentages de char sont faibles (voir très faibles par rapport à d'autres composés phosphorés) mais dans le même temps, la molécule de DOPO est reconnue pour agir très majoritairement en phase gazeuse, la formation de char n'est pas son moyen d'action.

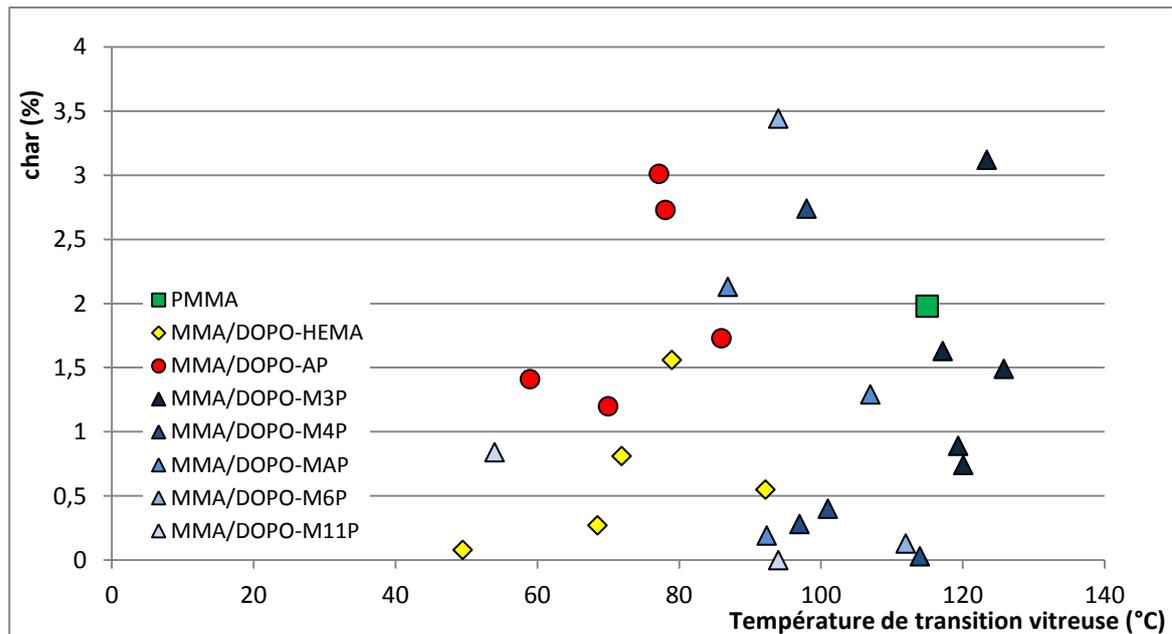


Figure 200. Pourcentage de char formé à 750 °C en fonction des températures de transition vitreuse des copolymères

3. Conclusion

Tous les copolymères, dès les faibles taux d'incorporation (10 % en moles) montrent une amélioration de leur stabilité thermique par rapport au PMMA par le déplacement vers les hautes températures du phénomène des scissions aléatoires. Les effets respectifs de la nature de la fonction polymérisable, de la longueur des bras espaceurs et de la nature chimique du groupement phosphoré ont été mis en évidence.

La nature chimique du groupement phosphoré (phosphonate dans le cas du comonomère DOPO-HEMA, phosphinate dans tous les autres cas) semble avoir un impact sur les caractéristiques des copolymères. Outre l'influence négative du phosphonate sur la température de transition vitreuse, cela change également la plage de température sur laquelle le copolymère se dégrade dans l'air (plus étendue). Les quantités de chaleur dégagées sont également plus élevées en moyenne. Cependant, pour les hauts taux d'incorporation, ce motif permet une plus forte diminution des HRR.

La fonction polymérisable acrylate a montré un intérêt par une meilleure stabilisation des copolymères comme expliqué dans la littérature (par l'arrêt de l'initiation de la dépolymérisation). Ceci se traduit dès les faibles taux d'incorporation avec l'absence d'étape de dégradation à 270 °C contrairement à ce qui se passe pour un comonomère méthacrylate équivalent.

Comme vu dans l'étude bibliographique, le DOPO agit très majoritairement en phase gazeuse. Ce faisant, ce dernier ne devrait pas modifier les mécanismes de thermodégradation du polymère en phase condensée. Ce qui est le cas des copolymères contenant les comonomères méthacrylates mais pas acrylates (DOPO-AP). Cela va dans le sens d'une conservation du phénomène de dépolymérisation du PMMA au-delà d'une certaine température et donc dans sa potentielle bonne recyclabilité par récupération du monomère.

Comme vu précédemment les bras espaceurs courts ont un impact positif sur les T_g des copolymères. En contrepartie, l'augmentation de la longueur des bras espaceurs permet l'augmentation des taux de résidus lors des thermodégradations aussi bien sous azote que sous air et la diminution, en moyenne, de la somme des HRR.

La comparaison des caractéristiques thermomécaniques (T_g) et de dégradation thermique (THR, %char et Σ HRR) montrent que les propriétés du PMMA sont améliorées, et que d'autre part il est possible, dans certains cas, d'améliorer à la fois la résistance au feu et les propriétés mécaniques du PMMA (cas du DOPO-M3P). Cependant des difficultés lors de la mise en œuvre ne sont pas à exclure (le monomère DOPO-M3P est pâteux).

Diverses analyses pourraient être menées pour compléter celles effectuées et approfondir nos connaissances. D'une part des études de combustion (par exemple en utilisant un cône calorimètre) permettrait de connaître le comportement aux feux, ou encore faire des tests d'indice limite d'oxygène. D'autre part, coupler les analyses de dégradation thermique utilisées (PCFC ou TGA) avec une détection IR par exemple pourrait amener à déterminer la nature des gaz émis lors des différents pics de dégradation et ainsi émettre des hypothèses sur les mécanismes de dégradation des copolymères.

Conclusion générale et perspectives

1. Conclusion générale de la thèse

Afin d'atteindre des objectifs toujours plus stricts en matière environnementale et de développement durable, la présente thèse s'est déroulée dans le but de pouvoir générer de nouvelles matrices thermoplastiques capables de fournir des composites répondant à des critères de résistance mécanique, de légèreté, de résistance au feu et de recyclabilité élevés pour une utilisation en tant que matériaux de structure pour les transports. Il s'agit d'un enjeu industriel majeur pour les années à venir qui permettrait de réduire considérablement la consommation de carburant et d'envisager des cycles de vie des véhicules plus respectueux de l'environnement.

La stratégie qui a été mise en œuvre vise à utiliser une matrice thermoplastique méthacrylate, encore très peu employée dans les composites. Cela pourrait permettre la conception de composites à renforts fibre de verre ou de carbone, avec de bonnes propriétés et retraitables par dépolymérisation. Quelques verrous technologiques à aborder sont de s'assurer de la facilité de mise en œuvre, de respecter les normes de résistance au feu en vigueur, question particulièrement cruciale pour des matériaux tels que les polymères.

La première partie de ce travail rapporte la synthèse de plusieurs nouveaux monomères conçus pour leur potentielle capacité de retardateurs de flamme. Le DOPO est une molécule à caractère RF bien connue pour ses applications dans les résines époxydes et dont les propriétés sont peu à peu étendues à d'autres polymères. Notre travail a donc été d'explorer ce potentiel dans les résines méthacrylates et pour ce faire c'est la molécule de DOPO qui se retrouve dans les monomères synthétisés au regard de sa réactivité décrite dans la littérature et rapportée dans la bibliographie. Ces monomères innovants sont de natures différentes (styrènes, acrylates et méthacrylates) et possèdent des bras espaceurs méthyléniques de longueurs variables. En effet, ces aspects sont susceptibles d'avoir une influence sur le potentiel de retard au feu des matériaux. Les rendements globaux des synthèses des monomères obtenus sont variables (70-90 % pour les DOPO-MXP, 41 % pour le DOPO-HEMA et 11 % pour le DOPO-AS) et seuls les monomères qui ont pu être obtenus avec une pureté satisfaisante ont été utilisés pour la suite de l'étude.

La seconde partie rapporte l'homopolymérisation et la copolymérisation des monomères à base de DOPO sélectionnés à l'issue du chapitre précédent. La majorité des monomères est capable d'homopolymériser et de copolymériser avec du méthacrylate de méthyle. Le monomère styrénique DOPO-AS n'est pas capable de polymériser. Le DOPO-M11P n'homopolymérise pas mais peut être copolymérisé avec le MMA. A ce stade les monomères styréniques ont donc été laissés de côté pour leurs faibles rendements et leur faible réactivité. L'étude de l'influence des divers paramètres sur les températures de transition vitreuse des copolymères met en lumière l'intérêt de la voie réactive sur la voie additive : la copolymérisation a un impact très limité sur les caractéristiques thermomécaniques de la résine par rapport à l'ajout simple de la molécule de DOPO dans un méthacrylate. Les comonomères possédant des longueurs de bras espaceur courtes conduisent à des copolymères possédant des T_g proches voire supérieures au PMMA.

La troisième partie concerne l'étude des propriétés thermiques des copolymères synthétisés. Les différentes résines montrent une amélioration du comportement au feu par rapport au PMMA par le déplacement vers les hautes températures du phénomène des scissions aléatoires dès les faibles taux de comonomères à base de DOPO (10 %m). La nature de la fonction polymérisable des comonomères, la

longueur des bras espaceurs ainsi que la nature de l'environnement chimique du phosphore ont une influence sur la thermodégradation des résines. La fonction polymérisable acrylate a montré un intérêt par la stabilisation des copolymères par le blocage de la dépolymérisation. Cela se traduit dès les bas taux d'incorporation avec l'absence d'étape de dégradation à 270 °C contrairement à ce qui se passe avec un monomère méthacrylate. Cependant ce mécanisme de stabilisation est contre-productif pour l'aspect recyclage des résines par dépolymérisation, laissant l'avantage aux comonomères méthacrylates dans la vision globale du projet. Les bras espaceurs courts ont un fort impact positif sur les T_g des copolymères. En contrepartie, l'augmentation de la longueur des bras espaceurs permet l'augmentation des propriétés RF (augmentation des taux de résidus moyens lors des thermodégradations sous azote et sous air et la diminution moyenne des Σ HRR). En gardant à l'esprit le recyclage des résines, l'augmentation des taux de résidus en fin de thermodégradation/dépolymérisation serait plutôt un phénomène à éviter afin de pouvoir récupérer un maximum de matière lors du retraitement. Cet aspect devrait cependant être sujet à une discussion plus poussée. Enfin, la nature chimique du groupement phosphoré (phosphonate dans le cas du DOPO-HEMA, phosphinate dans le cas des DOPO-MXP) a un impact sur les caractéristiques des résines. La plage de température sur laquelle le copolymère se dégrade dans l'air est plus étendue dans le cas du comonomère phosphonate et les quantités de chaleur dégagées sont également plus élevées en moyenne. Cependant aux hauts taux d'incorporation, le motif phosphonate permet une plus forte diminution des HRR. Cet intérêt pour les phosphonates à base de DOPO est freiné par les valeurs des T_g de ces matériaux.

Les deux références directement comparables à nos travaux^{197,459} ne prennent pas en compte le potentiel recyclage de la matrice méthacrylate. Ainsi, l'apport du DOP-HMA est très positif sur la T_g et la stabilité thermique, mais par un blocage du mécanisme de dépolymérisation du PMMA, il limite fortement la récupération potentielle du monomère¹⁹⁷. Un tel monomère a donc un impact quasi-identique au DOPO-AP.

Diverses analyses pourraient être menées pour compléter ce travail ou approfondir nos connaissances sur plusieurs points. Des études de combustion (par exemple cône calorimètre) afin de connaître le comportement aux flammes, l'indice limite d'oxygène, coupler les analyses de dégradation thermique utilisées (PCFC ou TGA) avec une détection IR par exemple afin de déterminer la nature des gaz émis lors des différents pics de dégradation. Ceci constituerait un prolongement de ces travaux dans le sens d'une connaissance approfondie du mécanisme de dégradation des copolymères.

Le choix initial du DOPO s'est avéré judicieux comme retardateur de flamme d'un point de vue recyclabilité, en effet, ce composé agit majoritairement en phase gazeuse ce qui permet la production de peu de char lors de la dégradation thermique. Reste à savoir quelle est la proportion de MMA qui est dépolymérisée ainsi que la pureté de la phase liquide récupérable. Cette question constitue elle aussi un prolongement assez direct de ce travail, sur la problématique du recyclage des matériaux.

2. Perspectives

De nombreuses perspectives sont imaginables pour enrichir et développer ce projet de résines recyclables.

Lors des travaux de thèse les polymères étudiés n'avaient pas des masses molaires élevées. Dans le cas du PMMA, l'augmentation des masses molaires entraîne une diminution relative du second pic de thermodégradation (principalement par effet de dilution des insaturations en extrémité de chaîne). Ainsi l'obtention de copolymères de masses molaires élevées (10^5 - 10^6 g/mol) pourrait diminuer la quantité nécessaire de comonomère de phosphoré.

Une étude plus avancée de l'impact de la microstructure des copolymères permettrait une optimisation de la résistance au feu en examinant s'il existe un optimum de distribution pour les motifs retardateurs de flamme (par exemple : copolymères linéaires, greffés, polymères en étoile, distribution statistique, alternée, en gradient ...).

La molécule de DOPO est reconnue pour agir très majoritairement en phase gazeuse, la formation de char n'est pas son mécanisme d'action comme cela a été montré dans la partie consacrée aux caractéristiques thermiques des copolymères. Afin d'augmenter les caractéristiques de résistance thermique, une piste serait de chercher des synergies avec d'autres molécules à caractère RF (par exemple des nanocharges minérales et/ou des additifs azotés). Une association entre le méthacrylate de méthyle, un méthacrylate contenant du DOPO et un autre monomère à base de phosphore qui agit majoritairement en phase condensée (notamment par la formation de char) entrainerait une diminution du matériau récupéré lors de la dépolymérisation mais pourrait permettre une modulation et une optimisation de la résistance au feu des résines.

L'utilisation d'autres techniques d'analyses pourraient être judicieuses comme la Py-GC-MS, permettant de déterminer la nature des gaz émis, après leur séparation, lors de la pyrolyse d'un matériau ; la spectroscopie infrarouge par réflexion diffuse (DRIFT) et la spectroscopie Raman permettraient d'analyser la composition des résidus de combustion ; le test industriel IOL, inventé en 1966 par Fenimore et Martin, sert à illustrer l'inflammabilité relative des matériaux^{33,34} mais nécessitant de plus grandes quantités de matière serait indispensable pour évaluer les résines étant donnée leur vocation ; ou encore le cône calorimètre⁵⁶⁸.

Le développement de premiers essais de fabrication de matériaux composites issus des résines présentées et des essais mécaniques complèteraient nos connaissances et orienteraient les choix quant aux comonomères à base de DOPO les plus viables.

La synergie phosphore-azote^{569,570} (sans forcément aller jusqu'à un phénomène d'intumescence⁵⁷¹) permet souvent d'atteindre des seuils de résistance au feu élevés. A cet égard il serait possible d'imaginer l'association en le DOPO et une molécule tel que la mélanine qui contient beaucoup d'azote et qui a déjà été utilisée comme précurseur de la synthèse de monomères pour la préparation ultérieure de copolymères (certaines pistes existent dans la littérature : comme des additifs à base de mélamine avec 1⁴²⁷ ou 3⁵⁷² motifs DOPO).

Une réticulation chimique des résines pourrait être envisagée dans l'optique de renforcer les caractéristiques mécaniques mises à mal par la copolymérisation et les additifs, tout en n'affectant pas trop la recyclabilité recherchées (la réticulation est susceptible d'augmenter le taux de résidus formés lors de la thermodégradation). Un agent réticulant de type mélamine avec plusieurs fonctions méthacrylate⁵⁷³ comme d'autres pourraient être imaginés.

Séminaires et Conférences

N°1. 13^{ème} édition des journées scientifiques de la section du GFP Grand-Est

Présent en tant que participant

6 juin 2013

N°2. Séminaire annuel 2016 de l'école doctorale RP2E

Présentation d'un poster intitulé « Conception et synthèse d'une matrice polymère thermoplastique pour l'obtention de matériaux composites recyclables et résistants feu »

28 janvier 2016

N°3. 14^{ème} journée scientifique de la section du GFP Grand-Est

Présentation d'un poster intitulé « Conception et synthèse d'une matrice polymère thermoplastique pour l'obtention de matériaux composites recyclables et résistants feu »

16 juin 2016

Articles

New insights into the contribution of two phosphorus-based groups to polymer flammability,

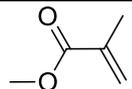
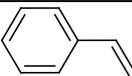
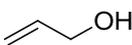
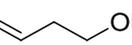
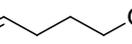
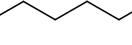
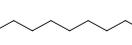
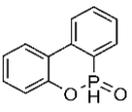
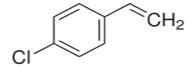
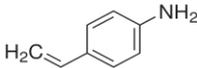
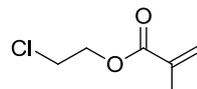
R. Sonnier, H. Vahabi, B. Otazaghine, C. Vagner, F. Bier, J.-L. Six, A. Durand

Polymer

Proposé

Annexes

A. Solvants et réactifs utilisés

	Nom	CAS	Formule brute	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	T _{fus} (°C)	T _{eb} (°C)	Aspect
MONOMERES							
	Méthacrylate de méthyle (MMA)	80-62-6	C ₅ H ₈ O ₂	100,12	- 48	100,5	liquide incolore
	Styrène (Sty)	100-42-5	C ₈ H ₈	104,15	- 30,6	145,1	liquide huileux incolore à jaune
ALCENOLS							
	2-Propen-1-ol	107-18-6	C ₃ H ₆ O	58,08	- 129	97	liquide incolore
	3-Buten-1-ol	627-27-0	C ₄ H ₈ O	72,11	33	114	liquide incolore
	4-Penten-1-ol	821-09-0	C ₅ H ₁₀ O	86,13	48	135	liquide incolore
	5-Hexen-1-ol	821-41-0	C ₆ H ₁₂ O	100,16	47	147	liquide incolore
	10-Undecen-1-ol	112-43-6	C ₁₁ H ₂₂ O	170,29	110	246	liquide incolore
AUTRES REACTIFS							
	9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO)	35948-25-5	C ₁₂ H ₉ O ₂ P	216,17	116-118	200 °C (1 mmHg)	poudre blanche
	4-Chlorostyrene	1073-67-2	C ₈ H ₇ Cl	138,59	- 16	192	liquide incolore
	4-Aminostyrene (ou 4-vinylaniline)	1520-21-4	C ₈ H ₉ N	119,16	24	213-214	liquide
	Méthacrylate de 2-chloroéthyle	1888-94-4	C ₆ H ₉ O ₂ Cl	148,59	69	170	liquide incolore

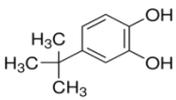
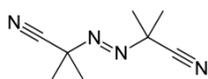
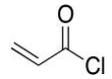
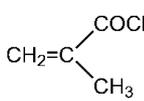
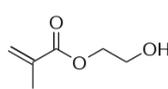
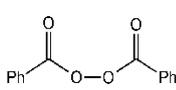
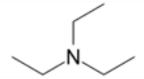
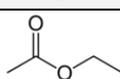
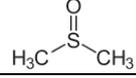
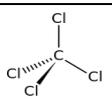
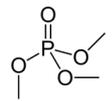
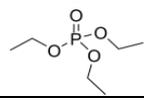
	4-Tert-butylcatechol	98-29-3	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	166,22	52-55	285	lamelles blanches solide
NaH	Hydru de sodium	7646-69-7	NaH	24	800		dispersion dans huile
	Azobisisobutyronitrile (AIBN)	78-67-1	C ₈ H ₁₂ N ₄	164,21	102-104		poudre blanche
	Chlorure d'acryloyle	814-68-6	C ₃ H ₃ OCl	90,51		72-76	liquide
	Chlorure de méthacryloyle	920-46-7	C ₄ H ₅ OCl	104,54	- 60	95-96	liquide
	Méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA)	868-77-9	C ₆ H ₁₀ O ₃	130,14	- 99	213	liquide
	Peroxyde de benzoyle	94-36-0	C ₁₄ H ₁₀ O ₄	242,23	105	explose	poudre blanche
	Triéthylamine	121-44-8	C ₆ H ₁₅ N	101,19	- 114,7	89	liquide
SOLVANTS							
	Acétate d'éthyle	141-78-6	C ₄ H ₈ O ₂	88,11	- 83,6	77,1	liquide incolore
	Diméthylsulfoxyde (DMSO)	67-68-5	C ₂ H ₆ OS	78,13	18,5	190,9	liquide incolore
	Éther diéthylique	60-29-7	C ₄ H ₁₀ O	74,12	- 116	35	liquide incolore
	Tétrachlorure de carbone (CCl₄)	56-23-5	CCl ₄	153,82	- 23	76,7	liquide incolore
	n-Hexane	110-54-3	C ₆ H ₁₄	86,18	- 95,3	68,7	liquide incolore
AUTRES							
	Triméthyl phosphate	512-56-1	C ₃ H ₉ O ₄ P	140,07	- 46	197	liquide
	Triéthyl phosphate	78-40-0	C ₆ H ₁₅ O ₄ P	182,15	- 56	215	liquide

Tableau 78. Solvants et réactifs utilisés pour les différentes synthèses

B. Méthode de polymérisation radicalaire

Les conditions de polymérisation ont été modifiées entre le début des expérimentations et la stabilisation de la méthode expérimentale. Voici les protocoles typiques.

1. Première polymérisation

0,5 g de MMA (soit 5.10^{-3} mol de MMA ou d'un autre monomère), sont pesés et introduits dans un schlenk. Le milieu est complété par 2,5 mL d'une solution d'azobisisobutyronitrile (AIBN) dans du DMSO (concentration de $2,5.10^{-3}$ mol.L⁻¹). Un barreau aimanté est ajouté et le tube est fermé par un septum. Le milieu réactionnel est purgé par un flux d'azote gazeux, relié au robinet du schlenk, pour éliminer l'oxygène du milieu et pouvoir l'expulser lors des prélèvements. Le tube est ensuite plongé dans un bain d'huile thermostaté à la température désirée (60 °C à 100 °C typiquement). L'amorceur est à une concentration massique de 0,2 % et le monomère à 2M.

2. Méthode de polymérisation retenue

4,9 mg d'azobisisobutyronitrile (soit $2,98.10^{-5}$ mol), sont pesés et introduits dans un tube à essai rodé. Le milieu est complété par 3.10^{-3} mol de MMA ou d'un autre monomère (soit 0,3 g de MMA) puis 1,5 mL de DMSO. Un barreau aimanté est ajouté puis le tube est fermé par un robinet trois-voies graissé, lui-même fermé par un septum. Un dégazage est effectué pour éliminer l'oxygène du milieu : 3 cycles de congélation/décongélation sont alors effectués. Un cycle est défini comme tel : le vide du tube en verre est effectué, puis remplissage du tube en azote gazeux, congélation du milieu réactionnel (dans un mélange azote liquide/éthanol pour les essais dans le DMSO ou dans un mélange azote liquide/éthanol puis dans l'azote liquide pour les essais dans le toluène), le vide est fait à nouveau, enfin le milieu est décongelé en trempant le tube fermé dans l'eau chaude. Le tube est plongé dans un bain d'huile thermostaté à 80 °C pour polymériser. La quantité d'amorceur calculée pour obtenir un DP_n théorique de 100 et le monomère est à une concentration de 2M.

3. Solvants et non-solvants utilisés pour précipiter les polymères

	Solvants testés	Non-solvants testés	Non-solvants retenus
Homopolymères classiques			
poly(styrène)	DMSO	éthanol	éthanol
poly(MMA)	DMSO, THF, toluène	méthanol, éthanol, diéthyle éther, acétone	
Homopolymères phosphorés			
poly(DOPO-HEMA)	DMSO	éthanol, diéthyle éther, acétone, butanol	éthanol
poly(DOPO-AP)	DMSO	éthanol, diéthyle éther, acétone, butanol	
poly(DOPO-M3P)	DMSO	éthanol, diéthyle éther, acétone	
poly(DOPO-M4P)	DMSO	éthanol, diéthyle éther, acétone	
poly(DOPO-MAP)	DMSO	éthanol, diéthyle éther, acétone, butanol	
poly(DOPO-M6P)	DMSO	éthanol, diéthyle éther, acétone	
poly(DOPO-M11P)	DMSO	/	/
Copolymères phosphorés/MMA			
poly(MMA/DOPO-HEMA)	DMSO	éthanol, diéthyle éther	éther diéthylique
poly(MMA/DOPO-AP)	DMSO	éthanol, diéthyle éther	
poly(MMA/DOPO-M3P)	DMSO	éthanol, diéthyle éther	
poly(MMA/DOPO-M4P)	DMSO	éthanol, diéthyle éther	
poly(MMA/DOPO-MAP)	DMSO	éthanol, diéthyle éther	
poly(MMA/DOPO-M6P)	DMSO	éthanol, diéthyle éther	
poly(MMA/DOPO-M11P)	DMSO	éthanol, diéthyle éther	

Tableau 79. Solvants et non-solvants utilisés pour précipiter les polymères

C. Thermogrammes des copolymères en PCFC, TGA et DTG

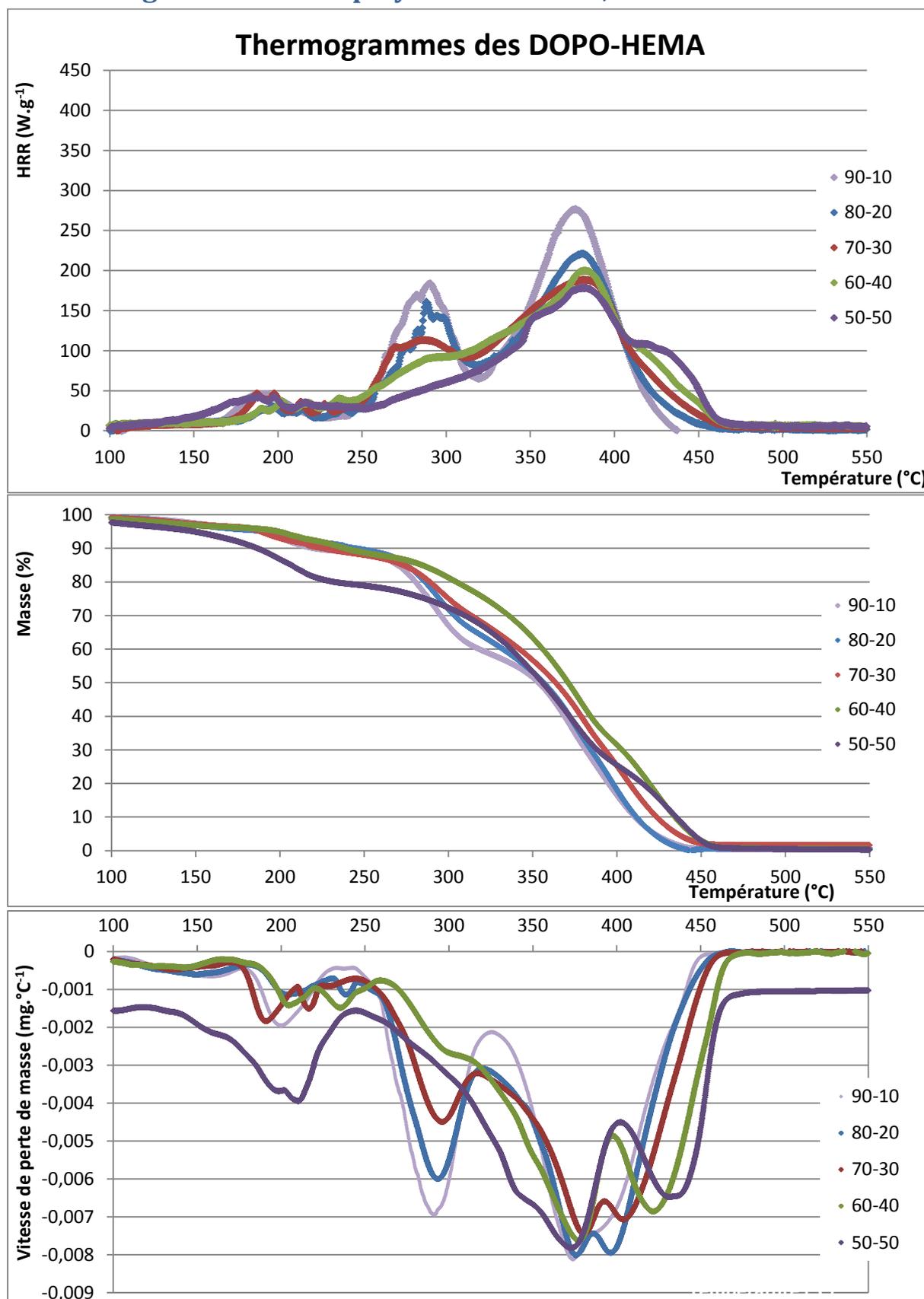


Figure 201. Thermogrammes des copolymères à base de DOPO-HEMA sous N_2 , de haut en bas : PCFC, TGA et TGA dérivée

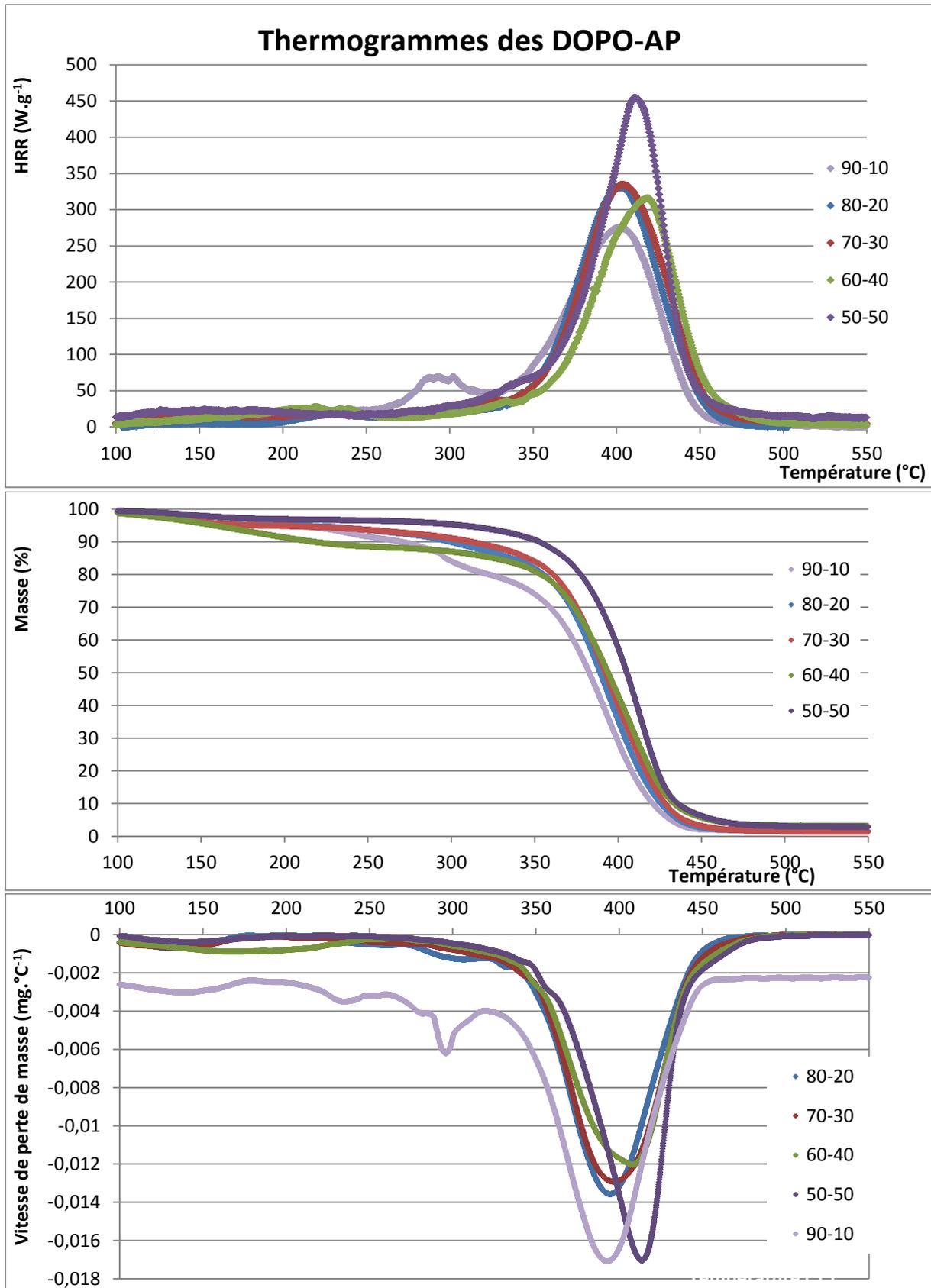


Figure 202. Thermogrammes des copolymères à base de DOPO-AP sous N_2 , de haut en bas : PCFC, TGA et TGA dérivée

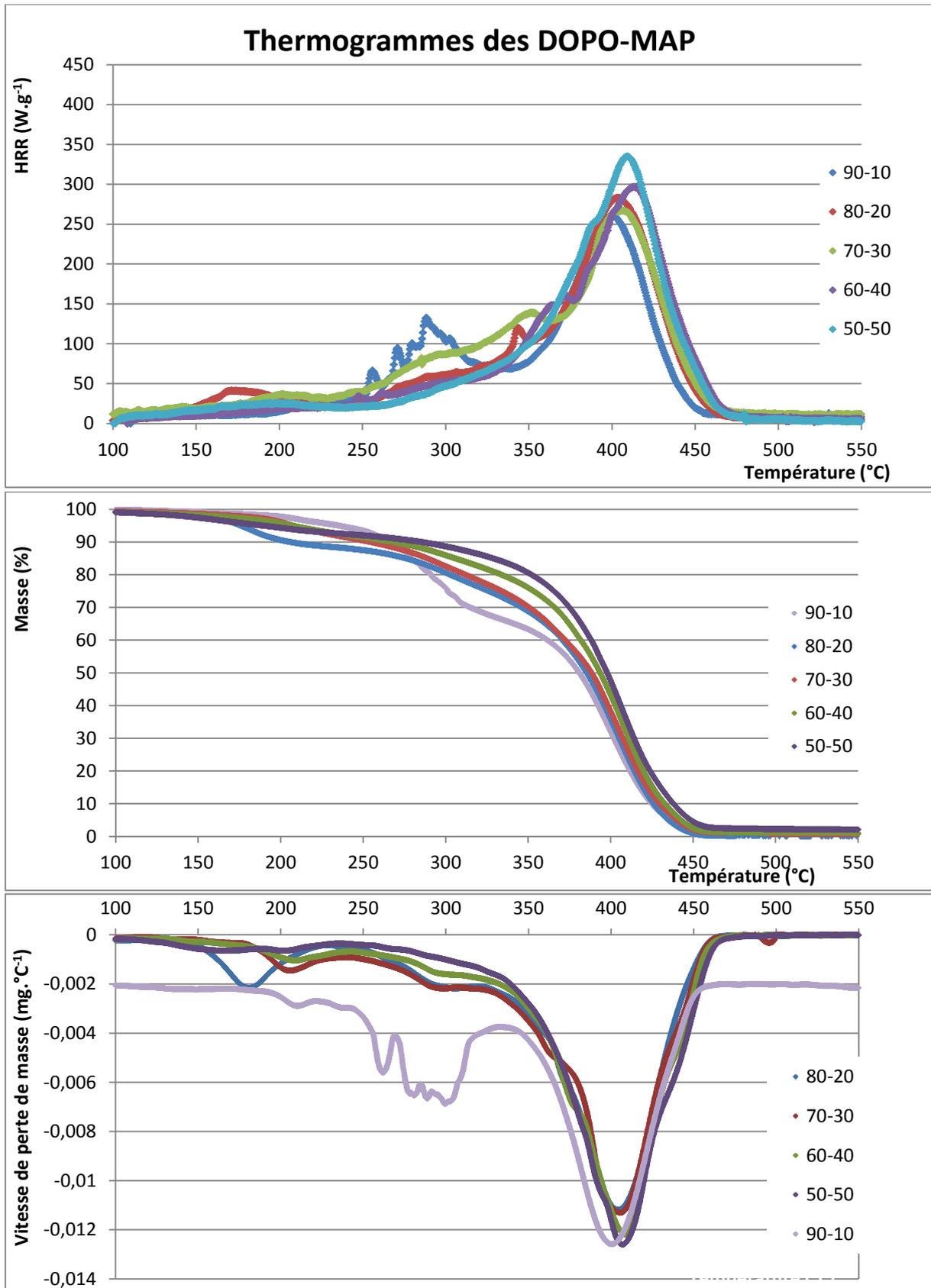


Figure 203. Thermogrammes des copolymères à base de DOPO-MAP sous N₂, de haut en bas : PCFC, TGA et TGA dérivée

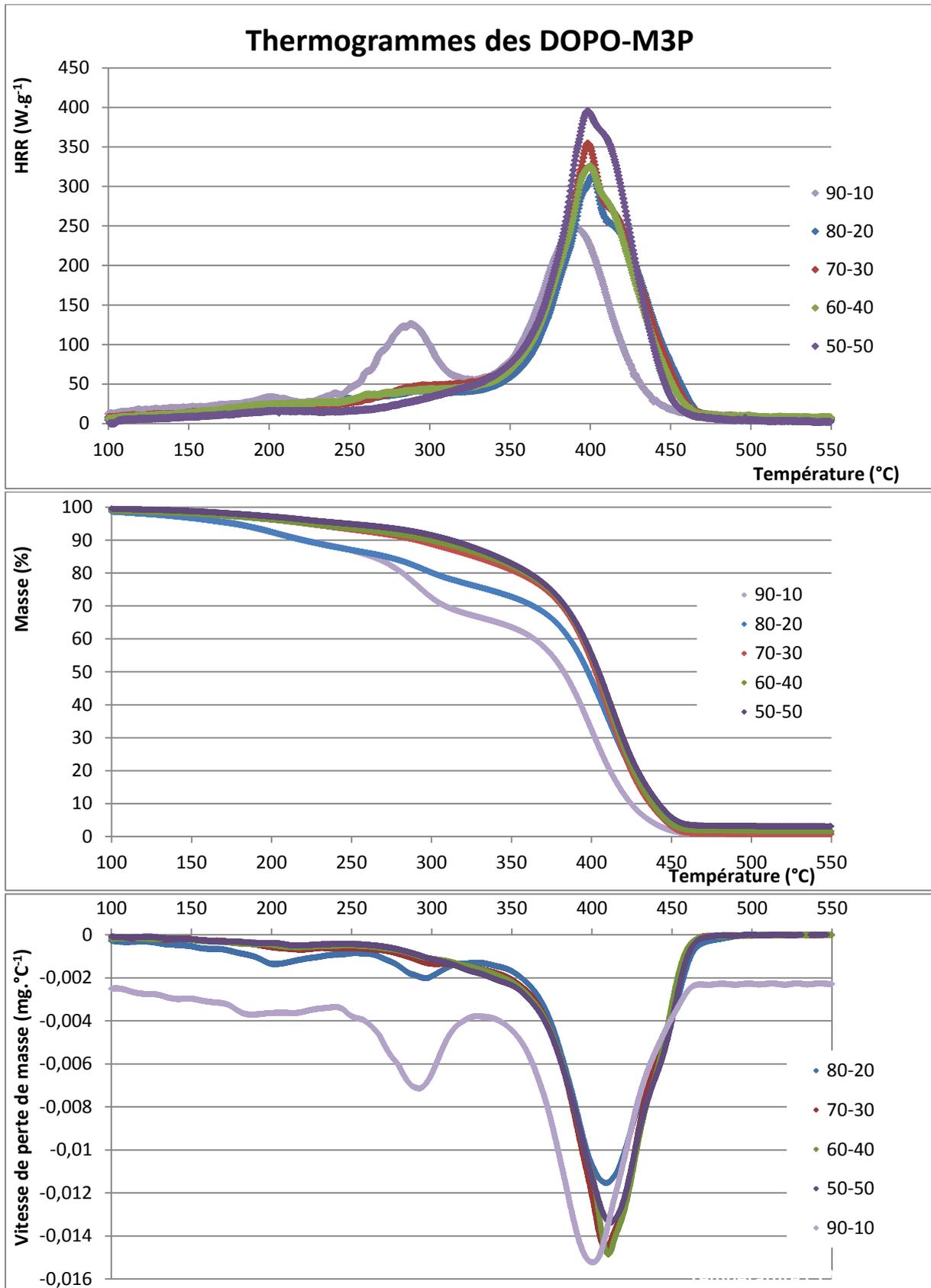


Figure 204. Thermogrammes des copolymères à base de DOPO-M3P sous N_2 , de haut en bas : PCFC, TGA et TGA dérivée

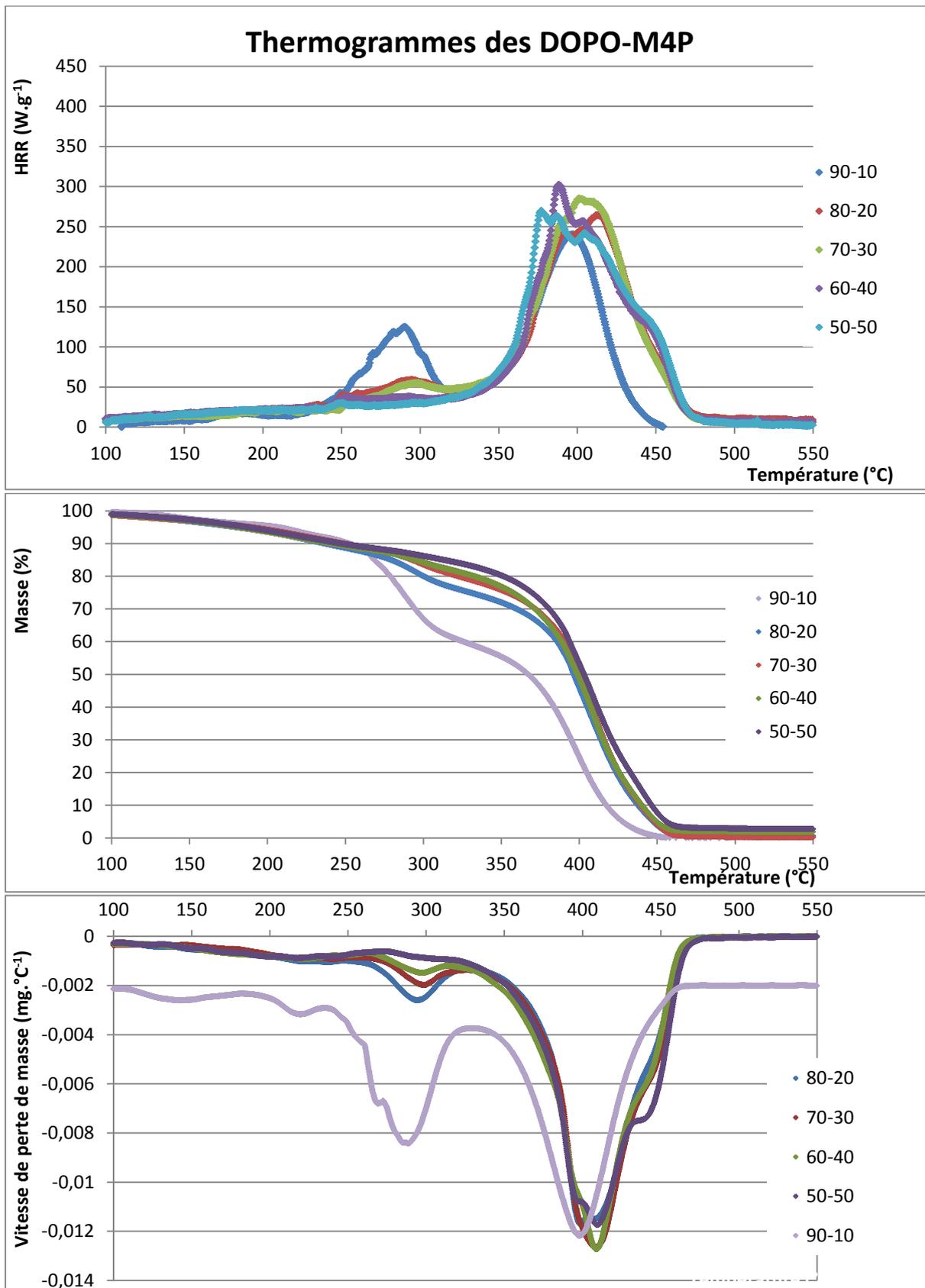


Figure 205. Thermogrammes des copolymères à base de DOPO-M4P sous N_2 , de haut en bas : PCFC, TGA et TGA dérivée

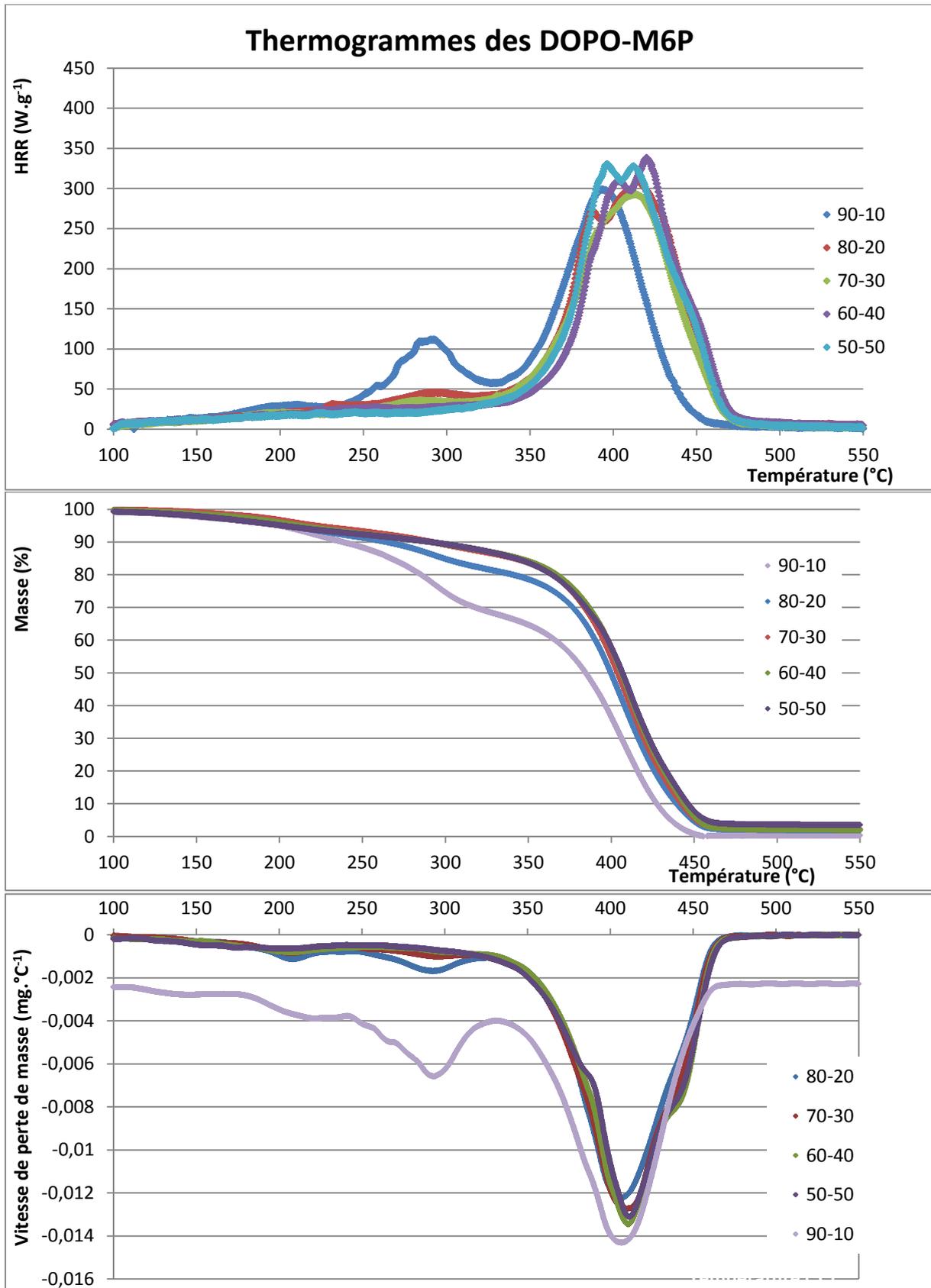


Figure 206. Thermogrammes des copolymères à base de DOPO-M6P sous N_2 , de haut en bas : PCFC, TGA et TGA dérivée

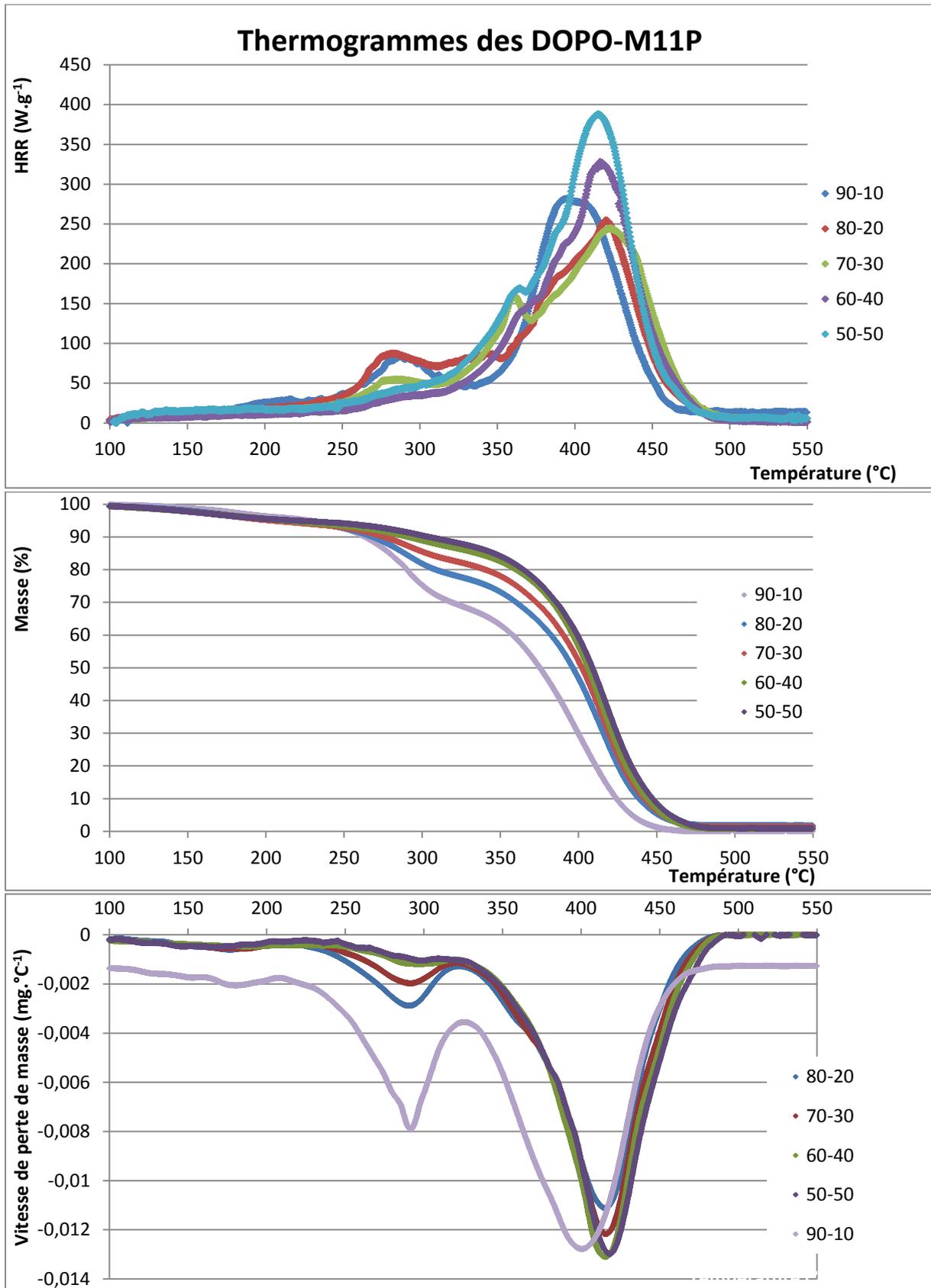


Figure 207. Thermogrammes des copolymères à base de DOPO-M11P sous N_2 , de haut en bas : PCFC, TGA et TGA dérivée

Tables de références

Table de référence des équations

ÉQUATION 1. RELATION DE FOX	18
ÉQUATION 2. RELATION DE GORDON-TAYLOR	18
ÉQUATION 3. DETERMINATION DU TAUX DE CONVERSION DU STYRENE PAR RMN ¹ H DANS CDCl ₃	80
ÉQUATION 4. DETERMINATION DU TAUX (OU FRACTION MOLAIRE) DE PMMA PAR RMN ¹ H DANS CDCl ₃	80
ÉQUATION 5. DETERMINATION DE LA MASSE DE MONOMERE NON-PHOSPHORE DANS UN COPOLYMERE	142
ÉQUATION 6. MASSE DE MMA A PESER POUR OBTENIR UN COPOLYMERE CONTENANT 2,53 % DE PHOSPHORE EN MASSE	142
ÉQUATION 7. QUANTITE MOLAIRE DE COMONOMERE PHOSPHORE CONTENUE DANS COPOLYMERES CONTENANT 2,53 % DE PHOSPHORE	143
ÉQUATION 8. CALCUL DU POURCENTAGE MASSIQUE DE DOPO DANS UN MELANGE PMMA/DOPO	159
ÉQUATION 9. CALCUL DE LA PERTE DE MASSE THEORIQUE DE LA SOMME DES PICS 1 ET 2	159

Table de référence des tableaux

TABLEAU 1. COMPARAISON ENTRE LES MATRICES THERMODURCISSABLES ET THERMOPLASTIQUES	6
TABLEAU 2. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE L'IGNIFUGATION PAR VOIES ADDITIVE ET REACTIVE	13
TABLEAU 3. LES PRINCIPAUX TYPES D'IGNIFUGEANTS UTILISES DANS LES MATERIAUX POLYMERES	14
TABLEAU 4. PRINCIPAUX RETARDATEURS DE FLAMME COMMERCIAUX UTILISES POUR LE PMMA	15
TABLEAU 5. LES PRINCIPALES FAMILLES D'ADDITIFS A BASE DE PHOSPHORE	20
TABLEAU 6. MODES D'ACTION ET MECANISMES DES COMPOSES RF A BASE DE PHOSPHORE DANS DIFFERENTES MATRICES	22
TABLEAU 7. RAPPORTS DE REACTIVITE DU MMA AVEC QUELQUES MONOMERES PHOSPHONITES ET PHOSPHONATES	24
TABLEAU 8. CARACTERISTIQUES THERMIQUES DES COPOLYMERES PMMA/PEPAA	25
TABLEAU 9. CARACTERISTIQUES THERMIQUES DES COPOLYMERES PMMA/MAPC1 ¹⁹³ ET PMMA/MANP2C3 ¹⁹⁴	26
TABLEAU 10. CARACTERISTIQUES THERMIQUES DES MELANGES PMMA+TEP ET DEEP ET DES COPOLYMERES CORRESPONDANTS	26
TABLEAU 11. CARACTERISTIQUES THERMIQUES DES COPOLYMERES PMMA/DEMMP	27
TABLEAU 12. CARACTERISTIQUES THERMIQUES D'UN COPOLYMERE PMMA/PEMMP COMPARE AVEC DES MELANGES (VOIE ADDITIVE)	27
TABLEAU 13. PERTE DE MASSE DES COPOLYMERES MMA/DOP-HMA	27
TABLEAU 14. QUELQUES PROPRIETES DU POLYMETHACRYLATE DE METHYLE	29
TABLEAU 15. DEPLACEMENTS CHIMIQUES Δ DES TRIADES ET PENTADES DU PMMA EN RMN ¹³ C DANS CDCl ₃	32
TABLEAU 16. TEMPERATURE PLAFOND ET RENDEMENT EN MONOMERE DE QUELQUES POLYMERES LORS D'UN TRAITEMENT THERMIQUE SOUS ATMOSPHERE INERTE ¹²⁴	34
TABLEAU 17. EXEMPLE DES PRODUITS RECUPERES LORS D'UNE THERMOLYSE DE PMMA A 450 °C SOUS ATMOSPHERE INERTE ²³¹	35
TABLEAU 18. POURCENTAGES DES DIFFERENTES PHASES RECUPEREES LORS DE LA THERMOLYSE DU PMMA ENTRE 400 °C ET 550 °C ET RENDEMENT EN MMA	35
TABLEAU 19. EXEMPLE DE PROPORTION DES PRODUITS DE LA THERMOLYSE DU PMMA SOUS AIR ³¹² (EN RENDEMENT MASSIQUE, SANS TENIR COMPTE DES PERTES GAZEUSES)	47
TABLEAU 20. QUELQUES PROPRIETES DES LIAISONS FORMEES PAR LE PHOSPHORE ^{347,350}	53
TABLEAU 21. COMPARAISON DES ENERGIES DES LIAISONS DU PHOSPHORE ET DU CARBONE ^{347,350}	53
TABLEAU 22. LONGUEUR DE QUELQUES LIAISONS DU P ³⁵¹	54
TABLEAU 23. LES ETATS D'OXYDATION DU PHOSPHORE	55
TABLEAU 24. QUELQUES PROPRIETES DU DOPO	56
TABLEAU 25. DEPLACEMENTS DU DOPO EN RMN ¹ H, RMN ¹³ C ET RMN ³¹ P DANS CDCl ₃ ⁴⁰⁴	57
TABLEAU 26. MONOMERES A BASE DE DOPO DECRIS DANS LA LITTERATURE	77
TABLEAU 27. QUELQUES BANDES DE VIBRATIONS EN INFRAROUGE RELATIVES AUX COMPOSES UTILISES DANS CE TRAVAIL	78
TABLEAU 28. DOMAINES D'ABSORPTION DES LIAISONS CHIMIQUES A BASE DE PHOSPHORE	79
TABLEAU 29. DIVERSES DONNEES SUR LA SYNTHESE DU DOPO-AS	87
TABLEAU 30. DIVERSES DONNEES SUR LA SYNTHESE DU DOPO-MS	87
TABLEAU 31. DIVERSES DONNEES SUR LA SYNTHESE DU DOPO-HEMA	88
TABLEAU 32. DIVERSES DONNEES SUR LA SYNTHESE DU DOPO-AP	89
TABLEAU 33. DIVERSES DONNEES SUR LA SYNTHESE DU DOPO-MAP	89
TABLEAU 34. VARIATION DES PARAMETRES DE SYNTHESE DES MONOMERES DOPO-MXP	90
TABLEAU 35. DIVERSES DONNEES SUR LES SYNTHESSES DES DOPO-MXP	90
TABLEAU 36. DIVERSES DONNEES SUR LA SYNTHESE DU DOPO-M2P	91
TABLEAU 37. DIVERSES DONNEES SUR LA SYNTHESE DU DOPO-M2P	91
TABLEAU 38. SOLVANTS ET NON-SOLVANTS UTILISES POUR PRECIPITER LES POLYMERES	92
TABLEAU 39. SOLUBILITE DETERMINEE EXPERIMENTALEMENT A TEMPERATURE AMBIANTE (20 °C) DE DIFFERENTS REACTIFS/PRODUITS DES SYNTHESSES DE MONOMERES	95
TABLEAU 40. RAPPORT M/Z DES DIFFERENTS ADDUITS PROPOSES EN HPLC DES FRACTIONS 1 ET 2 DU DOPO-HEMA	103
TABLEAU 41. RENDEMENTS DE SYNTHESE DES MONOMERES	109
TABLEAU 42. RENDEMENTS DES SYNTHESSES DES MONOMERES DOPO-MXP (DEFINIS COMME LE RAPPORT DE LA QUANTITE DE MONOMERE RECUPEREE A LA QUANTITE DE DOPO INTRODUITE)	118
TABLEAU 43. DEPLACEMENTS CHIMIQUES EN RMN ¹³ C DANS LES MONOMERES DOPO-MXP (EN PPM)	119
TABLEAU 44. RECAPITULATIF DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES DES ATOMES DE PHOSPHORE DES DIFFERENTS MONOMERES ET DU DOPO EN RMN ³¹ P, DANS LE DMSO-d ₆ ET DANS LE CDCl ₃	121
TABLEAU 45. DIFFUSION TRANSLATIONNELLE DES DIFFERENTS MONOMERES OBTENU EN RMN ¹ H DOSY DANS DMSO-d ₆	123
TABLEAU 46. RAPPORTS DE REACTIVITE DES PLUSIEURS MONOMERES ACRYLATES PHOSPHONES (2 PREMIERS), METHACRYLATES PHOSPHONES (5 SUIVANTS) ET UN MONOMERE PHOSPHONITE METHACRYLAMIDE (LE DERNIER) AVEC LE MMA	125

TABLEAU 47. TEMPS DE DEMI-VIE DES AMORCEURS	127
TABLEAU 48. QUELQUES DONNEES SUR LES AMORCEURS AIBN ET PEROXYDE DE BENZOYLE	127
TABLEAU 49. TABLEAU DES SOLVANTS UTILISES	132
TABLEAU 50. SOLUBILITE EXPERIMENTALE DE DIFFERENTS HOMOPOLYMERES A TEMPERATURE AMBIANTE (20 °C)	132
TABLEAU 51. DEPLACEMENTS CHIMIQUES COMPARES DES MONOMERES ET DES HOMOPOLYMERES EN RMN ³¹ P	133
TABLEAU 52. CONVERSIONS ET RENDEMENTS DES HOMOPOLYMERISATIONS AU BOUT DE 8H	134
TABLEAU 53. SUIVI PAR SEC DU PMMA ET DES COPOLYMERES DE COMPOSITION 90/10 DANS LE THF, c = 5 MG.L ⁻¹	139
TABLEAU 54. SUIVI PAR SEC DU PMMA ET DES COPOLYMERES DE COMPOSITION 90/10 DANS LE THF, c = 2,5 MG.L ⁻¹	140
TABLEAU 55. CALCUL DU POURCENTAGE MOLAIRE DE COMONOMERE PHOSPHORE CORRESPONDANT A UN POURCENTAGE MASSIQUE DE PHOSPHORE DE 2,53%	143
TABLEAU 56. EXEMPLES DE RENDEMENTS MASSIQUES ET TAUX DE MONOMERES RESIDUELS EXPERIMENTAUX	143
TABLEAU 57. COMPOSITIONS MOLAIRES MOYENNES DES COPOLYMERES	144
TABLEAU 58. INFLUENCE DU RATIO MONOMERE/AMORCEUR r _M /A SUR LE TAUX DE MONOMERES RESIDUELS	144
TABLEAU 59. TEMPERATURES DE TRANSITION VITREUSE DU PMMA ET DES HOMOPOLYMERES	145
TABLEAU 60. TEMPERATURES DE TRANSITION VITREUSE DES HOMOPOLYMERES ET DE LEUR « EQUIVALENT » (METH)ACRYLATE	145
TABLEAU 61. INFLUENCE DU RAPPORT MOLAIRE INITIAL MONOMERE/AMORCEUR r _M /A SUR LES T _g	148
TABLEAU 62. TABLEAU RECAPITULATIF DES DIFFERENTS PICS DE TEMPERATURE DE DEGRADATION DU PMMA, DU DOPO ET DE LEURS MELANGES OBTENUS EN PCFC (SOUS N ₂)	157
TABLEAU 63. TABLEAU RECAPITULATIF DES DIFFERENTS PICS DE TEMPERATURE DE DEGRADATION DU PMMA, DU DOPO ET DE LEURS MELANGES OBTENUS EN TGA DERIVEE ET LES PERTES DE MASSE ASSOCIEES (SOUS N ₂)	157
TABLEAU 64. PROPORTIONS MOLAIRES ET MASSIQUES DU DOPO DANS LES MELANGES	159
TABLEAU 65. TEMPERATURES POUR DES PERTES DE MASSES DE 5, 10 ET 20 %, DES MELANGES PHYSIQUES, EN TGA (SOUS N ₂)	161
TABLEAU 66. VITESSES DE DEGAGEMENT DE CHALEUR (HRR) DES MONOMERES SOUS N ₂	163
TABLEAU 67. VITESSES DE DEGAGEMENT DE CHALEUR (HRR) DES HOMOPOLYMERES SOUS N ₂	164
TABLEAU 68. COMPARAISON DES TEMPERATURES DES PICS DE DEGRADATION DU PMMA, DU DOPO ET DE LEURS MELANGES PAR RAPPORT AUX COPOLYMERES DE DOPO-M3P CORRESPONDANTS, EN PCFC (SOUS N ₂)	165
TABLEAU 69. COMPARAISON DES TEMPERATURES CORRESPONDANTES A DES PERTES DE MASSES DE 5, 10 ET 20 %, DES MELANGES PHYSIQUES PMMA/DOPO AVEC LES COPOLYMERES DE DOPO-M3P CORRESPONDANTS (EN BLEU, ZONE DE SYNERGIE EN FAVEUR DE LA STABILITE THERMIQUE), EN TGA (SOUS N ₂)	165
TABLEAU 70. COMPARAISON DES THERMODEGRADATIONS AVEC LA LITTERATURE : TEMPERATURES A PERTES DE MASSES FIXES	174
TABLEAU 71. RECAPITULATIF DES DONNEES OBTENUES EN PCFC ET EN TGA POUR LES COPOLYMERES DE COMPOSITIONS LIMITEES (90/10 ET 50/50)	175
TABLEAU 72. RECAPITULATIF DES DONNEES : PICS HRR, PERTES DE MASSE ET PERTE DE MASSE TOTALE AUX TEMPERATURES CARACTERISTIQUES DU PMMA (CORRESPONDANT A CHAQUE ETAPE DE DEGRADATION) : 165°C, 290°C ET 385°C SOUS AZOTE	176
TABLEAU 73. EVOLUTION DU SECOND PIC HRR DES COPOLYMERES EN FONCTION DE LA COMPOSITION (POURCENTAGE MOLAIRE DE MONOMERE PHOSPHORE, ALLANT DE 0 % DANS LE CAS DU PMMA A 100 % POUR LES HOMOPOLYMERES PHOSPHORES)	177
TABLEAU 74. RECAPITULATIF DES DIFFERENTES PROPRIETES THERMIQUES OBTENUES PAR PCFC CONCERNANT LES COPOLYMERES QUI NE PRESENTENT PLUS DE SECOND PIC DANS LEUR THERMOGRAMME	182
TABLEAU 75. RESIDUS A 400 °C, 450 °C ET 750 °C DES COPOLYMERES 50-50 SOUS AZOTE ET SOUS AIR	185
TABLEAU 76. RESIDUS A 400 °C, 450 °C ET 750 °C DES COPOLYMERES 90-10 SOUS AZOTE ET SOUS AIR	186
TABLEAU 77. RESIDUS A 400 °C, 450 °C ET 750 °C DES COPOLYMERES DE DOPO-M3P SOUS AZOTE ET SOUS AIR	186
TABLEAU 78. SOLVANTS ET REACTIFS UTILISES POUR LES DIFFERENTES SYNTHESSES	197
TABLEAU 79. SOLVANTS ET NON-SOLVANTS UTILISES POUR PRECIPITER LES POLYMERES	198

Table de référence des figures

FIGURE 1. MODIFICATION DE LA COMPOSITION GENERALE D'UN MATERIAUX COMPOSITE A MATRICE THERMOPLASTIQUE EN PASSANT D'UN RETARDATEUR DE FLAMME AJOUTE (VOIE ADDITIVE) A UN RETARDATEUR DE FLAMME INCORPORE PAR VOIE REACTIVE	7
FIGURE 2. SCHEMATISATION DES VOIES ADDITIVE ET REACTIVE	13
FIGURE 3. FORMATION ET ACTION DES RADICAUX THIYLES DES POLYSULFIDES DANS LE PMMA ¹²²	16
FIGURE 4. EFFET DE L'AJOUT DE NANOTUBES DE CARBONE (A GAUCHE) ET DE FULLERENES C60 (A DROITE) SUR LA DEGRADATION THERMIQUE DU PMMA ¹²³	16
FIGURE 5. METHACRYLATES PHOSPHATES COMPORTANT UN GROUPEMENT ESPACEUR ALIPHATIQUE ¹⁴⁶	19
FIGURE 6. VARIATION DE L'INDICE D'OXYGENE EN FONCTION DE LA LONGUEUR DU BRAS ESPACEUR (NOMBRE DE MOTIFS METHYLENES) POUR LES POLYMETHACRYLATES PHOSPHATES ¹⁴⁶	19
FIGURE 7. TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE EN FONCTION DU NOMBRE DE GROUPE METHYLENE DANS LE GROUPEMENT LATERAL POUR LES POLYMETHACRYLATES D'ALICYCLYMETHYLES (○), D'ALICYCLYLES (△) ET DE N-ALKYLES (□) ¹⁴⁸	20
FIGURE 8. MONOMERES METHACRYLATE-PHOSPHONATES	23
FIGURE 9. DIFFERENTS MONOMERES ETUDIES ¹⁷⁵	23
FIGURE 10. EXEMPLES DE MONOMERES A BASE DE PHOSPHORE COPOLYMERISES AVEC DU MMA	25
FIGURE 11. SYNTHESE DU POLYMETHACRYLATE DE METHYLE (PMMA) A PARTIR DU METHACRYLATE DE METHYLE (MMA)	28
FIGURE 12. LE POLY(METHACRYLATE DE METHYLE) OU PMMA, SOUS FORME DE GRANULES ET COULE EN PLAQUE	29
FIGURE 13. SPECTRES RMN ¹ H DES PMMA PUREMENT SYNDIOTACTIQUE (A), ATACTIQUE (B) ET ISOTACTIQUE (C)	31
FIGURE 14. TRIADES ET TETRADES DES PROTONS A-METHYLE ET DES CH ₂ DU PMMA EN RMN ¹ H	31
FIGURE 15. OBSERVATION DES PENTADES DU PMMA DANS LA REGION DES CARBONYLES EN RMN ¹³ C ²²³	32
FIGURE 16. OBSERVATION DES PENTADES ET TRIADES DU PMMA DANS LA REGION DES A-METHYLES EN RMN ¹³ C ²²³	32
FIGURE 17. OBSERVATION DES TRIADES DU PMMA DANS LA REGION DES CARBONES QUATERNAIRES EN RMN ¹³ C ²²³	32
FIGURE 18. LES DIFFERENTS TYPES DE RECYCLAGE DES THERMOPLASTIQUES CLASSES SELON LEUR QUALITE ET LEUR COUT ENERGETIQUE	34
FIGURE 19. MONOMERES A BASE DE PHOSPHORE POLYMERISES PAR UNE TECHNIQUE RADICALEIRE CONTROLEE	36
FIGURE 20. PROCESSUS, PARAMETRES ET GRANDEURS MIS EN JEU DANS LA COMBUSTION D'UN MATERIAU PLASTIQUE	37
FIGURE 21. LES QUATRE PRINCIPAUX MODES DE DECOMPOSITION DES POLYMERES	39
FIGURE 22. DEGRADATION THERMIQUE DES LIAISONS TETE-TETE (PREMIERE ETAPE)	40
FIGURE 23. SCISSION HOMOLYTIQUE AVEC EFFET DE CAGE (PREMIERE ETAPE)	40
FIGURE 24. DEGRADATION THERMIQUE PAR SCISSION B AUX EXTREMITES (SECONDE ETAPE)	41
FIGURE 25. INITIATION DE LA SCISSION B PAR L'ATTAQUE D'UN RADICAL QUELCONQUE (SECONDE ETAPE)	41
FIGURE 26. DEPOLYMERISATION PAR UNE REACTION (SECONDE ETAPE)	41

FIGURE 27. DEGRADATION THERMIQUE PAR SCISSION HOMOLYTIQUE ALEATOIRE DE LA CHAINE PRINCIPALE (TROISIEME ETAPE)	42
FIGURE 28. SCISSION DE LA CHAINE PRINCIPALE PAR RUPTURE DES GROUPES LATERAUX METHOXYCARBONYLES (TROISIEME ETAPE)	42
FIGURE 29. FORMATION DE METHANE ET DE METHANOL APRES UNE SCISSION	42
FIGURE 30. ROLE DE L'OXYGENE LORS DE L'ETAPE DE DEGRADATION INITIEE PAR LES LIAISONS TETE-TETE	43
FIGURE 31. GENERATION PAR L'OXYGENE DE NOUVEAUX GROUPES FONCTIONNELS	44
FIGURE 32. FORMULES DEVELOPPEES DU 2-METHOXYCARBONYL-2-METHYLOXIRANE ET DU PYRUVATE DE METHYLE	44
FIGURE 33. DE GAUCHE A DROITE : METHACRYLATE DE METHYLE, 2-METHYL-OXIRANE ACIDE CARBONIQUE METHYL ESTER, METHYL PYRUVATE ET DIMETHYLE ITACONATE	44
FIGURE 34. SCISSIONS DU PMMA ET FORMATION DE PRODUITS SECONDAIRES DANS LE CAS D'UNE MACROMOLECULAIRE DE PMMA TERMINEE PAR UN GROUPEMENT ALCOOL, DEGRADATION DE 0 A 500 °C SOUS AZOTE ^{124,299}	45
FIGURE 35. FORMATION DE PRODUITS SECONDAIRES LORS DE LA THERMODEGRADATION DU PMMA : FORMALDEHYDE	46
FIGURE 36. AUTRE MECANISME DE DEGRADATION PAR EPOXYDATION DE LA DOUBLE LIAISON TERMINALE ET FORMATION DE FORMALDEHYDE	46
FIGURE 37. REACTION SECONDAIRES DE DECOMPOSITION DU MMA LORS D'UNE DEGRADATION THERMIQUE	47
FIGURE 38. COURBES DE PERTE DE MASSE DU PMMA SOUS AZOTE ET SOUS AIR PAR CHAUFFAGE ISOTHERME A DIVERSES TEMPERATURES	48
FIGURE 39. COURBES DTG DE PMMA RADICALAIRE (A) ET ANIONIQUES (B) SOUS AZOTE ET SOUS AIR ²²	49
FIGURE 40. COURBES TGA ET DTG DE PMMA RADICALAIRE, ANIONIQUE ET RAFT (AVEC ET SANS AGENT RAFT)	49
FIGURE 41. INFLUENCE DE LA MASSE MOLAIRE SUR LES COURBES DE DTG POUR DES ECHANTILLONS DE PMMA _n DEGRADEES SOUS AZOTE ²² (A GAUCHE) ET SOUS AIR (A DROITE)	50
FIGURE 42. L'ENERGIE D'ACTIVATION DE LA DEGRADATION THERMIQUE DU PMMA SOUS AZOTE ET SOUS AIR ³⁰⁵	51
FIGURE 43. LES TROIS ETAPES PRINCIPALES DE LA COMBUSTION DU PMMA	52
FIGURE 44. SCHEMA GENERAL DU PROCESSUS DE COMBUSTION DU PMMA	52
FIGURE 45. COMPOSITION GAZEUSE ET TEMPERATURE LE LONG DE L'AXE CENTRAL AU-DESSUS D'UN ECHANTILLON DE PMMA EN COMBUSTION D'UNE SECTION DE 0,36 CM2 DANS L'ARGON AVEC 20 % D'OXYGENE	52
FIGURE 46. NOMENCLATURE DES PRINCIPAUX COMPOSES ORGANOPHOSPHORES	55
FIGURE 47. LE 10-OXYDE DE 9,10-DIHYDRO-9-OXA-10-PHOSPHAPHENANTHRENE (OU DOPO)	55
FIGURE 48. SPECTRE RMN H ₁ H-COSY DU DOPO DANS CDCl ₃ ⁴⁰⁴	56
FIGURE 49. SYNTHÈSE DU DOPO A PARTIR DE 2-PHENYLPHENOL ⁴⁰⁶	57
FIGURE 50. TAUTOMERISATION DU DOPO	58
FIGURE 51. L'HYDROLYSE REVERSIBLE DU DOPO	58
FIGURE 52. DOPO-PEPA, COMPOSÉ ADDITIONNÉ DANS DES PET	59
FIGURE 53. EXEMPLES D'ADDITIFS : DERIVES DU DOPO PONTES BISPHENOL A, DIAMINODIPHENYLMETHANE ⁴³² , TRI-DOPO-AMINE ⁵²¹ : (A) BA-(DOP) ₂ -O, (B) BA-(DOP) ₂ -S, (C) DDM-(DOP) ₂ , (D) DDM-(DOP) ₂ -S AVEC D'AUTRES EXEMPLES SONT PRESENTES (F) R-(DOP-O) ₂ ET (G) DOPO ₂ -TDA	59
FIGURE 54. DIVERS MONOMERES EPOXYDES DERIVES DU DOPO	60
FIGURE 55. MONOMERES A BASE DE DOPO UTILISES DANS LES MATERIAUX POLYMERES THERMODURCISSABLES	60
FIGURE 56. MONOMERES A BASE DE DOPO UTILISES DANS LES MATERIAUX POLYMERES THERMOPLASTIQUES	61
FIGURE 57. REACTION PROPOSEE DU DOPO SUR LES LIAISONS DOUBLES EN EXTREMITÉ DE CHAÎNE DU PMMA LORS D'UNE OPERATION D'EXTRUSION ⁴⁵⁹	61
FIGURE 58. CORRELATION LINEAIRE ENTRE VST (TEMPERATURE DE RAMOLLISSEMENT VICAT OU VICAT SOFTENING TEMPERATURE EN ANGLAIS, PROCHE DE T _g) ET LE POURCENTAGE MASSIQUE DE DOPO	62
FIGURE 59. TGA DU DOPO (POINTILLES) ET DE SA FORME HYDROLYSEE ⁴⁰⁹ (LIGNE CONTINUE) SOUS N ₂ (A) ET SPECTRE DE MASSE DE DECOMPOSITION DU DOPO A 192 °C (B)	62
FIGURE 60. MECANISMES PROPOSES DE DEGRADATION THERMIQUE RADICALAIRE POUR LE DOPO EN PHASE GAZEUSE ⁴⁶⁶	63
FIGURE 61. MECANISMES PROPOSES DE DEGRADATION THERMIQUE RADICALAIRE POUR LES RADICAUX PO [•]	63
FIGURE 62. SYNTHÈSE DE 4-[(6-OXIDO-6H-DIBENZ[C,E][1,2]OXA-PHOSPHORIN-6-YL)]METHYLSTYRENE	64
FIGURE 63. SYNTHÈSE DE 6-OXYDO-6H-DIBENZO[C,E][1,2]OXAPHOSPHININ-6-YL)]METHYLACRYLATE	64
FIGURE 64. SYNTHÈSE DU DOPO-AP	65
FIGURE 65. SYNTHÈSE DE 4-[(6-OXYDO-6H-DIBENZ[C,E][1,2]OXA-PHOSPHORIN-6-YL)]AMINOSTYRENE	65
FIGURE 66. SYNTHÈSE DU DOP-HMA A PARTIR DE DOP-Cl ¹⁹⁷	65
FIGURE 67. SCHEMA GENERAL DE LA REACTION DE MICHAELIS-BECKER	66
FIGURE 68. EXEMPLE DE REACTION DE MICHAELIS-BECKER DU DOPO AVEC UN CHLORURE D'ALKYLE (R-Cl) ⁴²⁴	66
FIGURE 69. EXEMPLE DE REACTION DE MICHAELIS-BECKER DU DOPO AVEC UN BROMURE D'ALKYLE (BROMURE D'ALLYLE)	66
FIGURE 70. SYNTHÈSE DE PHENOLS PHOSPHINATES PAR ADDITION DE CARBOCATION DU DOPO SUR UN BISPHENOL	66
FIGURE 71. MECANISME D'ADDITION CARBOCATION PROPOSE DU DOPO SUR DU 4,4'-(9-FLUORENYLIDENE)DIPHENOL ⁴⁷³	67
FIGURE 72. SYNTHÈSE DU DOPO-HQ PAR ADDITION 1,4 ⁴⁰⁶	67
FIGURE 73. EXEMPLES DE REACTIONS DE MICHAEL AVEC LE DOPO ^{489,.....}	68
FIGURE 74. EXEMPLE DE REACTION DU DOPO SUR UNE CETONE (4,4'-DIAMINOBENZOPHENONE (DABP)) ⁴⁷⁴	68
FIGURE 75. REACTION DU DOPO SUR UN ALDEHYDE (4-HYDROXYBENZALDEHYDE)	69
FIGURE 76. REACTION DU DOPO SUR UN ALDEHYDE (PARAFORMALDEHYDE ⁵⁰⁴)	69
FIGURE 77. MECANISME PROPOSE POUR LES REACTIONS DU DOPO SUR UN ALDEHYDE (SYNTHÈSE DU DOPO-HB)	69
FIGURE 78. SCHEMA GENERAL DE L'ADDITION NUCLEOPHILE DU DOPO SUR UN ISOCYANATE	69
FIGURE 79. SCHEMA GENERAL DE L'ADDITION NUCLEOPHILE DU DOPO SUR UNE IMINE	69
FIGURE 80. ADDITION NUCLEOPHILE DU DOPO SUR UNE IMINE : SYNTHÈSE DU P-MSB	70
FIGURE 81. ARYLATION DU DOPO AVEC DES DERIVES HALOGENES DU PHENYLE ³⁹⁵	70
FIGURE 82. ALKYLATION DU DOPO AVEC DES DERIVES HALOGENES ³⁹⁵	70
FIGURE 83. SCHEMA GENERAL DE LA REACTION DU DOPO AVEC UN CYCLE EPOXYDE	71
FIGURE 84. REACTION DU DOPO AVEC LE PEROXYDE D'HYDROGENE	71
FIGURE 85. REACTION ELECTROPHILE ENTRE LE DOPO ET LA DOUBLE LIAISON DU DIMETHYLE ITACONATE ⁴⁴⁴	71
FIGURE 86. MECANISME PROPOSE POUR LA REACTION D'ATHERTON-TODD DU DOPO	72
FIGURE 87. SYNTHÈSE DE TRIMETHYLSILYL PHOSPHONITE A PARTIR DE DOPO ET D'HEXAMETHYLDISILAZANE ³⁹⁵	72
FIGURE 88. SCHEMA DE SYNTHÈSE DE DOPO ₂ -Mg ⁵²⁴	73
FIGURE 89. MECANISME GENERAL DE LA REACTION DE MICHAEL-ARBUZOV	73
FIGURE 90. SYNTHÈSE DE DERIVES DU DOPO A PARTIR D'ALKOXY-DIBENZOOXAPHOSPHORINES	73
FIGURE 91. SYNTHÈSE D'OXYDES D'ALKOXY DIBENZOOXAPHOSPHORINE A PARTIR D'ALKOXY-DIBENZOOXAPHOSPHORINES	73
FIGURE 92. SYNTHÈSE DE PHOSPHONAMIDATES A PARTIR D'AMINO-DIBENZOOXAPHOSPHORINES	74
FIGURE 93. SYNTHÈSE D'ALKOXY-DIBENZOOXAPHOSPHORINES A PARTIR DE DOPO ⁴⁸⁹	74

FIGURE 94. MECANISME PROPOSE POUR LA SYNTHÈSE D'ALKOXY-DIBENZOOXAPHOSPHORINES A PARTIR DE DOPO	74
FIGURE 95. SYNTHÈSE DE CHLORODIBENZOOXAPHOSPHORINE A PARTIR DE DOPO ET DE TRICHLORURE DE PHOSPHORE	74
FIGURE 96. SYNTHÈSE DE DOPS AVEC UN REACTIF DE LAWESSON OU P ₂ S ₅	75
FIGURE 97. SYNTHÈSE DE DOPS-OH AVEC DU CYCLOOCTASOUFRE	75
FIGURE 98. SYNTHÈSE DE DOPS-OH ₄ AVEC DU THIOSULFATE D'AMMONIUM ⁵³³	75
FIGURE 99. SYNTHÈSE DE DOPO PONTES : DOPO-S-DOPO ET DOPS-S-DOPO ⁵³³	75
FIGURE 100. SPECTROMÈTRE INFRAROUGE (IR) UTILISÉ	79
FIGURE 101. SCHEMA DU CALORIMÈTRE DIFFÉRENTIEL A BALAYAGE	82
FIGURE 102. COURBE D'ANALYSE THERMIQUE CARACTÉRISTIQUE D'UN POLYMERÉ SEMI-CRISTALLIN ¹²⁴	83
FIGURE 103. MICROCALORIMÈTRE (PCFC) UTILISÉ	83
FIGURE 104. SCHEMA DE LA COMBUSTION ET DE LA PYROLYSE DU MICROCALORIMÈTRE (PCFC)	84
FIGURE 105. SCHEMA SIMPLIFIÉ D'UNE ATG (LE CIRCUIT DE REFOUILLISSEMENT N'EST PAS REPRÉSENTÉ)	85
FIGURE 106. ATG DSC (APPAREIL COUPLANT ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE ET CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE A BALAYAGE)	86
FIGURE 107. SPECTRE RMN ¹ H DU DOPO-MS DANS LE DMSO-D ₆ (COMPARE AVEC CEUX DU DOPO EN HAUT ET DU CHLOROMETHYLSTYRENE EN BAS)	88
FIGURE 108. FORMULE GÉNÉRALE DES MONOMÈRES A PROPRIÉTÉS RETARDATRICES DE FLAMME SYNTHÉTISÉS	93
FIGURE 109. MOLECULE DE N-DOPO-4-AMINOSTYRENE (DOPO-AS)	96
FIGURE 110. VOIE DE SYNTHÈSE CONDUISANT AU N-DOPO-4-AMINOSTYRENE (DOPO-AS)	96
FIGURE 111. SPECTRE INFRAROUGE DU DOPO-AS COMPARE A CELUI DU DOPO (EN BAS) ET A CELUI DU 4-AMINOSTYRENE (EN HAUT)	97
FIGURE 112. SPECTRE RMN ¹ H DU DOPO-AS DANS LE DMSO-D ₆ (COMPARE AVEC CEUX DU DOPO AU MILIEU ET CELUI DU 4-AMINOSTYRENE EN BAS)	98
FIGURE 113. SUPERPOSITION DES SPECTRES RMN ¹ H DU DOPO-AS EN PRÉSENCE (EN BAS) OU NON (EN HAUT) DE D ₂ O, DANS LE DMSO-D ₆	99
FIGURE 114. SYNTHÈSE DU DOPO-METHYLSTYRENE (DOPO-MS)	99
FIGURE 115. LE METHACRYLATE DE O-DOPO-HYDROXYETHYLE (NOTE DOPO-HEMA)	100
FIGURE 116. RÉACTION D'ATHERTON-TODD POUR LA SYNTHÈSE DU DOPO-HEMA	100
FIGURE 117. CHROMATOGRAMME DE SÉPARATION DES DEUX COMPOSÉS ISSUS DE LA SYNTHÈSE DU DOPO-HEMA. UN GRADIENT DE CYCLOHEXANE ET D'ACÉTATE D'ÉTHYLE EST UTILISÉ COMME ELUANT	101
FIGURE 118. SUPERPOSITION DES SPECTRES RMN ¹ H DU BRUT DE LA SYNTHÈSE DU DOPO-HEMA ET DES DEUX FRACTIONS SÉPARÉES ET PRÉLEVÉES PAR HPLC DE CE MEME BRUT DE RÉACTION	102
FIGURE 119. SPECTRE DE MASSE DE LA FRACTION 1 PRÉLEVÉE EN HPLC	102
FIGURE 120. SPECTRE DE MASSE DE LA FRACTION 2 PRÉLEVÉE EN HPLC	103
FIGURE 121. PRINCIPALES STRUCTURES CHIMIQUES IONISÉES PROPOSÉES ISSUES DU DOPO-HEMA	104
FIGURE 122. SPECTRE RMN ¹ H DU DOPO-HEMA DANS LE DMSO-D ₆ COMPARE AVEC CELUI DU DOPO AU MILIEU ET DU HEMA (EN BAS)	105
FIGURE 123. FORMULE DE L'ACRYLATE DE DOPO-PENTYLE (NOTE DOPO-AP)	105
FIGURE 124. SCHEMA DE SYNTHÈSE DU DOPO-AP	106
FIGURE 125. SPECTRE RMN ¹ H DU DOPO-AP DANS LE DMSO-D ₆ COMPARE AVEC CEUX DU PENTEN-1-OL (2 ^e), DU DOPO (3 ^e) ET CELUI DU CHLORURE D'ACRYLOYLE (EN BAS)	107
FIGURE 126. SYNTHÈSE DU DOPO-MAP	108
FIGURE 127. SPECTRE RMN ¹ H DU DOPO-MAP DANS LE DMSO-D ₆ COMPARE AVEC CEUX DU PENTEN-1-OL (2 ^e), DU DOPO (3 ^e) ET CELUI DU CHLORURE DE METHACRYLOYLE (EN BAS)	109
FIGURE 128. SYNTHÈSE DU DOPO-M1P	111
FIGURE 129. SYNTHÈSE DU DOPO-M2P	111
FIGURE 130. VOIE DE SYNTHÈSE DU DOPO-M3P	112
FIGURE 131. SPECTRE RMN ¹ H DU DOPO-M3P DANS LE DMSO-D ₆ (COMPARE AVEC CEUX DU DOPO-PROPANOL (EN HAUT), DU DOPO (3 ^e) ET CELUI DU CHLORURE DE METHACRYLOYLE (EN BAS))	113
FIGURE 132. VOIE DE SYNTHÈSE DU DOPO-M4P	114
FIGURE 133. SPECTRE RMN ¹ H DU DOPO-M4P DANS LE DMSO-D ₆ COMPARE AVEC CEUX DU DOPO-BUTANOL (EN HAUT), DU DOPO (3 ^e) ET CELUI DU CHLORURE DE METHACRYLOYLE (EN BAS)	114
FIGURE 134. VOIE DE SYNTHÈSE DU DOPO-M6P	115
FIGURE 135. SPECTRE RMN ¹ H DU DOPO-M6P DANS LE DMSO-D ₆ COMPARE AVEC CEUX DU DOPO-HEXANOL (EN HAUT), DU DOPO (3 ^e) ET CELUI DU CHLORURE DE METHACRYLOYLE (EN BAS)	116
FIGURE 136. VOIE DE SYNTHÈSE DU DOPO-M11P	116
FIGURE 137. SPECTRE RMN ¹ H DU DOPO-M11P DANS LE DMSO-D ₆ COMPARE AVEC CEUX DU DOPO-UNDECANOL (EN HAUT), DU DOPO (3 ^e) ET CELUI DU CHLORURE DE METHACRYLOYLE (EN BAS)	117
FIGURE 138. VARIATION DES DÉPLACEMENTS CHIMIQUES EN RMN ¹ H DES SIGNAUX DE LA DOUBLE LIAISON DES MONOMÈRES SELON LA LONGUEUR DU BRAS ESPACEUR DES MONOMÈRES DOPO-MXP	118
FIGURE 139. STRUCTURE DES DOPO-MXP ET DU DOPO-HEMA AVEC LES CARBONES COLORÉS SELON LEURS DÉPLACEMENTS CHIMIQUES EN RMN ¹³ C REPORTÉS DANS LE TABLEAU 43	119
FIGURE 140. SPECTRES RMN ³¹ P DES MONOMÈRES, DE HAUT EN BAS : DOPO-AS, DOPO-HEMA, DOPOAP, DOPO-MAP ET DU DOPO DANS LE DMSO-D ₆ (RÉFÉRENCE TRIETHYLPHOSPHATE)	120
FIGURE 141. VARIATION DU DÉPLACEMENT CHIMIQUE DU PHOSPHORE SELON LA LONGUEUR DU BRAS ESPACEUR DES MONOMÈRES DOPO-MXP	121
FIGURE 142. SPECTRE DOSY DU PRODUIT DE LA SYNTHÈSE DU DOPO-HEMA AVEC (EN HAUT) ET SANS (EN BAS) RÉSIDU DE HEMA	122
FIGURE 143. RÉCAPITULATIF DES MONOMÈRES PHOSPHORÉS SYNTHÉTISÉS, CLASSES SELON LEUR NATURE (LES MONOMÈRES ENCADRÉS SERONT UTILISÉS DANS LES CHAPITRES SUIVANTS)	124
FIGURE 144. DISSOCIATION THERMIQUE DE L'AIBN LORS DE L'AMORÇAGE	127
FIGURE 145. DISSOCIATION THERMIQUE DU PB LORS DE L'AMORÇAGE	127
FIGURE 146. SUIVI PAR RMN ¹ H DANS LE CDCl ₃ DE LA POLYMERISATION DU STYRENE	128
FIGURE 147. SUIVI PAR RMN ¹ H DANS LE CDCl ₃ DE LA POLYMERISATION DU METHACRYLATE DE METHYLE	128
FIGURE 148. CINÉTIQUES DU STYRENE A 60 °C (BLEU) ET 70 °C (ROUGE) : TAUX DE CONVERSION DU STYRENE A 60 °C ET 70 °C DANS DMSO (AMORCEUR AIBN 0,2 %M PAR RAPPORT AU MONOMÈRE) EN FONCTION DU TEMPS	129
FIGURE 149. CINÉTIQUES DU MMA A 80 °C : TAUX DE CONVERSION DU MMA A 2M A 80 °C DANS DMSO (AMORCEUR AIBN 0,2 %M PAR RAPPORT AU MONOMÈRE) EN FONCTION DU TEMPS	130
FIGURE 150. SCHEMA GÉNÉRAL DE L'HOMOPOLYMERISATION DES MONOMÈRES A BASE DE DOPO	131
FIGURE 151. HOMOPOLYMERISATION DU DOPO-HEMA	131
FIGURE 152. SUPERPOSITION DES SPECTRES RMN ¹ H DU DOPO-HEMA	131
FIGURE 153. HOMOPOLYMERISATION DU DOPO-AP	132
FIGURE 154. HOMOPOLYMERISATION DES MONOMÈRES DOPO-MXP (AVEC x = 3, 4, 5, 6 OU 11)	132

FIGURE 155. SUPERPOSITION DES SPECTRES RMN 31P DU DOPO-MAP ET DU POLY(DOPO-MAP) DANS LE DMSO-d6	133
FIGURE 156. COMPARAISON DES CINETIQUES D'HOMOPOLYMERISATION DES MONOMERES	134
FIGURE 157. SUPERPOSITION DES SPECTRES RMN 1H DE L'ESSAI DE COPOLYMERISATION MMA/DOPO-AS A 50/50 (EN HAUT), DU PMMA TEMOIN (MILIEU) ET DU MONOMERE DOPO-AS (EN BAS) DANS CDCl3.....	135
FIGURE 158. SUPERPOSITION DES SPECTRES RMN 1H DU COPOLYMERE POLY(MMA/DOPO-HEMA) A 50/50 (EN HAUT), DU PMMA TEMOIN (MILIEU) ET DU MONOMERE DOPO-HEMA (EN BAS) DANS CDCl3.....	136
FIGURE 159. SUPERPOSITION DES SPECTRES RMN 1H DU COPOLYMERE POLY(MMA/DOPO-HEMA) A 50/50 (EN HAUT), DU PMMA TEMOIN (MILIEU) ET DU MONOMERE DOPO-HEMA (EN BAS) DANS DMSO-D6	136
FIGURE 160. SUPERPOSITION DES SPECTRES RMN 1H DU COPOLYMERE POLY(MMA/DOPO-AP) A 50/50 (EN HAUT), DU PMMA TEMOIN (MILIEU) ET DU MONOMERE DOPO-AP (EN BAS) DANS CDCl3.....	137
FIGURE 161. SUPERPOSITION DES SPECTRES RMN 1H DU COPOLYMERE POLY(MMA/DOPO-MAP) A 50/50 (EN HAUT), DU PMMA TEMOIN (AU MILIEU) ET DU MONOMERE DOPO-MAP (EN BAS) DANS CDCl3.....	137
FIGURE 162. CINETIQUES DE COPOLYMERISATION AVEC UNE PROPORTION MOLAIRES EN MONOMERE PHOSPHORE DE 10 % DES COMONOMERES DOPO-HEMA, DOPO-AP ET DOPO-MAP (DE NATURE DIFFERENTES)	138
FIGURE 163 : COMPARAISON CINETIQUES DE COPOLYMERISATION AVEC UNE PROPORTION MOLAIRES EN MONOMERE PHOSPHORE DE 10 % DES COMONOMERES DOPO-MXP (DE LONGUEUR DE BRAS ESPACEUR DIFFERENTES)	139
FIGURE 164. CORRELATION DU NOMBRE DE GROUPEMENTS METHYLENES DES BRAS ESPACEURS AVEC 1/Tg POUR LES POLY(DOPO-MXP).....	146
FIGURE 165. EVOLUTION DES TEMPERATURES DE TRANSITION VITREUSE EN FONCTION DES COMPOSITIONS EXPERIMENTALES (FRACTION MASSIQUE) DES COPOLYMERES SELON LA NATURE DE LA FONCTION POLYMERISABLE ET COMPARAISON AVEC LES COURBES THEORIQUES ISSUES DE LA LOI DE FOX.....	147
FIGURE 166. EVOLUTION DES TEMPERATURES DE TRANSITION VITREUSE EN FONCTION DES COMPOSITIONS EXPERIMENTALES (FRACTION MASSIQUE) DES COPOLYMERES SELON LA LONGUEUR DU BRAS ESPACEUR (DOPO-MXP) ET COMPARAISON AVEC LES COURBES THEORIQUES ISSUES DE LA LOI DE FOX.....	147
FIGURE 167. TEMPERATURES DE TRANSITION VITREUSE DE COPOLYMERES (ACRYLATE DE METHYLE-METHACRYLATE DE METHYLE)	148
FIGURE 168. EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE SELON LE RAPPORT ENTRE LES COMONOMERES ET L'AMORCEUR	149
FIGURE 169. INFLUENCE DU DOPO EN ADDITIF SUR LA Tg DU PMMA	149
FIGURE 170. EFFET DU POURCENTAGE MASSIQUE SUR LA Tg DES MELANGES PMMA/DOPO EXPERIMENTAUX (LOSANGES BLEUS), SELON UNE THESE (CARRES ROUGES) ¹⁹⁷ ET UN ARTICLE (TRIANGLES VERTS) ⁴⁵⁹	150
FIGURE 171. RECAPITULATIF DES MONOMERES PHOSPHORES COPOLYMERISES AVEC LE MMA	151
FIGURE 172. THERMOGRAMMES DU PMMA ET DU DOPO SOUS N2, DE HAUT EN BAS : PCFC, TGA ET TGA DERIVEE (DTG).....	155
FIGURE 173. THERMOGRAMMES DE DEGRADATION THERMIQUE SOUS AZOTE DU DOPO EN PCFC (A) ET TGA (B) (COURBES EN POINTILLE).....	156
FIGURE 174. THERMOGRAMMES DU PMMA ET DES MELANGES PHYSIQUES PMMA/DOPO SOUS N2, DE HAUT EN BAS : PCFC, TGA ET DTG (TGA DERIVEE).....	158
FIGURE 175. PERTES DE MASSES ENREGISTREES EN TGA DES MELANGES PMMA/DOPO (PICS 1+2 A GAUCHE, PIC 3 A DROITE)	159
FIGURE 176. COMBINAISONS LINEAIRES DES THERMOGRAMMES TGA DU DOPO ET DU PMMA COMPARES AU MELANGES PHYSIQUES EXPERIMENTAUX PMMA + DOPO, SOUS N2 (COMPOSITIONS 80/20, 70/30, 60/40 ET 50/50).....	160
FIGURE 177. INFLUENCE DE LA QUANTITE DE DOPO DANS LES MELANGES PHYSIQUES AVEC LE PMMA SUR LA Tg ET COMPARAISON AVEC LE COPOLYMERE MMA/DOPO-M3P.....	161
FIGURE 178. THERMOGRAMMES DES MONOMERES PRINCIPAUX EN PCFC	162
FIGURE 179. THERMOGRAMMES DES HOMOPOLYMERES PRINCIPAUX EN PCFC SOUS N2.....	163
FIGURE 180. THERMOGRAMMES DES COPOLYMERES A BASE DE DOPO-AP SOUS N2, DE HAUT EN BAS : PCFC ET TGA.....	166
FIGURE 181. THERMOGRAMMES DES COPOLYMERES A BASE DE DOPO-MAP SOUS N2, DE HAUT EN BAS : PCFC ET TGA.....	167
FIGURE 182. THERMOGRAMMES DES COPOLYMERES A BASE DE DOPO-M3P SOUS N2, DE HAUT EN BAS : PCFC ET TGA.....	168
FIGURE 183. THERMOGRAMMES DES COPOLYMERES A BASE DE DOPO-HEMA SOUS N2, DE HAUT EN BAS : PCFC, TGA ET TGA DERIVEE	169
FIGURE 184. THERMOGRAMMES DES COPOLYMERES A BASE DE DOPO-M4P SOUS N2, DE HAUT EN BAS : PCFC ET TGA.....	171
FIGURE 185. THERMOGRAMMES DES COPOLYMERES A BASE DE DOPO-M6P SOUS N2, DE HAUT EN BAS : PCFC ET TGA.....	172
FIGURE 186. THERMOGRAMMES DES COPOLYMERES A BASE DE DOPO-M11P SOUS N2, DE HAUT EN BAS : PCFC ET TGA.....	173
FIGURE 187. SCHEMA DES DIFFERENTS COMONOMERES COMPARES : DOPO-M3P, DOPO-HEMA, DOPO-AP, DOP-HMA, DOPO-AA	174
FIGURE 188. THERMOGRAMMES TGA ET TGA DERIVEE DU PMMA RADICALAIRE ET DES COPOLYMERES DONT LA COMPOSITION PERMET L'ELIMINATION DU SECOND PIC DE DEGRADATION COMPAREES AUX COURBES DES PMMA RADICALAIRE, ANIONIQUE ET RAFT (AVEC ET SANS AGENT RAFT) TROUVEES DANS LA LITTERATURE	178
FIGURE 189. REPRESENTATION DES THR DES DIFFERENTS COPOLYMERES PAR NATURE SELON LEUR COMPOSITION	179
FIGURE 190. COMPARAISON DES THR DES DIFFERENTS COPOLYMERES SELON LEUR COMPOSITION	180
FIGURE 191. COMPARAISON DE LA SOMME DES HRR DES DIFFERENTS COPOLYMERES PAR NATURE SELON LEUR COMPOSITION	181
FIGURE 192. COMPARAISON DE LA SOMME DES HRR DES DIFFERENTS COPOLYMERES PAR COMPOSITION SELON LEUR NATURE.....	182
FIGURE 193. THERMOGRAMMES TGA ET DTG A) DU PMMA SOUS AZOTE (A GAUCHE) ET B) SOUS AIR (A DROITE)	183
FIGURE 194. THERMOGRAMMES TGA ET DTG DES MELANGES A) PMMA+DOPO 90/10 SOUS AZOTE (EN HAUT A GAUCHE) ET B) SOUS AIR (EN HAUT A DROITE), c) 50/50 SOUS AZOTE (EN BAS A GAUCHE) ET D) SOUS AIR (EN BAS A DROITE)	184
FIGURE 195. THERMOGRAMMES TGA ET DTG DES COPOLYMERES SOUS AIR : A) POLY(MMA/DOPO-HEMA) 90/10 (EN HAUT A GAUCHE) ET B) 50/50 (EN HAUT A DROITE), c) POLY(MMA/DOPO-AP) 90/10 (AU MILIEU A GAUCHE) ET D) 50/50 (AU MILIEU A DROITE), e) POLY(MMA/DOPO-MAP) 90/10 (EN BAS A GAUCHE) ET F) 50/50 (EN BAS A DROITE)	185
FIGURE 196. POURCENTAGE DE MASSE RESTANTE DES COPOLYMERES 50/50 (A GAUCHE) ET 90/10 (A DROITE) A 400 °C, SOUS AIR.....	187
FIGURE 197. POURCENTAGE DE MASSE RESTANTE DES COPOLYMERES DE DOPO-MXP A 400 °C, SOUS AZOTE	187
FIGURE 198. SOMME DES HRR EN FONCTION DES TEMPERATURES DE TRANSITION VITREUSE DES COPOLYMERES	188
FIGURE 199. THR EN FONCTION DES TEMPERATURES DE TRANSITION VITREUSE DES COPOLYMERES	189
FIGURE 200. POURCENTAGE DE CHAR FORME A 750 °C EN FONCTION DES TEMPERATURES DE TRANSITION VITREUSE DES COPOLYMERES	190
FIGURE 201. THERMOGRAMMES DES COPOLYMERES A BASE DE DOPO-HEMA SOUS N2, DE HAUT EN BAS : PCFC, TGA ET TGA DERIVEE	199
FIGURE 202. THERMOGRAMMES DES COPOLYMERES A BASE DE DOPO-AP SOUS N2, DE HAUT EN BAS : PCFC, TGA ET TGA DERIVEE.....	200
FIGURE 203. THERMOGRAMMES DES COPOLYMERES A BASE DE DOPO-MAP SOUS N2, DE HAUT EN BAS : PCFC, TGA ET TGA DERIVEE	201
FIGURE 204. THERMOGRAMMES DES COPOLYMERES A BASE DE DOPO-M3P SOUS N2, DE HAUT EN BAS : PCFC, TGA ET TGA DERIVEE.....	202
FIGURE 205. THERMOGRAMMES DES COPOLYMERES A BASE DE DOPO-M4P SOUS N2, DE HAUT EN BAS : PCFC, TGA ET TGA DERIVEE.....	203
FIGURE 206. THERMOGRAMMES DES COPOLYMERES A BASE DE DOPO-M6P SOUS N2, DE HAUT EN BAS : PCFC, TGA ET TGA DERIVEE.....	204
FIGURE 207. THERMOGRAMMES DES COPOLYMERES A BASE DE DOPO-M11P SOUS N2, DE HAUT EN BAS : PCFC, TGA ET TGA DERIVEE.....	205

Bibliographie

- ¹ “Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change”, Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.), **2014**, IPCC, Geneva, Switzerland, 151 pages, ISBN : 978-92-9169-143-2
- ² S. Alibeu, “Etudes : le poids d'une voiture détermine la consommation”, www.caradisiac.com, juin **2007**
- ³ J.-J. Robin, “Recyclage des thermoplastiques”, *Techniques de l'ingénieur*, consulté en ligne en mars **2012**
- ⁴ D. Marquis, “Etat de l'art de l'utilisation des matériaux composites sandwichs dans le milieu naval”, juillet **2007**, Laboratoire national de métrologie et d'essais
- ⁵ “Les matériaux composites : vers des voitures plus légères”, <http://www.faurecia.com/fr/innovation/parole-expert/materiaux-composites-vers-voitures-plus-legeres-09032016>, mise jour mars **2016**
- ⁶ “Composite materials in the automotive industry”, <http://www.3mb.asia/composite-materials-in-the-automotive-industry/>, avril **2014**
- ⁷ “L'automobile en pointe au salon JEC Composites”, <http://voituredefutur.autodeclics.com/?p=7606#more-7606>, **2013**
- ⁸ “Un concept-car en composites thermoplastiques”, consultable à : <https://www.industrie-techno.com/un-concept-car-en-composites-thermoplastiques.23202>, **2013**
- ⁹ “Une poutre de parechoc en composites produite à partir du procédé QSP”, <http://www.jeccomposites.com/knowledge/french-composites-news/une-poutre-de-parechoc-en-composites-produite-%C3%A0-partir-du-proc%C3%A9d%C3%A9-QSP>, mars **2017**
- ¹⁰ L. Meillaud, “Les composites font le show dans l'auto au JEC 2015”, mars **2015**, <http://voituredefutur.blogspot.fr/2015/03/les-composites-font-le-show-dans-lauto.html>
- ¹¹ F. Ruch, “Composites et recyclage : état de l'art et perspectives”, présentation J3P, recyclage des matières plastiques, ENSIC Nancy, 24 novembre **2015**
- ¹² “Plastics and Polymer Composites in Light Vehicles”, Economics & Statistics Department, American Chemistry Council, rapport, octobre **2015**
- ¹³ Y. Ledru, “Etude de la porosité dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques”, **2016**, Toulouse
- ¹⁴ G. Castelan, “Etat des lieux du recyclage des polymers en Europe”, présentation J3P, recyclage des matières plastiques, ENSIC Nancy, 24 novembre **2015**, citant Consultic Marketing und Industrieberatung GmbH
- ¹⁵ P. Joseph, S. Tretsiakova-McNally, “Reactive modifications of some chain- and step-growth polymers with phosphorus-containing compounds: effects on flame retardance—a review”, *Polymers for Advanced Technologies*, **2011**, 22, 395-406, doi: 10.1002/pat.1900
- ¹⁶ L. Chen, Y.-Z. Wang, “A review on flame retardant technology in China. Part I: development of flame retardants”, *Polymers for Advanced Technologies*, **2010**, 21, 1-26, doi: 10.1002/pat.1550
- ¹⁷ I. Meerts, R. J. Letcher, S. Hoving, G. Marsh, A. Bergman, J. G. Lemmen, B. van der Burg, A. Brouwer, “In vitro estrogenicity of polybrominated diphenyl ethers, hydroxylated PBDEs, and poly-brominated bisphenol A compounds”, *Environmental Health Perspectives*, **2001**, 109, 4, 399–407, doi : 10.2307/3454900
- ¹⁸ Y. R. Kim, F. A. Harden, L. M. Toms, R.E. Norman, “Health consequences of exposure to brominated flame retardants: a systematic review”, *Chemosphere*, **2014**, 106, 1-19, doi : 10.1016/j.chemosphere.2013.12.064
- ¹⁹ S. Kemmlaina, D. Herzkeb, R. J. Law, “Brominated flame retardants in the European chemicals policy of REACH—Regulation and determination in materials”, *Journal of Chromatography A*, **2009**, 1216, 3, 320-333, doi : 10.1016/j.chroma.2008.05.085
- ²⁰ J. P. Boon, W. E. Lewis, M. R. Tjoen-A-Choy, C. R. Allchin, R. J. Law, J. de Boer, C. C. ten Hallers-Tjabbes, B. N. Zegers, “Levels of Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Flame Retardants in Animals Representing Different Trophic Levels of the North Sea Food Web”, *Environmental Science & Technology*, **2002**, 36, 19, 4025–4032, doi : 10.1021/es0158298
- ²¹ K. R. Robrock, P. Korytár, L. Alvarez-Cohen, “Pathways for the Anaerobic Microbial Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers”, *Environmental Science & Technology*, **2008**, 42, 8, 2845–2852, doi : 10.1021/es0720917
- ²² T. Kashiwagi, A. Inaba, J. E. Brown, K. Hatada, T. Kitayama, E. Masuda, “Effects of Weak Linkages on the Thermal and Oxidative Degradation of Poly(methyl methacrylates)”, *Macromolecules*, **1986**, 19, 8, 2160-2168, doi : 10.1021/ma00162a010
- ²³ P. Cox, P. Efthymiou, Directive 2003/11/CE du parlement européen et du conseil, Official Journal of the European Union, **2003**
- ²⁴ P. Cox et G. Drys, Directive 2002/95/CE du parlement européen et du conseil, Official Journal of the European Union, **2003**
- ²⁵ G. Verheugen, Commission Regulation (EC) No 552/2009, Official Journal of the European Union, **2009**
- ²⁶ A. Laachachi, M. Cochez, E. Leroy, P. Gaudon, M. Ferriol, J.M. Lopez-Cuesta, “Effect of Al₂O₃ and TiO₂ nanoparticles and APP on thermal stability and flame retardance of PMMA”, *Polymers for Advanced Technologies*, **2006**, 17, 4, 327-334, doi : 10.1002/pat.690

- ²⁷ A. Laachachi, M. Cochez, M. Ferriol, E. Leroy, J.M. Lopez-Cuesta, N. Oget, "Influence of Sb₂O₃ particles as filler on the thermal stability and flammability properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA)", *Polymer Degradation and Stability*, **2004**, 85, 1, 641-646, doi : 10.1016/j.polyimdeggradstab.2004.03.003
- ²⁸ A. Laachachi, M. Cochez, M. Ferriol, J.M. Lopez-Cuesta, E. Leroy, "Influence of TiO₂ and Fe₂O₃ fillers on the thermal properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA)", *Materials Letters*, **2005**, 59, 1, 36-39, doi : 10.1016/j.matlet.2004.09.014
- ²⁹ A. Laachachi, M. Ferriol, M. Cochez, D. Ruch, J.M. Lopez-Cuesta, "The catalytic role of oxide in the thermooxidative degradation of poly(methyl methacrylate)-TiO₂ nanocomposites", *Polymer Degradation and Stability*, **2008**, 93, 6, 1131-1137, doi : 10.1016/j.polyimdeggradstab.2008.03.006
- ³⁰ A. Laachachi, M. Ferriol, M. Cochez, J.M. Lopez-Cuesta, D. Ruch, "A comparison of the role of boehmite (AlOOH) and alumina (Al₂O₃) in the thermal stability and flammability of poly(methyl methacrylate)", *Polymer Degradation and Stability*, **2009**, 94, 9, 1373-1378, doi : 10.1016/j.polyimdeggradstab.2009.05.014
- ³¹ A. Laachachi, M. Cochez, E. Leroy, M. Ferriol, J.M. Lopez-Cuesta, "Fire retardant systems in poly(methyl methacrylate): Interactions between metal oxide nanoparticles and phosphinates", *Polymer Degradation and Stability*, **2007**, 92, 1, 61-69, doi : 10.1016/j.polyimdeggradstab.2006.09.011
- ³² D. A. Purser, "The evolution of toxic effluents in fires and the assessment of toxic hazard", *Toxicology Letters*, **1992**, 64/65, 247-255, doi : 10.1016/0378-4274(92)90196-Q
- ³³ C. P. Fenimore, F. J. Martin, "Candle-Type Test for Flammability of Polymers", *Modern Plastics*, **1966**, 44, 3, 141-148, doi: non-trouvé
- ³⁴ C. P. Fenimore, F. J. Martin, "Flammability of polymers", *Combustion and Flame*, **1966**, 10, 2, 135-139, doi : 10.1016/0010-2180(66)90059-9
- ³⁵ V. Babrauskas, W. J. Parker, "Ignitability Measurements With the Cone Calorimeter", *Fire and Materials*, **1987**, 11, 1, 31-43, doi : 10.1002/fam.810110103
- ³⁶ V. Babrauskas, G. Mulholland, "Smoke and Soot Data Determinations in the Cone Calorimeter", in *Mathematical Modeling of Fires (ASTM STP 983)*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, **1987**, 83-104
- ³⁷ C. Hugget, *Fire and Materials*, "Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements", **1980**, 4, 2 61-65, doi : 10.1002/fam.810040202
- ³⁸ "UL 94 Flame Classifications", consultable à : <http://industries.ul.com/plastics-and-components/plastics/plastics-testing#ul94>, **2017**
- ³⁹ V. Babrauskas, W. H. Twilley, M. L. Janssens, S. Yusa, "Cone Calorimeter for Controlled-Atmosphere Studies", *Fire and Materials*, **1992**, 16, 1, 37-43, doi : 10.1002/fam.810160106
- ⁴⁰ J.W. Lyons, "Chemistry and uses of fire retardants", J. Wiley New York, **1970**
- ⁴¹ K. Daimatsu, H. Sugimoto, Y. Kato, E. Nakanishi, K. Inomata, Y. Amekawa, K. Takemura, "Preparation and physical properties of flame retardant acrylic resin containing nano-sized aluminum hydroxide", *Polymer Degradation and Stability*, **2007**, 92, 1433-1438, doi : 10.1016/j.polyimdeggradstab.2007.05.012
- ⁴² S. Bourbigot, S. Duquesne, G. Fontaine, S. Bellayer, T. Turf, F. Samyn, "Characterization and reaction to fire of polymer nanocomposites with and without conventional flame retardants", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **2008**, 486, 325-339, doi : 10.1080/15421400801921983
- ⁴³ G. Camino, L. Costa, M. P. Dicortemiglia, "Overview of fire retardant mechanisms", *Polymer Degradation and Stability*, **1991**, 33, 2, 131, doi : 10.1016/0141-3910(91)90014-I
- ⁴⁴ R. Sonnier, L. Ferry, J.-M. Lopez-Cuesta, "Flame Retardancy of Phosphorus-Containing Polymers", *Phosphorus-Based Polymers: From Synthesis to Applications*, **2014**, 252-270, doi : 10.1039/9781782624523-00252
- ⁴⁵ C.-L. Chiang, C.-C. M. Ma, "Synthesis, characterization and thermal properties of novel epoxy containing silicon and phosphorus nanocomposites by sol-gel method", *European Polymer Journal*, **2002**, 38, 11, 2219-2224, doi : 10.1016/S0014-3057(02)00123-4
- ⁴⁶ A. Šehić, B. Tomšič, I. Jerman, J. Vasiljević, J. Medved, B. Simončič, "Synergistic inhibitory action of P- and Si-containing precursors in sol-gel coatings on the thermal degradation of polyamide 6", *Polymer Degradation and Stability*, **2016**, 128, 245-252, doi : 10.1016/j.polyimdeggradstab.2016.03.026
- ⁴⁷ S.-H. Liao, P.-L. Liu, M.-C. Hsiao, C.-C. Teng, C.-A. Wang, M.-D. Ger, C.-L. Chiang, "One-Step Reduction and Functionalization of Graphene Oxide with Phosphorus-Based Compound to Produce Flame-Retardant Epoxy Nanocomposite", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2012**, 51, 12, 4573-4581, doi : 10.1021/ie2026647
- ⁴⁸ H. Vahabi, L. Ferry, C. Longuet, R. Sonnier, C. Negrell-Guirao, G. David, J.-M. Lopez-Cuesta, "Theoretical and empirical approaches to understanding the effect of phosphonate groups on the thermal degradation for two chemically modified PMMA", *European Polymer Journal*, **2012**, 48, 3, 604-612, doi : 10.1016/j.eurpolymj.2011.12.015
- ⁴⁹ A. Schafer, S. Seibold, O. Walter and M. Doring, "Novel high Tg flame retardancy approach for epoxy resins", *Polymer Degradation and Stability*, **2008**, 93, 2, 557-560, doi : 10.1016/j.polyimdeggradstab.2007.11.016
- ⁵⁰ E. D. Weil, V. C. Choudhary, "Flame-retarding plastics and elastomers with melamine", *Journal of Fire Sciences*, **1995**, 13, 2, 104-126, doi : 10.1177/073490419501300202
- ⁵¹ C. S. Wang, J. Y. Shieh, Y. M. Sun, "Phosphorus containing PET and PEN by direct esterification", *European Polymer Journal*, **1999**, 35, 1465-1472, doi : 10.1016/S0014-3057(98)00234-1
- ⁵² D. Price, K. Pyrah, T. R. Hull, G. J. Milnes, J. R. Ebdon, B. J. Hunt, P. Joseph, C. S. Konkel, "Flame retarding poly(methyl methacrylate) with phosphorus-containing compounds: comparison of an additive with a reactive approach", *Polymer Degradation and Stability*, **2001**, 74, 441-447, doi : 10.1016/S0141-3910(01)00184-7

- ⁵³ A. K. Dhibar, S. Mallick, T. Rath, B. B. Khatua, "Effect of clay platelet dispersion as affected by the manufacturing techniques on thermal and mechanical properties of PMMA-clay-nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, **2009**, 113, 5, 3012-3018, doi : 10.1002/app.30420
- ⁵⁴ Z. Gao, W. Xie, J. M. Hwu, L. Wells, W.-P. Pan, "The characterization of organic modified montmorillonite and its filled PMMA nanocomposite", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2001**, 64, 2, 467-475, doi : 10.1023/A:1011514110413
- ⁵⁵ A. Laachachi, E. Leroy, M. Cochez, Ferriol, J. M. Lopez Cuesta, "Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly(methyl methacrylate)", *Polymer Degradation and Stability*, **2005**, 89, 2, 344-352, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.019
- ⁵⁶ P. Lu, "The effects of different grafted clays on thermal properties of their PMMA composites", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **2011**, 50, 15, 1541-1545, doi : 10.1080/03602559.2011.603780
- ⁵⁷ P. Pandey, S. Anbudayanidhi, S. Mohanty, S. K. Nayak, "Flammability and thermal characterization of PMMA/clay nanocomposites and thermal kinetics analysis", *Polymer Composites*, **2012**, 33, 11, 2058-2071, doi : 10.1002/pc.22349
- ⁵⁸ W. S. Wang, C. K. Liang, Y. C. Chen, Y. L. Su, T. Y. Tsai, Y. W. Chen-Yang, "Transparent and flame retardant PMMA/clay nanocomposites prepared with dual modified organoclay", *Polymers for Advanced Technologies*, **2012**, 23, 625-631, doi : 10.1002/pat.1936
- ⁵⁹ Y. Xu, W. J. Brittain, C. Xue, R. K. Eby, "Effect of clay type on morphology and thermal stability of PMMA-clay nanocomposites prepared by heterocoagulation method", *Polymer*, **2004**, 45, 11, 3735-3746, doi : 10.1016/j.polymer.2004.03.058
- ⁶⁰ G.-A. Wang, C.-C. Wang, C.-Y. Chen, "The disorderly exfoliated LDHs/PMMA nanocomposites synthesized by in situ bulk polymerization: The effects of LDH-U on thermal and mechanical properties", *Polymer Degradation and Stability*, **2006**, 91, 10, 2443-2450, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2006.03.008
- ⁶¹ C. Manzi-Nshuti, D. Wang, J. M. Hossenlopp, C. A. Wilkie, "The role of the trivalent metal in an LDH: synthesis, characterization and fire properties of thermally stable PMMA/LDH systems", *Polymer Degradation and Stability*, **2009**, 94, 4, 705-711, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2008.12.012
- ⁶² Y.-H. Hu, C.-Y. Chen, C.-C. Wang, "Viscoelastic properties and thermal degradation kinetics of silica/PMMA nanocomposites", *Polymer Degradation and Stability*, **2004**, 84, 3, 545-553, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2004.02.001
- ⁶³ R. Pantaleón, J. González-Benito, "Structure and thermostability of PMMA in PMMA/silica nanocomposites: effect of high-energy ball milling and the amount of the nanofiller", *Polymer Composites*, **2010**, 31, 9, 1585-1592, doi : 10.1002/pc.20946
- ⁶⁴ M. L. Saladino, T. E. Motaung, A. S. Luyt, A. Spinella, G. Nasillo, E. Caponetti, "The effect of silica nanoparticles on the morphology, mechanical properties and thermal degradation kinetics of PMMA", *Polymer Degradation and Stability*, **2012**, 97, 3, 452-459, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2011.11.006
- ⁶⁵ M. Salami-Kalajahi, V. Haddadi-Asl, Rahimi-Razin, F. Behboodi-Sadabad, M. Najafi, H. Roghani-Mamaqani, "A study on the properties of PMMA/silica nanocomposites prepared via RAFT polymerization", *Journal of Polymer Research*, **2012**, 19, 2, 9793-9804, doi : 10.1007/s10965-011-9793-1
- ⁶⁶ D. Q. Zou, H. Yoshida, "Size effect of silica nanoparticles on thermal decomposition of PMMA", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2010**, 99, 1, 21-26, doi : 10.1007/s10973-009-0531-4
- ⁶⁷ H. W. Carvalho, A. F. Suzana, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, "Structure and thermal behavior of PMMA-polysilsesquioxane organic-inorganic hybrids", *Polymer Degradation and Stability*, **2014**, 104, 112-119, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.031
- ⁶⁸ C.-H. Chen, W.-H. Yen, H.-C. Kuan, C.-F. Kuan, C.-L. Chiang, "Preparation, characterization, and thermal stability of novel PMMA/ex-pandable graphite halogen-free flame retardant composites", *Polymer Composites*, **2010**, 31, 1, 18-24, doi : 10.1002/pc.20787
- ⁶⁹ C.-F. Kuan, W.-H. Yen, C.-H. Chen, S.-M. Yuen, H.-C. Kuan, C.-L. Chiang, "Synthesis, characterization, flame retardance and thermal properties of halogen-free expandable graphite/PMMA composites prepared from sol-gel method", *Polymer Degradation and Stability*, **2008**, 93, 7, 1357-1363, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2008.03.030
- ⁷⁰ M. Pal, B. Singh, J. Gautam, "Thermal stability and UV-shielding properties of polymethyl methacrylate and polystyrene modified with calcium carbonate nanoparticles", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2012**, 107, 1, 85-96, doi : 10.1007/s10973-011-1686-3
- ⁷¹ N. Cinausero, N. Azema, J.-M. Lopez Cuesta, M. Cochez, M. Ferriol, "Impact of modified alumina oxides on the fire properties of PMMA and PS Nanocomposites", *Polymers for Advanced Technologies*, **2011**, 22, 12, 1931-1939, doi : 10.1002/pat.1695
- ⁷² W. Viratyaporn, R. L. Lehman, "Effect of nanoparticles on the thermal stability of PMMA nanocomposites prepared by in situ bulk polymerization", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2011**, 103, 1, 267-273, doi : doi.org/10.1007/s10973-010-1051-y
- ⁷³ E. Džunuzović, M. Marinović-Cincović, J. Vuković, J. M. Nedeljković, "Thermal properties of PMMA/TiO₂ nanocomposites prepared by in situ bulk polymerization", *Polymer Composites*, **2009**, 30, 6, 737-742, doi : 10.1002/pc.20606
- ⁷⁴ M. M. Demir, M. Memesa, P. Castignolles, G. Wegner, "PMMA/Zinc Oxide Nanocomposites Prepared by In-Situ Bulk Polymerization", *Macromolecular Rapid Communications*, **2006**, 27, 10, 763-770, doi : 10.1002/marc.200500870

- ⁷⁵ F. Laoutid, R. Sonnier, D. François, L. Bonnaud, N. Cinausero, J-M Lopez-Cuesta, P. Dubois, "Effect of magnesium dihydroxide nanoparticles on thermal degradation and flame resistance of PMMA nanocomposites", *Polymers for Advanced Technologies*, **2011**, 22, 12, 1713-1719, doi : 10.1002/pat.1661
- ⁷⁶ V. V. Vodnik, D. K. Božanić, E. Džunuzović, J. Vuković, J. M. Nedeljković, "Thermal and optical properties of silver–poly(methylmethacrylate) nanocomposites prepared by in situ radical polymerization", *European Polymer Journal*, **2010**, 46, 2, 137-144, doi : 10.1016/j.eurpolymj.2009.10.022
- ⁷⁷ T. E. Motaung, A. S. Luyt, F. Bondioli, M. Messori, M. L. Saladino, A. Spinella, G. Nasillo, E. Caponetti, "PMMA–titania nanocomposites: properties and thermal degradation behavior", *Polymer Degradation and Stability*, **2012**, 97, 8, 1325-1333, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.022
- ⁷⁸ T. E. Motaung, A. S. Luyt, M. L. Saladino, D. C. Martino, E. Caponetti, "Morphology, mechanical properties and thermal degradation kinetics of PMMA-zirconia nanocomposites prepared by melt compounding", *eXPRESS Polymer Letters*, **2012**, 6, 11, 871-881, doi : 10.3144/expresspolymlett.2012.93
- ⁷⁹ T. C. Chang, P. Y. Yu, Y. S. Hong, T. R. Wu, Y. S. Chiu, "Effect of phenolic phosphite antioxidant on the thermo-oxidative degradation of PMMA", *Polymer Degradation and Stability*, **2002**, 77, 1, 29-34, doi : 10.1016/S0141-3910(02)00076-9
- ⁸⁰ P. Gałka, J. Kowalonek, H. Kaczmarek, "Thermogravimetric analysis of thermal stability of poly(methyl methacrylate) films modified with photoinitiators", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2014**, 115, 2, 1387-1394, doi : 10.1007/s10973-013-3446-z
- ⁸¹ A. O. Pozdnyakov, U. A. Handge, A. Konchits, V. Altstädt, "Thermal decomposition study of poly(methyl methacrylate)/carbon nanofiller composites", *Polymers for Advanced Technologies* **2011**, 22, 1, 84-89, doi : 10.1002/pat.1849
- ⁸² B. B. Troitskii, L. S. Troitskaya, A. S. Yakhnov, M. A. Lopatin, M. A. Novikova, "Retardation of Thermal Degradation of PMMA and PVC by C₆₀", *European Polymer Journal*, **1997**, 33, 10-12, 1587-1590, doi : 10.1016/S0014-3057(97)00048-7
- ⁸³ B. B. Troitskii, L. S. Troitskaya, A. A. Dmitriev, A. S. Yakhnov, "Inhibition of thermo-oxidative degradation of poly(methyl methacrylate) and polystyrene by C₆₀", *European Polymer Journal*, **2000**, 36, 5, 1073-1084, doi : 10.1016/S0014-3057(99)00156-1
- ⁸⁴ B. M. Ginzburg, V. L. Ugolkov, L. A. Shibaev, V. P. Bulatov, "The effect of fullerene C₆₀ on the thermooxidative degradation of a free-radical PMMA studied by thermogravimetry and calorimetry", *Technical Physics Letters*, **2001**, 27, 10, 806-809, doi : 10.1134/1.1414439
- ⁸⁵ K. B. Zhogova, I. A. Davydov, V. T. Punin, G. A. Domvachiev, "Investigation of fullerene C₆₀ effect on properties of polymethyl methacrylate exposed to ionizing radiation", *European Polymer Journal*, **2005**, 41, 6, 1260-1264, doi : 10.1016/j.eurpolymj.2005.01.010
- ⁸⁶ V. V. Zuev, F. Bertini, G. Audisio, "Fullerene C₆₀ as stabiliser for acrylic polymers", *Polymer Degradation and Stability*, **2005**, 90, 1, 28-33, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2005.02.011
- ⁸⁷ L. Zhao, Z. Guo, S. Ran, Z. Cao, Z. Fang, "The effect of fullerene on the resistance to thermal degradation of polymers with different degradation processes", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2014**, 115, 2, 1235-1244, doi : 10.1007/s10973-013-3453-0
- ⁸⁸ V. Novozhilov, "Computational fluid dynamics modeling of compartment fires", *Progress in energy and combustion science*, **2001**, 27, 6, 611-666, doi : 10.1016/S0360-1285(01)00005-3
- ⁸⁹ D. Price, G. Anthony, P. Carty, "Fire retardant materials", A.R. Horrocks, D. Price. Ed. Woodhead Publishing Limited, **2007**, 25
- ⁹⁰ S.V. Levchik, "Introduction to flame retardancy and polymer flammability, in Flame retardant polymer nanocomposites", A. B. Morgan, C. A. Wilkie - Editeurs, John Wiley & Sons, Inc. : Hoboken, NJ, USA, **2007**, 1-22
- ⁹¹ J. Troitzsch, "Plastics flammability handbook: principles, regulations, testing, and approval", Hanser Verlag, **2004**, 133-136, non consulté
- ⁹² R. Herbiet, "Paper 10: New metal hydroxides with improved performance for flame retardancy in plastics", The 6th International Plastics Additives and Modifiers Conference, Addcon World 2000. 25-26 octobre **2000**, Suisse, Conference Proceedings
- ⁹³ M. Le Bras, C. A. Wilkie, S. Bourbigot, S. Duquesne, C. Jama, "Fire retardancy of polymers – New application of mineral fillers", *RSC Advancing the Chemical Sciences*, **2005**, The Royal Society of Chemistry, ISBN : 0-85404-582-1
- ⁹⁴ G. A. Wang, C. C. Wang, C. Y. Chen, "Preparation and characterization of layered double hydroxides – PMMA nanocomposites by solution polymerization", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **2005**, 15, 2, 239-251, doi : 10.1007/s10904-004-5541-x
- ⁹⁵ D. Marney, L. Russell, D. Wu, T. Nguyen, D. Cramm, N. Rigopoulos, N. Wright, M. Greaves, "The suitability of halloysite nanotubes as a fire retardant for nylon 6", *Polymer Degradation and Stability*, **2008**, 93, 10, 1971-1978, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2008.06.018
- ⁹⁶ M. Du M, B. Guo, D. Jia, "Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene) ", *European Polymer Journal*, **2006**, 42, 6, 1362-1369, doi : 10.1016/j.eurpolymj.2005.12.006
- ⁹⁷ Z. Jin, K. P. Pramoda, G. Xu, S. H. Goh, "Dynamic mechanical behaviour of melt-processed multi-walled carbon nanotube poly(methyl methacrylate) composites", *Chemical Physics Letters*, **2001**, 337, 1-3, 43-47, doi : 10.1016/S0009-2614(01)00186-5

- ⁹⁸ T. Kashiwagi, M. Mu, K. Winey, B. Cipriano, S. R. Raghavan, S. Pack, M. Rafailovich, Y. Yang, E. Grulke, J. Shields, "Relation between the viscoelastic and flammability properties of polymer nanocomposites", *Polymer*, **2008**, 49, 20, 4358-4368, doi : 10.1016/j.polymer.2008.07.054
- ⁹⁹ R. Herbiet, Paper 10: "New metal hydroxides with improved performed performance for flame retardancy in plastics", The 6th International Plastics Additives and Modifiers Conference, Addcon World 2000, 25-26 octobre **2000**, Suisse, Conference Proceedings
- ¹⁰⁰ L. Costa, G. Camino, "Thermal behavior of melamine", *Journal of Thermal Analysis*, **1988**, 34, 2, 423-429, doi : 10.1007/BF01913181
- ¹⁰¹ D. Price, K. Pryah, T. R. Hull, G. J. Milnes, J. R. Edbon, B. J. Hunt, P. Joseph, "Flame retardance of poly(methyl methacrylate) modified with phosphorus-containing compounds", *Polymer Degradation and Stability*, **2002**, 77, 2, 227-233, doi : 10.1016/S0141-3910(02)00038-1
- ¹⁰² D. Price, K. Pryah, T. R. Hull, G. J. Milnes, W. D. Wooley, B. J. Hunt, C. S. Konkel, "Ignition temperatures and pyrolysis of a flame-retardant methyl methacrylate copolymer containing diethyl(methacryloyloxymethyl)-phosphonate units", *Polymer International*, **2000**, 49, 10, 1164-1168, doi : 10.1002/1097-0126(200010)49:10<1164::AID-PI513>3.0.CO;2-M
- ¹⁰³ I. de Aguirre, M. A. Van de Wiel, "Introduction à la chimie générale, Tome 2 : chimie minérale", De Boeck Supérieur, **1993**, 232-235, ISBN : 2804107205
- ¹⁰⁴ B. Friedrich, "Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement", Thèse, **2011**, Metz
- ¹⁰⁵ S. Pavlidoua, C. D. Paspapryides, "A review on polymer-layered silicate nanocomposites", *Progress in Polymer Science*, **2008**, 33, 1119-1198, doi : 10.1016/j.progpolymsci.2008.07.008
- ¹⁰⁶ L. Wang, S. Su, D. Chen, C. A. Wilkie, "Fire retardancy of bis[2-(methacryloyloxy)ethyl] phosphate modified poly(methyl methacrylate) nanocomposites containing layered double hydroxide and montmorillonite", *Polymer Degradation and Stability*, **2009**, 94, 1110-1118, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.022
- ¹⁰⁷ A. Leszczyńska, J. Njuguna, K. Pielichowski, J. Banerjee, "Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part II. Thermal stability of montmorillonite nanocomposites based on different polymeric matrixes", *Thermochimica Acta*, **2007**, 454, 1-22, doi : 10.1016/j.tca.2006.11.003
- ¹⁰⁸ K. Kowalczyk, T. Spychaj, A. Ubowska, B. Schmidt, "Industrially applicable methods of poly(methyl methacrylate)/organophilic montmorillonite nanocomposites preparation: Processes and cast materials characterization", *Applied Clay Science*, **2014**, 97-98, 96-103, doi : 10.1016/j.clay.2014.05.011
- ¹⁰⁹ S. Uchiyama, S. Utsunomiya, Japan Kokai, **1974**, 73, 71, 447, C.A. 80, 60581b
- ¹¹⁰ K. Sano, Y. Oishi, T. Sawazaki, Japan Kokai, Tokyo Koho, fp,02,69,544, **1990**, C.A. 113, 42033v
- ¹¹¹ A. L. Anderson, US Patent 3,971,761, **1976**, C.A. 85, 161246e
- ¹¹² N. Cinausero, N. Azema, J. M. Lopez-Cuesta, M. Cochez, M. Ferriol, "Synergistic effect between hydrophobic oxide nanoparticles and ammonium polyphosphate on fire properties of poly(methyl methacrylate) and polystyrene", *Polymer Degradation and Stability*, **2011**, 96, 8, 1445-1454, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2011.05.008
- ¹¹³ N. A. Isitman, C. Kaynak, "Nanoclay and carbon nanotubes as potential synergists of an organophosphorus flame-retardant in poly(methyl methacrylate)", *Polymer Degradation and Stability*, **2010**, 95, 9, 15231532, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.013
- ¹¹⁴ J. A. Chandrasiri, C. A. Wilkie, "The thermolysis of poly(methyl methacrylate) in the presence of phenyltin chlorides Ph_xSnCl_{4-x} (x = 1-3)", *Polymer Degradation and Stability*, **1994**, 45, 1, 83-89, doi : 10.1016/0141-3910(94)90181-3
- ¹¹⁵ S. Hamdani, C. Longuet, D. Perrin, J.-M. Lopez-Cuesta, F. Ganachaud, "Flame retardancy of silicone-based materials", *Polymer Degradation and Stability*, **2009**, 94, 4, 465-495, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2008.11.019
- ¹¹⁶ F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.-M. Lopez-Cuesta, P. Dubois, "New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **2009**, 63, 3, 100-125, doi : 10.1016/j.mser.2008.09.002
- ¹¹⁷ G.H. Birum, "Pentavalent phosphorus esters", US Patent 3,014,956, **1961**, Monsanto Chemicals
- ¹¹⁸ G.H. Birum, "Organic phosphates", US Patent 3,042,701, **1962**, Monsanto Chemicals
- ¹¹⁹ American Chemistry Council, "Flame Retardants - Classes of Flame Retardants", consultable à : <https://flameretardants.americanchemistry.com/Classes-of-Flame-Retardants/>
- ¹²⁰ A. Laachachi, D. Ruch, F. Addiego, M. Ferriol, M. Cochez, J. M. Lopez-Cuesta, "Effect of ZnO and organo-modified montmorillonite on thermal degradation of poly(methyl methacrylate) nanocomposites", *Polymer Degradation and Stability*, **2009**, 94, 4, 670-678, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2008.12.022
- ¹²¹ M. Rakotomalala, S. Wagner M. Döring, "Recent Developments in Halogen Free Flame Retardants for Epoxy Resins for Electrical and Electronic Applications", *Materials*, **2010**, 3, 4300-4327, doi : 10.3390/ma3084300
- ¹²² K. Ganesh, R. Latha, K. Kishore, B. George, K. N. Ninan, "Stabilization of Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate) by polysulfide polymer", *Journal of Polymer Science*, **1997**, 66, 2149-2156, doi : 10.1002/(SICI)1097-4628(19971219)66:11<2149::AID-APP11>3.0.CO;2-X
- ¹²³ H. Gaspar, L. Fernandes, P. Pereira, G. Bernardo, "Enhanced thermal stability of poly(methyl methacrylate) composites with fullerenes", *Polymer Bulletin*, **2015**, 72, 7, 1775-1786, doi : 10.1007/s00289-015-1370-z
- ¹²⁴ N. Cinausero, "Etude de la dégradation thermique et de la réaction au feu de nanocomposites à matrice PMMA et PS", Thèse, **2009**, Montpellier

- ¹²⁵ T. Kashiwagi, F. Du, K. I. Winey, K. M. Groth, J. R. Shields, S. P. Bellayer, H. Kim, J. F. Douglas, "Flammability properties of polymer nanocomposites with single-walled carbon nanotubes: effects of nanotube dispersion and concentration", *Polymer*, **2005**, 46, 471-481, doi : 10.1016/j.polymer.2004.10.087
- ¹²⁶ G. L. Nelson, "Smoke evolution: thermoplastics", *The Journal of Fire & Flammability*, **1974**, 5, 2, 125-135, non consulté
- ¹²⁷ Y. Xiong, Z. Jiang, Y. Xie, X. Zhang, W. Xu, "Development of a DOPO-containing melamine epoxy hardeners and its thermal and flame-retardant properties of cured products", *Journal of Applied Polymer Science*, **2013**, 127, 6, 4352-4358, doi : 10.1002/app.37635
- ¹²⁸ M. Rakotomalala, "Synthesis and Investigation of Heterocyclic Organophosphorus Compounds as Flame Retardants for Epoxy Resins", Thèse, **2011**, Heidelberg
- ¹²⁹ M. Spontón, G. Lligadas, J.C. Ronda, M. Galià, V. Cádiz, "Development of a DOPO-containing benzoxazine and its high-performance flame retardant copolybenzoxazines", *Polymer Degradation and Stability*, **2009**, 94, 1693-1699, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2009.06.020
- ¹³⁰ B. Jin, X. Li, M. Jin, D. Mi, F. Wang, C. Xia, J. Zhang, "Enhanced Mechanics in Injection Molded Isotactic Polypropylene/Polypropylene Random Copolymer Blends via Introducing Network-like Crystal Structure", *Chinese Journal of Polymer Science*, **2016**, 34, 2, 164-173, doi : 10.1007/s10118-016-1747-y
- ¹³¹ P. Svoboda, C. C. Zeng, H. Wang, L. J. Lee, D. L. Tomasko, "Morphology and mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, **2002**, 85, 7, 1562-1570, doi : 10.1002/app.10789
- ¹³² T. G. Fox, P. J. Flory, "Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene", *Journal of Applied Physics*, **1950**, 21, 581-591, doi:10.1063/1.1699711
- ¹³³ T. J. Fox, S. J. Loshaek, "Influence of molecular weight and degree of crosslinking on the specific volume and glass temperature of polymers", *Journal of Polymer Science*, **1955**, 15, 371-390, doi : 10.1002/pol.1955.120158006
- ¹³⁴ L. An, D. He, J. Jing, Z. Wang, D. Yu, B. Jiang, Z. Jiang, R. Ma, "Effects of molecular weight and interaction parameter on the glass transition temperature of polystyrene mixtures and its blends with polystyrene/poly (2,6-dimethyl-p-phenylene oxide)", *European Polymer Journal*, **1997**, 33, 9, 1523-1528, doi : 10.1016/S0014-3057(97)00089-X
- ¹³⁵ A. A. Lin, T. K. Kwei, A. Reiser, "On the physical meaning of the Kwei equation for the glass transition temperature of polymer blends", *Macromolecules*, **1989**, 22, 10, 4112-4119, doi : 10.1021/ma00200a052
- ¹³⁶ N. W. Johnston, "Sequence Distribution-Glass Transition Effects. II. Alkyl Methacrylate Vinyl Chloride Copolymers", *Journal of Macromolecular Science Part A, Chemistry*, **1973**, 7, 2, 531-545, doi : 10.108000222337308061154
- ¹³⁷ M. Gordon, S. J. Taylor, "Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. i. non-crystalline copolymers", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **1952**, 2, 9, 493-500, doi : 10.1002/jctb.5010020901
- ¹³⁸ C. P. Nair, G. Clouet, J. Brossas, "Copolymerization of Diethyl 2-(Methacryloyloxy) Ethyl Phosphate with Alkyl Acrylates: Reactivity Ratios and Glass Transition Temperatures", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **1988**, 26, 7, 1791-1807, doi : 10.1002/pola.1988.080260710
- ¹³⁹ W. Zhu, E. D. Weil, "Influence of the molecular weight of PPO resins and char-forming behavior of polymeric additives on the flame retardancy of EPDM formulations", *Journal of Applied Polymer Science*, **1998**, 67, 1405-1414, doi : 10.1002/(SICI)1097-4628(19980222)67:8<1405::AID-APP6>3.0.CO;2-I
- ¹⁴⁰ C. P. Nair, G. Clouet, "Effects of solvent and temperature on the copolymerizations of 2-acryloyloxyethyl diethyl phosphate with methyl methacrylate and styrene", *European Polymer Journal*, **1989**, 25, 3, 251-257, doi : 10.1016/0014-3057(89)90227-9
- ¹⁴¹ A. Chiotis, G. Clouet, J. Brossas, "Structure flammability relationships of phosphorus containing polystyrene samples (I)", *Polymer Bulletin*, **1982**, 6, 11-12, 577-581, doi : 10.1007/BF00255158
- ¹⁴² A. Chiotis, G. Clouet, J. Brossas, "Structure flammability relationships of phosphorus containing polystyrene samples (II)", *Polymer Bulletin*, **1982**, 7, 2, 83-87, doi : 10.1007/BF00265456
- ¹⁴³ X. Liu, H. Xiang, J. Yang, Y. Gu "Preparation and Properties of Novel Polyimides with Side Chains Containing Biphenyl Units", *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, 90, 3291-3298, doi : 10.1002/app.13030
- ¹⁴⁴ M. Kamruzzaman, Y. Kuwahara, T. Ogata, S. Ujiie, S. Kurihara "Synthesis, Thermal, and Photo Alignment Behavior of Polyethylene Imines Having Nitro Substituent Azobenzene Side Chain Group", *Journal of Applied Polymer Science*, **2011**, 120, 950-959, doi : 10.1002/app.33138
- ¹⁴⁵ S. Alexandris, A. Franczyk, G. Papamokos, B. Marciniak, K. Matyjaszewski, K. Koynov, M. Mezger, G. Floudas "Polymethacrylates with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Moieties: Influence of Spacer Length on Packing, Thermodynamics, and Dynamics", *Macromolecules*, **2015**, 48, 10, 3376-3385, doi : 10.1021/acs.macromol.5b00663
- ¹⁴⁶ P. Chaudron, "Synthèse de monomères méthacryliques phosphorés, application à l'ignifugation", Thèse, **1999**, Metz
- ¹⁴⁷ G. L. Sturtz, B. Grandmontagne, "Synthetic resin compositions having an improved fire behavior containing a polyolefin, a phosphorus-containing flame retardant additive in combination with bromine compounds and antimony oxide or else used in combination or combined with a nitrogenous compound and optionally other additives and/or fillers and shaped objects produced from these compositions", *Brevet FR 2 620 715 A1*, **1987**
- ¹⁴⁸ D. Pateropoulou, E. Siakali-Kioulafa, N. Hadjichristidis, "Synthesis, solution properties, and glass transition temperatures of polymethacrylates with alicyclicmethyl side groups", *Macromolecular Chemistry and Physics*, **1994**, 195, 173-180, doi : 10.1002/macp.1994.021950115
- ¹⁴⁹ J. W. Mays, E. Siakali-Kioulafa, N. Hadjichristidis, "Glass transition temperatures of polymethacrylates with alicyclic side groups", *Macromolecules*, **1990**, 23, 14, 3530-3531, doi : 10.1021/ma00216a022

- ¹⁵⁰ C. G. Overberger, C. Frazier, J. Mandelman, H. F. Smith, "The Preparation and Polymerization of p-Akylstyrenes. Effect of Structure on the Transition Temperatures of the Polymers", *Journal of the American Chemical Society*, **1953**, 75, 14, 3326-3330, doi : 10.1021/ja01110a010
- ¹⁵¹ 4ème congrès sur l'ignifugation des polymères, Freiburg, *Macromolecular Retardant Polymers*, **1993**, 74
- ¹⁵² 5ème congrès sur l'ignifugation des polymères, salford, *Polymer Degradation and Stability*, **1996**, 54, 2-3
- ¹⁵³ W. J. Bailey, "Tertiary phosphines as flame-retardant agents for acrylic polymers", Brevet US 3334064 A, **1967**
- ¹⁵⁴ C. E. Brown, C. A. Wilkie, J. Smukalla, R. B. Cody, J. A. Kinsinger, "Inhibition by red phosphorus of unimolecular thermal chain-scission in poly(methyl methacrylate): Investigation by NMR, FT-IR and laser desorption/fourier transform mass spectroscopy", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **1986**, 24, 6, 1297-1311, doi : 10.1002/pola.1986.080240615
- ¹⁵⁵ K. Y. Hwang, H. H. Chen, A. P. Tu, US Patent Application Publication, 073781, **2003**, 10
- ¹⁵⁶ A. Gentilhomme, M. Cochez, M. Ferriol, N. Oget, J.L. Mieloszynski "Thermal degradation of methyl methacrylate polymers functionalized by phosphorus-containing molecules. III: Cone calorimeter experiments and investigation of residues", *Polymer Degradation and Stability*, **2005**, 88, 92-97, doi : 10.1016/j.polyimdegradstab.2004.04.029
- ¹⁵⁷ A. Gentilhomme, M. Cochez, M. Ferriol, N. Oget, J. L. Mieloszynski, "Thermal degradation of methyl methacrylate polymers functionalized by phosphorus-containing molecules—II: initial flame retardance and mechanistic studies", *Polymer Degradation and Stability*, **2003**, 82, 2, 347-355, doi : 10.1016/S0141-3910(03)00207-6
- ¹⁵⁸ M. Ferriol, A. Gentilhomme, M. Cochez, N. Oget, J. L. Mieloszynski, "Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DTG and TG curves", *Polymer Degradation and Stability*, **2002**, 79, 2, 271-281, doi : 10.1016/S0141-3910(02)00291-4
- ¹⁵⁹ C. Negrell-Guirao, B. Boutevin, "Synthesis of Polyphosphorinanes. 1. Homopolymerization and Telomerization of Allyl Ether Phosphite", *Macromolecules*, **2009**, 42, 7, 2446-2454, doi : 10.1021/ma802738p
- ¹⁶⁰ G. Camino, N. Grassie, I. C. McNeill, "Influence of the fire retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal degradation of poly(methyl methacrylate)", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, **1978**, 16, 1, 95-106, doi : 10.1002/pol.1978.170160110
- ¹⁶¹ T. Kashiwagi, J. W. Gilman, J. E. McGrath, I. Y. Wan, "New developments and future trends in fire safety on a global basis", *International conference*, **1997**, 197-219
- ¹⁶² J. W. Connell, K. A. Watson, "Space Environmentally Stable Polyimides and Copolyimides Derived from Bis(3-Aminophenyl)-3,5-Di(Trifluoromethyl)Phenylphosphine Oxide", *High performance polymers*, **2001**, 13, 1, 23-34, doi : 10.1088/0954-0083/13/1/303
- ¹⁶³ H. Vothi, C. Nguyen, K. Lee, J. Kim, "Thermal stability and flame retardancy of novel phloroglucinol based organo phosphorus compound", *Polymer Degradation and Stability*, **2010**, 95, 1092-1098, doi : 10.1016/j.polyimdegradstab.2010.02.024
- ¹⁶⁴ D. Hoang, J. Kim, B. N. Jang, "Synthesis and performance of cyclic phosphorus-containing flame retardants", *Polymer Degradation and Stability*, **2008**, 93, 11, 2042-2047, doi : 10.1016/j.polyimdegradstab.2008.02.017
- ¹⁶⁵ L. S. Wang, H. B. Kang, S. B. Wang, Y. Liu, R. Wang, "Solubilities, thermostabilities and flame retardance behaviour of phosphorus-containing flame retardants and copolymers", *Fluid Phase Equilibria*, **2007**, 258, 99-107, doi : 10.1016/j.fluid.2007.04.031
- ¹⁶⁶ D. Hoang, J. Kim, "Synthesis and applications of bicyclic phosphorus flame retardants", *Polymer Degradation and Stability*, **2008**, 93, 36-42, doi : 10.1016/j.polyimdegradstab.2007.10.020
- ¹⁶⁷ J. Green, C. Tennesen, *Proceeding of the conference on recent advances in flame retardancy of polymeric materials*, édité par M. Lewin, Stamford, CT, USA, **1992**, 146
- ¹⁶⁸ E. Weil, *Proceeding of the conference on recent advances in flame retardancy of polymeric materials*, édité par M. Lewin, Stamford, CT, USA, **1991**, 15
- ¹⁶⁹ D. Price, K. Pyrah, T. R. Hull, G. J. Milnes, J. R. Ebdon, B. J. Hunt, P. Joseph "Flame retardance of poly(methyl methacrylate) modified with phosphorus-containing compounds", *Polymer Degradation and Stability*, **2002**, 77, 2, 227-233, doi : 10.1016/S0141-3910(02)00038-1
- ¹⁷⁰ D. Price, L. K. Cunliffe, K. J. Bullett, T. R. Hull, G. J. Milnes, J. R. Ebdon, B. J. Hunt, P. Joseph, "Thermal behavior of covalently bonded phosphonate flame-retarded poly(methyl methacrylate) systems", *Polymers for Advanced Technologies*, **2008**, 19, 710-723, doi : 10.1002/pat.1167
- ¹⁷¹ P. M. Hergenrother, C. M. Thompson, J. G. Smith Jr, J. W. Connell, J. A. Hinkley, R. E. Lyon, R. Moulton, "Flame retardant aircraft epoxy resins containing phosphorus", *Polymer*, **2005**, 46, 14, 5012-5024, doi : 10.1016/j.polymer.2005.04.025
- ¹⁷² U. Braun, A. I. Balabanovich, B. Scharrel, U. Knoll, J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, R. Perez, J. K. Sandler, V. Altersädt, T. Hoffmann, D. Pospiech, "Influence of the oxidation state of phosphorus on the decomposition and fire behaviour of flame-retarded epoxy resin composites", *Polymer*, **2006**, 47, 8495-8508, doi : 10.1016/j.polymer.2006.10.022
- ¹⁷³ J. Canadell, B. J. Hunt, A. G. Cook, A. Mantecon, V. Cadiz, "Phosphorylated copolymers containing pendant, crosslinkable spiro orthoester moieties", *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **2006**, 44, 6728-6737, doi : 10.1002/pola.21795
- ¹⁷⁴ J.-Y. Shieh, C.-S. Wang, "Effect of the organophosphate structure on the physical and flame-retardant properties of an epoxy resin", *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **2002**, 40, 3, 369-378, doi : 10.1002/pola.10121
- ¹⁷⁵ J. R. Ebdon, D. Price, B. J. Hunt, P. Joseph, F. Gao, G. J. Milnes, L. K. Cunliffe, "Flame retardance in some polystyrenes and poly(methyl methacrylate)s with covalently bound phosphorus-containing groups: initial screening experiments and some

- laser pyrolysis mechanistic studies”, *Polymer Degradation and Stability*, **2000**, 69, 3, 267-277, doi : 10.1016/S0141-3910(00)00066-5
- ¹⁷⁶ F. Laoutid, “Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flamme utilisant des composés minéraux et organo-minéraux dans le polyéthylène téréphtalate recyclé”, Thèse, **2003**, Montpellier
- ¹⁷⁷ T. Neumeyer, G. Bonotto, J. Kraemer, V. Altstaedt, M. Doering, “Fire behaviour and mechanical properties of an epoxy hot-melt resin for aircraft interiors”, *Composite Interfaces*, **2013**, 20, 6, 443-455, doi : 10.1080/15685543.2013.807153
- ¹⁷⁸ M. Döring, J. Diederichs, “Reactive-Fillers. Innovative flame retardants in E&E application”, 2nd Ed. Brussels, Belgium, **2009**, 27
- ¹⁷⁹ “DOPO (9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide)-derives phosphorus-nitrogen flame retardant as well as preparation method and application thereof”, **2014**, Brevet CN 103881134A
- ¹⁸⁰ W.-L. Lee, L.-C. Liu, C.-M. Chen, J.-S. Lin, “Syntheses and flame retarding properties of DOPO polymers, melamine polymers, and DOPO-melamine copolymers”, *Polymers for Advanced Technologies*, **2014**, 25, 36-40, doi : 10.1002/pat.3201
- ¹⁸¹ W. Zhang, X. Li, R. Yang, “Flame retardant mechanisms of phosphorus-containing polyhedral oligomeric silsesquioxane (DOPO-POSS) in polycarbonate composites”, *Journal of Applied Polymer Science*, **2012**, 124, 3, 1848-1857, doi : 10.1002/app.35203
- ¹⁸² W. Becker, “Fire retardants and fire safety how can tests reflect reality?”, *Macromolecular Symposia*, **1993**, 74, 225, doi : 10.1002/masy.19930740127
- ¹⁸³ C.P. Yang, S. S. Wang, “Syntheses of 4-methacryloxy-2,3,5,6-tetrabromobenzyl phosphonates and effects of flame retardancy on their Co-PMMA”, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer chemistry*, **1989**, 27, 3551-3567, doi : 10.1002/pola.1989.080271102
- ¹⁸⁴ J. M. Catala, J. Brossas, “Synthesis of fire retardant polymers without halogens”, *Progress in Organic Coatings*, **1993**, 22, 1-4, 69-82, doi : 10.1016/0033-0655(93)80016-4
- ¹⁸⁵ C. I. Lindsay, S. B. Hill, M. Hearn, G. Manton, N. Everall, A. Bunn, J. Heron, I. Fectcher, “Mechanisms of action of phosphorus based flame retardants in acrylic polymers”, *Polymer International*, **2000**, 49, 1183-1192, doi : 10.1002/1097-0126(200010)49:10<1183::AID-PI584>3.0.CO;2-7
- ¹⁸⁶ S. Zhu, W. Shi, “Thermal degradation of a new flame retardant phosphate methacrylate polymer”, *Polymer Degradation and Stability*, **2003**, 80, 2, 217-222, doi : 10.1016/S0141-3910(02)00401-9
- ¹⁸⁷ T. Jeanmaire, “Synthèse et polymérisation de méthacrylates phosphones. Application à l'anticorrosion”, Thèse, **2002**, Montpellier
- ¹⁸⁸ C. G. Overberger, E. Sarlo, “Copolymerization of diethyl phosphonoalkyl acrylates”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **1964**, 2, 2, 1017-1021, doi : 10.1002/pol.1964.100020235
- ¹⁸⁹ T. L. Wang, Y. L. Cho, P. L. Kuo, “Flame-retarding materials. II. Synthesis and flame-retarding properties of phosphorus-on-pendent and phosphorus-on-skeleton polyols and the corresponding polyurethanes”, *Journal of Applied Polymer Science*, **2001**, 82, 343-357, doi : 10.1002/app.1858
- ¹⁹⁰ S. Tretsiakova-McNally, P. Joseph, “Pyrolysis Combustion Flow Calorimetry Studies on Some Reactively Modified Polymers”, *Polymers*, **2015**, 7, 453-467, doi : 10.3390/polym7030453
- ¹⁹¹ S. Jiang, H. Yang, X. Qian, Y. Shi, K. Zhou, H. Xu, X. Shan, S. Lo, Y. Hu, Z. Gui, “A Novel Transparent Cross-Linked Poly(methyl methacrylate)-Based Copolymer with Enhanced Mechanical, Thermal, and Flame-Retardant Properties”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2014**, 53, 3880-3887, doi : 10.1021/ie4035863
- ¹⁹² D. W. Allen, E. C. Anderton, C. Bradley, L. E. Shiel, “Fire-retardant polymers. Polymerisation of 1-oxo-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2,2,2]oct-4-ylmethyl methacrylate, and its copolymerisation with methyl methacrylate, styrene, and triallylcyanurate”, *Polymer Degradation and Stability*, **1995**, 47, 1, 67-72, doi : 10.1016/0141-3910(94)00092-M
- ¹⁹³ H. Vahabi, L. Ferry, C. Longuet, B. Otazaghine, C. Negrell-Guirao, G. David, J.-M. Lopez-Cuesta, “Combination effect of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) and a phosphorus modified PMMA, flammability and thermal stability properties”, *Materials Chemistry and Physics*, **2012**, 136, 762-770, doi : 10.1016/j.matchemphys.2012.07.053
- ¹⁹⁴ H. Vahabi, C. Longuet, L. Ferry, G. David, J.-J. Robin, J.-M. Lopez-Cuesta, “Effect of aminobisphosphonated copolymer on the thermal stability and flammability of poly(methyl methacrylate)”, *Polymer International*, **2012**, 61, 129-134, doi : 10.1002/pi.3158
- ¹⁹⁵ D. Price, L. K. Cunliffe, K. J. Bullet, T.R. Hull, G. J. Milnes, J. R. Ebdon, B. J. Hunt, P. Joseph, “Thermal behaviour of covalently bonded phosphate and phosphonate flame retardant polystyrene systems”, *Polymer Degradation and Stability*, **2007**, 92, 1101-1114, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2007.02.003
- ¹⁹⁶ 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, “Thermal degradation and flame retardance in copolymers of methyl methacrylate with diethyl(methacryloyloxymethyl)phosphonate”, *Polymer Degradation and Stability*, **2000**, 70, 3, 425-436, doi : 10.1016/S0141-3910(00)00138-5
- ¹⁹⁷ A. Dimec, “Thermische Stabilisierung von PMMA durch reaktiven Einsatz neuartiger DOPO-funktionalisierter Monomere”, Thèse, **2007**, Université Heinrich-Heine à Düsseldorf
- ¹⁹⁸ N. Grassie, I. C. McNeill, J. N. Samson, “The thermal degradation of polymethacrylamide and copolymers of methacrylamide and methyl methacrylate”, *European Polymer Journal*, **1978**, 14, 11, 931-937, doi : 10.1016/0014-3057(78)90092-7

- ¹⁹⁹ N. Grassie, B. J. Torrance, "Thermal Degradation of Copolymers of Methyl Methacrylate and Methyl Acrylate. I. Products and General Characteristics of the Reaction", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **1968**, 6, 12, 3303-3314, doi : 10.1002/pol.1968.150061209
- ²⁰⁰ T. Akira, N. Setsuo, Kokai Tokkyo Koho, Brevet JP, 8033, 424, **1980**, C.A. 93, 115422b
- ²⁰¹ F. Flrabalq, M. Bezdek, Czech, **1976**, 160, 419, C.A. 84, 151228r
- ²⁰² J. L. O'Brien, C. Lane, "Dialkylphosphonoalkyl acrylates and methacrylates and process for preparing same", US Patent, **1960**, 2934555, C.A. 54, 18367c
- ²⁰³ Kurarayco, Kokai Tokkyo Koho, Brevet JP, **1984**, 59, 137,4U, C.A 101, 235619b
- ²⁰⁴ H. Fujisawa, K. Noda, Kokai Tokkyo Koho, Brevet JP, 1991, 03, 128, 905, C.A. 115,256937h
- ²⁰⁵ F. Pardos, "Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) - Aspects économiques", **2013**, <http://www.techniques-ingenieur.fr>
- ²⁰⁶ "Polymethyl methacrylate (PMMA)", disponible à : <http://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/types-of-plastics-11148/engineering-plastics/pmma.aspx>, **2016**
- ²⁰⁷ L. Howard Sperling, "Introduction to Physical Polymer Science", Hoboken, New Jersey, Wiley, **2006**, p. 75
- ²⁰⁸ J. Mark, *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, **1999**
- ²⁰⁹ L. M. Smith, M. L. Coote, "Effect of Temperature and Solvent on Polymer Tacticity in the Free-Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2013**, 51, 16, 3351-3358, doi : 10.1002/pola.26745
- ²¹⁰ S. K. Varshney, C. Jacobs, J.-P. Hautekeer, P. Bayard, R. Jerome, R. Fayt, P. Teyssie, "Anionic polymerization of acrylic monomers. 6. synthesis, characterization, and modification of poly (methyl methacrylate)-poly (tert-butyl acrylate) di- and triblock copolymers", *Macromolecules*, **1991**, 24, 18, 4997-5000, doi : 10.1021/ma00018a003
- ²¹¹ Evonik Industries, "Traitement des surfaces en PLEXIGLAS®- Directives de mise en œuvre", **2008**, page 13
- ²¹² A. Volpe, F. Di Niso, C. Gaudiuso, A. De Rosa, R. Martínez Vázquez, A. Ancona, P. M. Lugarà, R. Osellame "Welding of PMMA by a femtosecond fiber laser", *Optics Express*, **2015**, 23, 4, 4114-4124, doi : 10.1364/OE.23.004114
- ²¹³ J. Sims, P. A. Ellwood, H. J. Taylor, "Polluants from laser cutting and hot gas welding of plastics", *Annals of Occupational Hygiene*, **1993**, 37, 6, 665-672, doi : 10.1093/annhyg/37.6.665
- ²¹⁴ J. Sackmann, K. Burlage, C. Gerhardy, B. Memering, S. Liao, W. K. Schomburg, "Review on ultrasonic fabrication of polymer micro devices", *Ultrasonics*, **2015**, 56, 189-200, doi : 10.1016/j.ultras.2014.08.007
- ²¹⁵ B. Jasse, A. K. Oultache, H. Mounach, J. L. Halary, L. Monnerie, "Influence of tacticity on orientation and relaxation in uniaxially stretched polymethylmethacrylates", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **1996**, 34, 12, 2007-2017, doi : 10.1002/(SICI)1099-0488(19960915)34:12<2007::AID-POLB6>3.0.CO;2-W
- ²¹⁶ A. Gourari, M. Bendaoud, C. Lacabanne, R. F. Boyer, "Influence of tacticity on T_g , T_g , and T_{LL} in poly(methyl methacrylate)s by the method of thermally stimulated current (TSC)", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **1985**, 23, 5, 889-916, doi : 10.1002/pol.1985.180230505
- ²¹⁷ J. J. Tribone, J. M. O'Reilly, J. Greener, "Analysis of enthalpy relaxation in poly(methyl methacrylate): effects of tacticity, deuteration, and thermal history", *Macromolecules*, **1986**, 19, 6, 1732-1739, doi : 10.1021/ma00160a043
- ²¹⁸ F. A. Bovey, "High Resolution NMR of Macromolecules", New York, London : Academic Press 1972; Chap. III, p.78
- ²¹⁹ F. A. Bovey, G. V. Tiers, "Polymer NSR spectroscopy. II. The high resolution spectra of methyl methacrylate polymers prepared with free radical and anionic initiators", *Journal of Polymer Science* **1960**, 44, 143, 173-182, doi : 10.1002/pol.1960.1204414315
- ²²⁰ A. J. White, F. E. Filisko, "Tacticity determination of poly(methyl methacrylate) (PMMA) by high-resolution NMR", *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, **1982**, 20, 10, 525-529, doi : 10.1002/pol.1982.130201003
- ²²¹ J.P. Vairon, *Physico-chimie des polymères*, vol. 1 : 7-40
- ²²² M. Monroy-Barreto, N. Esturau-Escofet, M. Briseño-Terán, M. Pérez-Vázquez, "Microstructural Characterization and Thermal Analysis of block copolymer of methyl methacrylate and n-butyl acrylate", *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, **2012**, 17, 7, 515-523, doi : 10.1080/1023666X.2012.704556
- ²²³ A. S. Brar, G. Singh, R. Shankar, "Structural investigations of poly(methyl methacrylate) by two-dimensional NMR", *Journal of Molecular Structure*, **2004**, 703, 69-81, doi : 10.1016/j.molstruc.2004.05.030
- ²²⁴ J. M. O'Reilly, H. E. Bair, F. E. Karasd, "Thermodynamic Properties of Stereoregular Poly(methyl methacrylate)", *Macromolecules*, **1982**, 15, 4, 1083-1088, doi : 10.1021/ma00232a024
- ²²⁵ A. Soldera, "Comparison Between the Glass Transition Temperatures of the Two PMMA Tacticities: A Molecular Dynamics Simulation Point of View", *Macromolecular Symposia*, **1998**, 133, 21-32, doi : 10.1002/masy.19981330105
- ²²⁶ S. Doulut, P. Demont, C. Lacabanne, "Influence of Tacticity on the α Retardation Mode in Amorphous Poly(methyl methacrylate)", *Macromolecules*, **2000**, 33, 9, 3425-3430, doi : 10.1021/ma990247k
- ²²⁷ E. Le Gal La Salle, "Recyclage des composites à matrices thermodurcissables : solvolysé et projet ABval", présentation au séminaire Recyclage des matières plastiques à Nancy, 24 novembre **2015**
- ²²⁸ N. Bahlouli, "Effets du recyclage sur les polymères et les polymères chargés", présentation au séminaire Recyclage des matières plastiques à Nancy, 24 novembre **2015**
- ²²⁹ Y. Kikuchi, M. Hirao, T. Ookubo, A. Sasaki, "Design of recycling system for poly(methylmethacrylate)(PMMA). Part 1: recycling scenario analysis", *The International Journal of Life Cycle Assessment*, **2014**, 19, 1, 120-129, doi : 10.1007/s11367-013-0624-y

- ²³⁰ Y. Kikuchi, M. Hirao, H. Sugiyama, S. Papadokonstantakis, K. Hungerbühler, T. Ookubo, A. Sasaki, "Design of recycling system for poly(methyl methacrylate)(PMMA). Part 2: process hazards and material flow analysis", *The International Journal of Life Cycle Assessment*, **2014**, 19, 2, 307-319, doi : 10.1007/s11367-013-0625-x
- ²³¹ K. Smolders, J. Baeyens, "Thermal degradation of PMMA in fluidised beds", *Waste Management*, **2004**, 24, 849-857, doi : 10.1016/j.wasman.2004.06.002
- ²³² S. Kizy, "Histoire du PMMA et de ses utilisations (2/2) ", disponible à : <http://www.davidlange.com/blog/histoire-du-pmma-et-ses-utilisations-22/>
- ²³³ M. P. Stevens, "Polymer Chemistry an Introduction" (3rd ed.). New York: Oxford University Press, **1999**, 193-194. ISBN 978-0-19-512444-6
- ²³⁴ B.-S. Kang, S. G. Kim, J.-S. Kim, "Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) polymers : Kinetics and recovery of monomers using a fluidized bed reactor", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2008**, 81, 1, 7-13, doi : 10.1016/j.jaap.2007.07.001
- ²³⁵ W. Kaminsky, J. Franck, "Monomer recovery by pyrolysis of poly (methyl methacrylate)(PMMA)", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **1991**, 19, 311-318, doi : 10.1016/0165-2370(91)80052-A
- ²³⁶ T. Kashiwagi, T. Hirata, J. E. Brown, "Thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylate) molecular weight", *Macromolecules*, **1985**, 18, 2, 131-138, doi : 10.1021/ma00144a003
- ²³⁷ L. E. Manring, "Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 2. vinyl-terminated polymer", *Macromolecules*, **1989**, 22, 6, 2673-2677, doi : 10.1021/ma00196a024
- ²³⁸ D. S. Achilias, "Chemical recycling of poly(methylmethacrylate) by pyrolysis. potential use of the liquid fraction as a raw material for the reproduction of the polymer", *European Polymer Journal*, **2007**, 43, 6, 2564-2575, doi : 10.1016/j.eurpolymj.2007.02.044
- ²³⁹ M. Carrega, Aide-mémoire - Matières plastiques - 2ème édition (Sciences et Techniques), **2009**, page 115, Ed. Dunod, Paris
- ²⁴⁰ I. C. McNeill, "A study of the thermal degradation of methyl methacrylate polymers and copolymers by thermal volatilization analysis", *European Polymer Journal*, **1968**, 4, 1, 21-30, doi : 10.1016/0014-3057(68)90004-9
- ²⁴¹ K. A. Jüng, K. H. Jakob, M. Munzer, W. Wopker, "Flame retardant polymethyl methacrylate molding compound", Brevet U.S. 4,585,818 Röhm GmH, **1986**
- ²⁴² W. Kaminsky, C. Eger, "Pyrolysis of filled PMMA for monomer recovery", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2001**, 58-59, 781-787, doi : 10.1016/S0165-2370(00)00171-6
- ²⁴³ M. Newborough, D. Highgate, J. Matcham, "Thermal depolymerisation of poly-methyl-methacrylate using mechanically fluidised beds", *Applied Thermal Engineering*, **2003**, 23, 721-731, doi : 10.1016/S1359-4311(02)00240-5
- ²⁴⁴ G. Lopez, M. Artetxe, M. Amutio, G. Elordi, R. Aguado, M. Olazar, J. Bilbao, "Recycling poly-(methyl methacrylate) by pyrolysis in a conical spouted bed reactor", *Chemical Engineering and Processing*, **2010**, 49, 1089-1094, doi : 10.1016/j.cep.2010.08.002
- ²⁴⁵ F. Bertini, G. Audisio, V. V. Zuev, "Investigation on the thermal degradation of poly-n-alkyl acrylates and poly-n-alkyl methacrylates (C₁-C₁₂)", *Polymer Degradation and Stability*, **2005**, 89, 233-239, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2004.11.023
- ²⁴⁶ D. J. Highgate, R. E. Perry, Brevet, EP0600727A2, **1994**
- ²⁴⁷ D. J. Highgate, P. W. Vaughan, Brevet, EP0600727B1, **1998**
- ²⁴⁸ Patrice Gaillard, "Projet recyclage et valorisation des composites acryliques", **2015**, présentation Arkema
- ²⁴⁹ W. Nunes dos Santos, J. A. Marcondes Agnelli, P. Mummery, A. Wallwork, "Effect of recycling on the thermal properties of polymers", *Polymer Testing*, **2007**, 26, 216-221, doi : 10.1016/j.polymertesting.2006.10.004
- ²⁵⁰ Q. Xiong, P. Ni, F. Zhang, Z. Yu, "Synthesis and Characterization of 2-(Dimethylamino)ethyl Methacrylate Homopolymers via aqueous RAFT Polymerization and Their Application in Miniemulsion Polymerization" *Polymer Bulletin*, **2004**, 53, 1-8, doi : 10.1007/s00289-004-0308-7
- ²⁵¹ T. Xing, W. Hu, S. Li, G. Chen, "Preparation, structure and properties of multi-functional silk via ATRP method", *Applied Surface Science*, **2012**, 258, 3208-3213, doi : 10.1016/j.apsusc.2011.11.065
- ²⁵² H. Zhang, K. Hong, J. W. Mays, "First report of nitroxide mediated polymerization in an ionic liquid", *Polymer Bulletin*, **2004**, 52, 1, 9-16, doi : 10.1007/00289-004-0248-2
- ²⁵³ J. Nicolas, S. Brusseau, B. Charleux, "A Minimal Amount of Acrylonitrile Turns the Nitroxide-Mediated Polymerization of Methyl Methacrylate into an Almost Ideal Controlled/Living System", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2010**, 48, 1, 34-47, doi : 10.1002/pola.23749
- ²⁵⁴ S. Monge, B. Cannicconi, G. David, J.-J. Robin, "Phosphorus-Based Polymers From Synthesis to Applications", **2014**, 252-270 - Chapitre 1
- ²⁵⁵ B. Cannicconi, S. Monge, G. David, J.-J. Robin, "RAFT polymerization of dimethyl(methacryloyloxy)-methyl phosphonate and its phosphonic acid derivative: a new opportunity for phosphorus-based materials", *Polymer Chemistry*, **2013**, 4, 3676-3685, doi : 10.1039/c3py00426k
- ²⁵⁶ S. Suzuki, M. R. Whittaker, L. Grondahl, M. J. Monteiro, E. Wentrup-Byrne, "Synthesis of Soluble Phosphate Polymers by RAFT and Their in Vitro Mineralization", *Biomacromolecules*, **2006**, 7, 3178-3187, doi : 10.1021/bm060583q
- ²⁵⁷ D. B. Hua, J. Tang, J. L. Jiang, X. L. Zhu, "Synthesis of phenylphosphinic acid-containing amphiphilic homopolymers by reversible addition-fragmentation transfer (RAFT) polymerization and its aggregation in water", *Polymer*, **2009**, 50, 24, 5701-5707, doi : 10.1016/j.polymer.2009.09.074

- ²⁵⁸ N. Bhuchar, Z. C. Deng, K. Ishihara, R. Narain, "Detailed study of the reversible addition–fragmentation chain transfer polymerization and co-polymerization of 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine", *Polymer Chemistry*, **2011**, 2, 632-639, doi : 10.1039/COPY00300J
- ²⁵⁹ M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, T. P. Davis, H. M. Dalton, "Amphiphilic Block Copolymers Based on Poly(2-acryloyloxyethyl phosphorylcholine) Prepared via RAFT Polymerisation as Biocompatible Nanocontainers", *Macromolecular Bioscience*, **2004**, 4, 445-453, doi : 10.1002/mabi.200300113
- ²⁶⁰ S. I. Yusa, K. Fukuda, T. Yamamoto, K. Ishihara, Y. Morishima, "Synthesis of Well-Defined Amphiphilic Block Copolymers Having Phospholipid Polymer Sequences as a Novel Biocompatible Polymer Micelle Reagent", *Biomacromolecules*, **2005**, 6, 2, 663-670, doi : 10.1021/bm0495553
- ²⁶¹ A. Britze, K. Moosmann, E. Jähne, H.-J. Adler, D. Kuckling, "Synthesis of Block Copolymers Modified with Phosphonate Ester Groups Using Nitroxide-Mediated Radical Polymerization", *Macromolecular Rapid Communication*, **2006**, 27, 1906-1912, doi : 10.1002/marc.200600538
- ²⁶² B. Boutevin, Y. Hervaud, A. Boulahna, M. El Asri, "Free-Radical Polymerization of Dimethyl Vinylbenzylphosphonate Controlled by Tempo", *Macromolecules*, **2002**, 35, 17, 6511-6516, doi : 10.1021/ma011726y
- ²⁶³ F. Zhou, W. T. S. Huck, "Three-stage switching of surface wetting using phosphate-bearing polymer brushes", *Chemical Communications*, **2005**, 0, 5999-6001, doi : 10.1039/B512106J
- ²⁶⁴ Y. H. Ma, Y. Q. Tang, N. C. Billingham, S. P. Armes, A. L. Lewis, A. W. Lloyd, J. P. Salvage, "Well-Defined Biocompatible Block Copolymers via Atom Transfer Radical Polymerization of 2-Methacryloyloxyethyl Phosphorylcholine in Protic Media", *Macromolecules*, **2003**, 36, 10, 3475-3484, doi : 10.1021/ma021762c
- ²⁶⁵ J. Y. Huang, K. Matyjaszewski, "Atom Transfer Radical Polymerization of Dimethyl(1-ethoxycarbonyl)vinyl Phosphate and Corresponding Block Copolymers", *Macromolecules*, **2005**, 38, 3577-3583, doi : 10.1021/ma047564y
- ²⁶⁶ ASTM E 176, "Standard terminology of fire standards" in Annual book of ASTM standards, vol. 4.07, American society for testing and materials, west Conshohocken, PA
- ²⁶⁷ H. Latappy, "Étude des COV issus de la dégradation thermique et oxydative des matériaux polymères", Thèse, **2014**, Paris
- ²⁶⁸ C. Vovelle, J.-L. Delfau, "Combustion des plastiques", Ed. Techniques Ingénieur, **1997**, 18, 19, 257
- ²⁶⁹ L. E. Manring, D. Y. Sogah, G. M. Cohen, "Thermal degradation of poly (methyl methacrylate). 3. polymer with head-to-head linkages", *Macromolecules*, **1989**, 22, 12, 4652-4654, doi : 10.1021/ma00202a048
- ²⁷⁰ B. Zhang, F. D. Blum, "Thermogravimetric study of ultrathin pmma films on silica : effect of tacticity", *Thermochimica Acta*, **2003**, 396, 1-2, 211-217, doi : 10.1016/S0040-6031(02)00515-X
- ²⁷¹ T. Kashiwagi, A. Inabi, A. Hamins, "Behavior of primary radicals during thermal degradation of poly(methyl methacrylate)", *Polymer Degradation and Stability*, **1989**, 26, 2, 161-184, doi : 10.1016/0141-3910(89)90007-4
- ²⁷² M. Cochez, M. Ferriol, J. V. Weber, P. Chaudron, N. Oget, J. L. Mieloszynski, "Thermal degradation of methyl methacrylate polymers functionalized by phosphorus-containing molecules I. TGA/FT-IR experiments on polymers with the monomeric formula $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCHRP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (R=H, $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, C_{10}H_7)", *Polymer Degradation and Stability*, **2000**, 70, 455-462, doi : 10.1016/S0141-3910(00)00141-5
- ²⁷³ N. Grassie, I. C. McNeill, J. N. Samson, "Degradation of polymer mixtures—Part10 : The thermal degradation of blends of polyacrylonitrile and poly(methyl methacrylate)", *Polymer Degradation and Stability*, **1979**, 1, 1, 17-35, doi : 10.1016/0141-3910(79)90022-3
- ²⁷⁴ A. Oriňák, L. Halás, I. Amar, J. T. Andersson, M. Ádámová, "Co-pyrolysis of polymethyl methacrylate with brown coal and effect on monomer production", *Fuel*, **2006**, 85, 1, 12-18, doi : 10.1016/j.fuel.2005.04.030
- ²⁷⁵ T. Uyar, E. Aslan, A. E. Tonelli, J. Hacaloglu, "Pyrolysis mass spectrometry analysis of poly(vinyl acetate), poly(methyl methacrylate) and their blend coalesced from inclusion compounds formed with γ -cyclodextrin", *Polymer Degradation and Stability*, **2006**, 91, 1, 1-11, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2005.05.002
- ²⁷⁶ I. C. McNeill, "Thermal degradation", Pergamon, Amsterdam, **1989**, Comprehensive Polymer Science and Supplements, 6, 451-500
- ²⁷⁷ Y.-H. Hu, C.-Y. Chen, "The effect of end groups on the thermal degradation of poly(methyl methacrylate)", *Polymer Degradation and Stability*, **2003**, 82, 1, 81-88, doi : 10.1016/S0141-3910(03)00165-4
- ²⁷⁸ B.J. Holland, J. N. Hay, "The value and limitations of non-isothermal kinetics in the study of polymer degradation", *Thermochimica Acta*, **2002**, 388, 1-2, 253-273, doi : 10.1016/S0040-6031(02)00034-5
- ²⁷⁹ N. Grassie, H. W. Melville, "The Thermal Degradation of Polyvinyl Compounds. II. The Degradation of Benzoyl Peroxide Catalyzed Polymethyl Methacrylates", *Proceedings of the Royal Society A*, **1949**, 199, 14-23, doi : 10.1098/rspa.1949.0122
- ²⁸⁰ H. Kaczmarek, H. Chaberska, "The influence of solvent residue, support type and UV-irradiation on surface morphology of poly(methyl methacrylate) films studied by atomic force microscopy", *Polymer Testing*, **2008**, 27, 6, 736-742, doi : 10.1016/j.polymertesting.2008.05.005
- ²⁸¹ R. Wilken, A. Holländer, J. Behnisch, "Vacuum ultraviolet photolysis of polyethylene, polypropylene, and polystyrene", *Plasmas and Polymer*, **2002**, 7, 1, 19-39, doi : 10.1023/A:1015217900896
- ²⁸² N. Grassie, H. W. Melville, "The Thermal Degradation of Polyvinyl Compounds. III. The Effect of Inhibitors and End Groups on the Degradation of Polymethyl Methacrylate", *Proceedings of the Royal Society A*, **1949**, 199, 24-39, doi : 10.1098/rspa.1949.0123

- ²⁸³ E. Yousif, E. Bakir, J. Salimon, N. Salih, "Evaluation of schiff bases of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole as photostabilizer for poly(methyl methacrylate)", *Journal of Saudi Chemical Society*, **2012**, 16, 3, 279-285, doi : 10.1016/j.jscs.2011.01.009
- ²⁸⁴ J.E.J. Staggs, "Modelling end-chain scission and recombination of linear polymers", *Polymer Degradation and Stability*, **2004**, 85, 2, 759-767, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2004.01.021
- ²⁸⁵ M. L. Saladino, M. Tshwafo, A. S. Luyt, A. Spinella, G. Nasillo, E. Caponetti, "Corrigendum to "The effect of silica nanoparticles on the morphology, mechanical properties and thermal degradation kinetics of PMMA" [polym degrad stab 97 (2012) 452-459]", *Polymer Degradation and Stability*, **2012**, 97, 11, 2477, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2012.07.024
- ²⁸⁶ K. Chrissafis, D. Bikiaris, "Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? part I : An overview on thermal decomposition of addition polymers", *Thermochemica Acta*, **2011**, 523, 1-2, 1-24, doi : 10.1016/j.tca.2011.06.010
- ²⁸⁷ D. Bikiaris, "Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part II: An overview on thermal decomposition of polycondensation polymers", *Thermochemica Acta*, **2011**, 523, 1-2, 25-45, doi : 10.1016/j.tca.2011.06.012
- ²⁸⁸ I. C. McNeill, R. C. McGuiness, "The effect of zinc bromide on the thermal degradation of poly(methyl methacrylate) : Part 2—Reaction products, structural changes and degradation mechanism", *Polymer Degradation and Stability*, **1984**, 9, 4, 209-224, doi : 10.1016/0141-3910(84)90050-8
- ²⁸⁹ B. Roduit, M. Maciejewski, A. Baiker, "Influence of experimental conditions on the kinetic parameters of gas-solid reactions—parametric sensitivity of thermal analysis", *Thermochemica Acta*, **1996**, 282-283, 0, 101-119, doi : 10.1016/0040-6031(96)02882-1
- ²⁹⁰ J. C. Yang, A. Hamins, M. K. Donnelly, "Combustion of a polymer (PMMA) sphere in microgravity", *National Institute of Standards and Technology*, **1999**
- ²⁹¹ P. Paik, K. K. Kar, "Thermal degradation kinetics and estimation of lifetime of polyethylene particles : Effects of particle size", *Materials Chemistry and Physics*, **2009**, 113, 2-3, 953-961, doi : 10.1016/j.matchemphys.2008.08.075
- ²⁹² P. Paik, K. K. Kar, "Kinetics of thermal degradation and estimation of lifetime for polypropylene particles : Effects of particle size", *Polymer Degradation and Stability*, **2008**, 93, 1, 24-35, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.001
- ²⁹³ M. J. Hargis, B. P. Grady, "Effect of sample size on isothermal crystallization measurements performed in a differential scanning calorimeter : A method to determine avrami parameters without sample thickness effects, *Thermochemica Acta*, **2006**, 443, 2, 147-158, doi : 10.1016/j.tca.2005.12.027
- ²⁹⁴ C. L. Beyler, M. Mhirschler, "Thermal decomposition of polymers", *SFPE Hand-book of Fire Protection Engineering*, **2002**, 2, 32, 34, 257
- ²⁹⁵ R. Simha, "Kinetics of degradation and size distribution of long chain polymers", *Journal of Applied Physics*, **1941**, 12, 7, 569-578, doi : 10.1063/1.1712939
- ²⁹⁶ W. Kuhn, "Über die kinetik des abbaues hochmolekularer ketten", *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, **1930**, 63, 6, 1503-1509, doi : 10.1002/cber.19300630631
- ²⁹⁷ L. A. Wall, "The Mechanisms of Pyrolysis, Oxidation, and Burning of Organic Materials", *National Bureau of Standards volume 357*, **1972**
- ²⁹⁸ Y.-H. Hu, C.-Y. Chen, "Study of the thermal behaviour of poly(methyl methacrylate) initiated by lactams and thiols", *Polymer Degradation and Stability*, **2003**, 80, 1, 1-10, doi : 10.1016/S0141-3910(02)00375-0
- ²⁹⁹ M. Bounekhel, I. C. McNeill, "Preparation and thermal degradation studies of telechelic poly(methyl methacrylate)", *Polymer Degradation and Stability*, **1999**, 65, 3, 443-448, doi : 10.1016/S0141-3910(99)00034-8
- ³⁰⁰ B. J. Holland, J. N. Hay, "The effect of polymerisation conditions on the kinetics and mechanisms of thermal degradation of PMMA", *Polymer Degradation and Stability*, **2002**, 77, 3, 435-439, doi : 10.1016/S0141-3910(02)00100-3
- ³⁰¹ A. Barlow, R. S. Lehrle, J. C. Robb, D. Sunderland, "Polymethylmethacrylate degradation—Kinetics and mechanisms in the temperature range 340 °to 460 °C", *Polymer*, **1967**, 8, 0, 537-545, doi : 10.1016/0032-3861(67)90065-1
- ³⁰² L. E. Manring, "Thermal degradation of saturated poly(methyl methacrylate)", *Macromolecules*, **1988**, 21, 2, 528-530, doi : 10.1021/ma00180a046
- ³⁰³ I. C. McNeill, "The relationship between thermal degradation and flammability", *Makromolekulare Chemie Macromolecular Symposia*, **1993**, 74, 11-20, doi : 10.1002/masy.19930740104
- ³⁰⁴ J. L. O'Brien, F. Gornick, "Chain Transfer in the Polymerization of Methyl Methacrylate. I. Transfer with Monomer and Thiols. The Mechanism of the Termination Reaction at 60°C", *Journal of the American Chemical Society*, **1955**, 77, 4757-4763, doi : 10.1021/ja01623a019
- ³⁰⁵ W. R. Zeng, S. F. Li, W. K. Chow, "Review on chemical reactions of burning poly(methyl methacrylate) PMMA", *Journal of Fire Sciences*, **2002**, 20, 401-433, doi : 10.1177/0734904102020005482
- ³⁰⁶ P. Caciotii, G. Moad, E. Rizzardo, A.K. Serelis, D.Solomon, Hieh, "The use of model compounds in interpreting the thermal degradation of poly(methyl methacrylate)", *Polymer Bulletin*, **1984**, 11, 4, 325-328, doi : 10.1007/BF00254268
- ³⁰⁷ L. E. Manring, "Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 4. Random side-group scission", *Macromolecules*, **1991**, 24, 11, 3304-3309, doi : 10.1021/ma00011a040
- ³⁰⁸ B. J. Holland, J. N. Hay, "The kinetics and mechanisms of the thermal degradation of poly(methyl methacrylate) studied by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy", *Polymer*, **2001**, 42, 4825-4835, doi : 10.1016/S0032-3861(00)00923-X
- ³⁰⁹ J. E. Brown, T. Kashiwagi, "Gas phase oxygen effect on chain scission and monomer content in bulk poly(methyl methacrylate) degraded by external thermal radiation", *Polymer Degradation and Stability*, **1996**, 52, 1, 1-10, doi : 10.1016/0141-3910(95)00213-8

- ³¹⁰ J. D. Peterson, S. Vyazovkin, C. A. Wight, "Kinetic study of stabilizing effect of oxygen on thermal degradation of poly(methyl methacrylate)", *Journal of Physical Chemistry B*, **1999**, 103, 38, 8087-8092, doi : 10.1021/jp991582d
- ³¹¹ S. W. Benson, "Thermochemical kinetics: methods for the estimation of thermochemical data and rate parameters", Wiley, **1976**, ISBN : 0471067814, 9780471067818
- ³¹² J. Song, C.H. Fisher, W. Schnabel, "Thermal oxidative degradation of poly(methyl methacrylate)", *Polymer Degradation and Stability*, **1992**, 36, 261-266, doi : 10.1016/0141-3910(92)90065-D
- ³¹³ A. Gentilhomme, "Synthèse et caractérisation de polymères méthacryliques phosphorés à propriétés retardatrices de flamme", Thèse, **2003**, Metz
- ³¹⁴ T. Hirata, T. Kashiwagi, J. E. Brown, "Thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylate): weight loss", *Macromolecules*, **1985**, 18, 7, 1410-1418, doi : 10.1021/ma00149a010
- ³¹⁵ J. H. Koo, "Polymer nanocomposites: processing, characterization, and applications", New York : Mc Graw-Hill, **2006**, 1-10
- ³¹⁶ B. Chong, G. Moad, E. Rizzardo, M. Skidmore, S. H. Thang, "Thermolysis of RAFT-Synthesized Poly(Methyl Methacrylate)", *Australian Journal of Chemistry*, **2006**, 59, 10, 755-762, doi : 10.1071/CH06229
- ³¹⁷ L. Katsikas, M. Avramović, D. R. Cortés Betancourt, M. Milovanović, M. T. Kalagasidis-Krušić, I. G. Popović, "The thermal stability of poly(methyl methacrylate) prepared by RAFT polymerization", *Journal of the Serbian Chemical Society*, **2008**, 73, 8-9, 915-921, doi : 10.2298/JSC0809915K
- ³¹⁸ N. Grassie, H. W. Melville, "C.—Degradation. The mechanism of the thermal degradation of polymethyl methacrylate", *Discussions of the Faraday Society*, **1947**, 2, 378-383, doi : 10.1039/DF9470200378
- ³¹⁹ M. Ferriol, A. Gentilhomme, M. Cochez, N. Oget, J. L. Mieloszynski, "Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DTG and TG curves", *Polymer Degradation and Stability*, **2003**, 79, 2, 271-281, doi : 10.1016/S0141-3910(02)00291-4
- ³²⁰ Y.-C. Chen, "Thermal degradation of poly (methyl methacrylate) in solution in various solvents", Thèse, **1965**, Masters Theses, Paper 6690
- ³²¹ G. Madras, J. M. Smith, B. J. McCoy, "Degradation of Poly(methyl methacrylate) in Solution", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1996**, 35, 6, 1795-1800, doi : 10.1021/ie960018b
- ³²² G. Madras, V. Karmore, "Continuous distribution kinetics for oxidative degradation of PMMA in solution", *Polymer Degradation and Stability*, **2001**, 72, 537-541, doi : 10.1016/S0141-3910(01)00056-8
- ³²³ S. M. Lomakin, J. E. Brown, R. S. Breese, M. R. Nyden, "An investigation of the thermal stability and char-forming tendency of cross-linked poly(methyl methacrylate)", *Polymer Degradation Stability*, **1993**, 41, 2, 229-243, doi : 10.1016/0141-3910(93)90048-N
- ³²⁴ T. M. Aminabhavi, P. E. Cassidy, "Flammability characteristics of polymers", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **1989**, 28, 7-8, 717-751, doi : 10.1080/03602558908049824
- ³²⁵ C. F. Cullis, M. M. Hirschler, "The Combustion of Organic Polymers", Clarendon Press, Oxford, **1981**, 93-125
- ³²⁶ W. R. Zeng, S. F. Li, W. K. Chow, "Preliminary studies on burning behavior of polymethylmethacrylate (PMMA)", *Journal of Fire Sciences*, **2002**, 20, 4, 297-317, doi : 10.1177/073490402762574749
- ³²⁷ R. L. Forman, H. M. Mackinnon, P. D. Ritchie, "Studies in pyrolysis, Part XXV, Acrylic, methacrylic and crotonic acid, and some derivatives: novel decarboxylation of α,β -unsaturated carboxylic acids", *Journal of the Chemical Society C : Organic*, **1968**, 2013-2016, doi : 10.1039/j39680002013
- ³²⁸ X. Coquillaud, Thèse, **1995**, Lille, non-consulté
- ³²⁹ R. Delbourgo, H. Mellottée, "La combustion", *Techniques de l'ingénieur*
- ³³⁰ Y. V. Pan, D. D. Denton, "Plasma Dissociation Reaction Kinetics. I. Methyl Methacrylate", *Journal of Applied Polymer Science*, **1999**, 73, 1-16, doi : 10.1002/(SICI)1097-4628(19990705)73:1<1::AID-APP1>3.0.CO;2-4
- ³³¹ F. Denes, M. A. Sarmadi, C. E. Hop, R. A. Young, "Plasma Polymerization of Methyl Methacrylate", *Applied Polymer Symposia*, **1994**, 54, 55-75, John Wiley & Sons
- ³³² Y. V. Pan, E. Z. Barrios, D. D. Denton, "In Situ FTIR Investigation of MMA Plasmas, Plasma-Polymerized Films, and Reaction Mechanisms", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **1998**, 36, 587-602, doi : 10.1002/(SICI)1099-0518(199803)36:4<587::AID-POLA8>3.0.CO;2-M
- ³³³ S. J. Burge, C. F. Tipper, "The Burning of Polymers", *Combustion and Flame*, **1969**, 13, 5, 495-505, doi : 10.1016/0010-2180(69)90089-3
- ³³⁴ J. A. Miller, C. T. Bowman, "Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion", *Progress in Energy and Combustion Science*, **1989**, 15, 287-338, doi : 10.1016/0360-1285(89)90017-8
- ³³⁵ P. Glarborg, N. I. Lilleheie, S. Byggstoyl, B. F. Magnussen, P. Kilphinen, M. Hupa, "A Reduced Mechanism for Nitrogen Chemistry in Methane Combustion", *Symposium (International) on Combustion*, **1992**, 24, 1, 889-898, doi : 10.1016/S0082-0784(06)80106-2
- ³³⁶ X. Y. Zhou, J. C. Pereira, "Comparison of Four Combustion Models for Simulating the Premixed Combustion in Inert Porous Media", *Fire and Materials*, **1998**, 22, 5, 187-197, doi : 10.1002/(SICI)1099-1018(199809/10)22:5<187::AID-FAM652>3.0.CO;2-T
- ³³⁷ K. M. Bell, C. F. Tipper, "The Slow Combustion of Methyl Alcohol, A General Investigation", *Proceedings of the Royal Society of London, Series A. Mathematical and Physical Sciences*, **1956**, 238, 1213, 256-268, doi : 10.1098/rspa.1956.0218
- ³³⁸ I. A. Vardanyan, G. A. Sachyan, A. B. Nalbandyan, "Kinetics and Mechanism of Formaldehyde Oxidation", *Combustion and Flame*, **1971**, 17, 3, 315-322, doi : 10.1016/S0010-2180(71)80053-6

- ³³⁹ J. M. Hay, K. Hessam, "The Oxidation of Gaseous Formaldehyde", *Combustion and Flame*, **1971**, 16, 3, 237-242, doi : 10.1016/S0010-2180(71)80094-9
- ³⁴⁰ Y. Hidaka, K. Hattori, T. Okuno, K. Inami, T. Abe, T. Koike, "Shock-tube and Modeling Study of Acetylene Pyrolysis and Oxidation", *Combustion and Flame*, **1996**, 107, 4, 401-417, doi : 10.1016/S0010-2180(96)00094-6
- ³⁴¹ P. Frank, T. Just, "High Temperature Thermal Decomposition of Acetylene and Diacetylene at Low Relative Concentrations", *Combustion and Flame*, **1980**, 38, 231-248, doi : 10.1016/0010-2180(80)90056-5
- ³⁴² Y. Hidaka, K. Kimura, H. Kawano, "High-temperature Pyrolysis of Ketene in Shock Waves", *Combustion and Flame*, **1994**, 99, 1, 18-, doi : 10.1016/0010-2180(94)90079-5
- ³⁴³ Y. Hidaka, K. Kimura, K. Hattori, T. Okuno, "Shock tube and Modeling Study of Ketene Oxidation", *Combustion and Flame*, **1996**, 106, 1-2, 155-167, doi : 10.1016/0010-2180(95)00252-9
- ³⁴⁴ J. A. Miller, C. F. Melius, "Kinetic and Thermodynamic Issues in the Formation of Aromatic Compounds in Flames of Aliphatic Fuels", *Combustion and Flame*, **1992**, 91, 1, 21-39, doi : 10.1016/0010-2180(92)90124-8
- ³⁴⁵ A. Factor, "The chemistry of polymer burning and flame retardance", *Journal of Chemical Education*, **1974**, 51, 7, 453-456, doi : 10.1021/ed051p453
- ³⁴⁶ H. Goldwhite, "Introduction to phosphorus chemistry", *Cambridge texts in chemistry and biochemistry*, **1981**
- ³⁴⁷ M. Grayson, E.J. Griffiths, "Topics in phosphorus chemistry vol. 3", **1966**, D.E.C. Corbridge, eds. Interscience, New-York. Structural chemistry of phosphorus compounds
- ³⁴⁸ "Structural chemistry of phosphorus", D.E.C. Corbridge, Elsevier, Amsterdam, **1974**
- ³⁴⁹ L.S. Khaikin, L. V. Vilkov, "Molecular structures of acyclic organophosphorus compounds", *Russian Chemical Reviews*, **1971**, 40, 1014-1029, doi : 10.1070/RC1971v040n12ABEH001989
- ³⁵⁰ S. Maiti, S. Banerjee, S. K. Palit, "Phosphorus-containing Polymers", *Progress in Polymer Science*, **1993**, 18, 227-261, doi : 10.1016/0079-6700(93)90026-9
- ³⁵¹ V. V. Tkachev, N. A. Kardanov, N. N. Godovikov, M. I. Kabachnik, "Molecular and crystal structure of O-(α -dimethylaminoethyl) phenyl- α -hydroxycyclohexyl phosphinate", *Journal of Structural Chemistry* **1985**, 26, 2, 258-261, doi : 10.1007/BF00754234
- ³⁵² M. B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structures*, 6th edition, John Wiley, New York, **2007**
- ³⁵³ V. V. Ovchinnikov "The experimental and theoretical thermochemistry of P-H-containing organophosphorus compounds" *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **2004**, 179, 115-151, doi : 10.1080/10426500490257104
- ³⁵⁴ K. Gholivand, S. Ghadimi, H. Naderimanesh, A. Forouzanfar, "Dependence of the long-range phosphorus-hydrogen coupling constant $^1J_{P-H}$ ($n = 3,6,7$) on the bond order between phosphorus and its substituents: preparation and spectroscopic characterization of several phosphoramidates", *Magnetic resonance in chemistry*, **2001**, 39, 11, 684-688, doi : 10.1002/mrc.928
- ³⁵⁵ M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark, J. R. Van Wazer, "Topics in Phosphorus Chemistry," Vol. 5, Interscience, New York, **1967**
- ³⁵⁶ P. Meneses, T. Glonek, "High resolution 31P NMR of extracted phospholipids", *The Journal of Lipid Research*, **1988**, 29, 679-689, doi : non-trouvé
- ³⁵⁷ J. W. Dawson, L. M. Venanzi, "The Synthesis of Potentially Quadridentate Ligands containing Both Phosphorus and Arsenic Donor Atoms", *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, **1971**, 0, 2897-2899, doi : 10.1039/J19710002897
- ³⁵⁸ H. Shindo, J. D. McGhee, J. S. Cohen, "31P-NMR Studies of DNA in Nucleosome Core Particles", *Biopolymers*, **1980**, 19, 3, 523-537, doi : 10.1002/bip.1980.360190307
- ³⁵⁹ G. Maniara, K. Rajamoorthi, S. Rajan, G. W. Stockton, "Method Performance and Validation for Quantitative Analysis by 1H and 31P NMR Spectroscopy. Applications to Analytical Standards and Agricultural Chemicals", *Analytical Chemistry*, **1998**, 70, 23, 4921-4928, doi : 10.1021/ac980573i
- ³⁶⁰ S.-W. Huang, R.-X. Zhuo, "Recent Advances in Polyphosphoester and Polyphosphoramidate-Based Biomaterials", *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2008**, 183, 340-348, doi : 10.1080/10426500701734620
- ³⁶¹ S. Monge, B. Canniccioni, A. Graillot, J. J. Robin, "Phosphorus-Containing Polymers: A Great Opportunity for the Biomedical Field", *Biomacromolecules*, **2011**, 12, 1973-1982, doi : 10.1021/bm2004803
- ³⁶² V. Zoulalian, S. Zürcher, S. Tosatti, M. Textor, S. Monge, J. J. Robin, "Self-Assembly of Poly(ethylene glycol)-Poly(alkyl phosphonate) Terpolymers on Titanium Oxide Surfaces: Synthesis, Interface Characterization, Investigation of Nonfouling Properties, and Long-Term Stability", *Langmuir*. **2010**, 26, 1, 74-82, doi : 10.1021/la902110j
- ³⁶³ B. I. Dahiyat, M. Richards, K. W. Leong, "Controlled release from poly(phosphoester) matrices", *Journal of Controlled Release*, **1995**, 33, 13-21, doi : 10.1016/0168-3659(94)00039-W
- ³⁶⁴ A. Clearfield, "Recent advances in metal phosphonate chemistry", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **1996**, 1, 268-278, doi : 10.1016/S1359-0286(96)80094-5
- ³⁶⁵ A. Clearfield, "Recent advances in metal phosphonate chemistry II", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **2002**, 6, 495-506, doi : 10.1016/S1359-0286(02)00151-1
- ³⁶⁶ A. Clearfield, "Coordination chemistry of phosphonic acids with special relevance to rare earths", *Journal of Alloys and Compounds*, **2006**, 418, 128-138, doi : 10.1016/j.jallcom.2005.08.109

- ³⁶⁷ M. Essahli, G. Colomines, S. Monge, J. J. Robin, A. Collet, B. Boutevin, "Synthesis and characterization of ionomers based on telechelic phosphonic polyether or aromatic polyesters", *Polymer*, **2008**, 49, 4510-4518, doi : 10.1016/j.polymer.2008.08.016
- ³⁶⁸ L. Herrera-Taboada, M. Guzmán, K. Neubecker, A. Goethlich, "Process and polymer for preventing ba/sr scale with incorporated detectable phosphorus functionality", Brevet WO2008095945A1, **2008**
- ³⁶⁹ J. Canadell, B. J. Hunt, A. G. Cook, A. Mantecon, V. Cadiz, "Flame retardance and shrinkage reduction of polystyrene modified with acrylate-containing phosphorus and crosslinkable spiro-orthoester moieties", *Polymer Degradation and Stability*, **2007**, 92, 1482-1490, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2007.05.017
- ³⁷⁰ H. Singh, A. K. Jain, "Ignition, combustion, toxicity, and fire retardancy of polyurethane foams: A comprehensive review", *Journal of Applied Polymer Science*, **2009**, 111, 1115-1143, doi : 10.1002/app.29131
- ³⁷¹ S. C. Hong, H. J. Kim, Y. R. Lee, S. K. Noh, W. S. Lyoo, "Polymerization of Vinyl Acetate Catalyzed by a Cu(I) Complex having a Phosphorous Ligand", *Journal Of Industrial And Engineering Chemistry*, **2006**, 12, 1, 60-68, disponible à : <https://www.cheric.org/research/tech/periodicals/view.php?seq=529666>
- ³⁷² C. Brondino, B. Boutevin, J.-P. Parisi, J. Schrynemackers, "Adhesive properties onto galvanized steel plates of grafted poly(vinylidene fluoride) powders with phosphonated acrylates", *Journal of Applied Polymer Science*, **1999**, 72, 611-620, doi : 10.1002/(SICI)1097-4628(19990502)72:5<611::AID-APP1>3.0.CO;2-I
- ³⁷³ C. Bressy-Brondino, B. Boutevin, Y. Hervaud, M. Gaboyard, "Adhesive and anticorrosive properties of poly(vinylidene fluoride) powders blended with phosphonated copolymers on galvanized steel plates", *Journal of Applied Polymer Science*, **2002**, 83, 2277-2287, doi : 10.1002/app.2320
- ³⁷⁴ U. Quittman, L. Lecamp, W. El Khatib, Y. Boulos, C. Brunel, "Synthesis of a New Phosphonated Dimethacrylate: Photocuring Kinetics in Homo- and Copolymerization, Determination of Thermal and Flame-Retardant Properties", *Macromolecular Chemistry Physics*, **2001**, 202, 628-635, doi : 10.1002/1521-3935(20010301)202:5<628::AID-MACP628>3.0.CO;2-T
- ³⁷⁵ G. David, C. Negrell, A. Manseri, B. Boutevin, "Poly(MMA)-b-poly(monophosphonic acrylate) diblock copolymers obtained by ATRP and used as additives for anticorrosive coatings", *Journal of Applied Polymer Science*, **2009**, 114, 4, 2213-2220, doi : 10.1002/app.30438
- ³⁷⁶ Y. L. Chang, Y. Z. Wang, D. M. Ban, B. Yang, G.-M. Zhao, "A Novel Phosphorus-Containing Polymer as a Highly Effective Flame Retardant", *Macromolecular Materials and Engineering*, **2004**, 289, 8, 703-707, doi : 10.1002/mame.200400064
- ³⁷⁷ K. Ikemura, Y. Kadoma, T. Endo, "A review of the developments of self-etching primers and adhesives —Effects of acidic adhesive monomers and polymerization initiators on bonding to ground, smear layer-covered teeth", *Dental Materials Journal*, **2011**, 30, 6, 769-789, doi : 10.4012/dmj.2011-110
- ³⁷⁸ M. G. Buonocore, A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces, *Journal of Dental Research*, **1955**, 34, 6, 849-853, doi : 10.1177/00220345550340060801
- ³⁷⁹ J. Perdigo, E. J. Swift, G. E. Denehy, J. S. Wefel, K. J. Donly, "In vitro Bond Strengths and SEM Evaluation of Dentin Bonding Systems to Different Dentin Substrates", *Journal of Dental Research*, **1994**, 73, 44-55, doi : 10.1177/00220345940730010601
- ³⁸⁰ A. Z. Albayrak, Z. S. Bilgici, D. Avci, "Influence of Structure on Polymerization Rates and Ca-Binding of Phosphorus-Containing 1,6-Dienes", *Macromolecular Reaction Engineering*, **2007**, 1, 5, 537-546, doi : 10.1002/mren.200700014
- ³⁸¹ Y. Catel, V. Besse, A. Zulauf, D. Marchat, E. Pfund, T. N. Pham, D. Bernache-Assolant, M. Degrange, T. Lequeux, P. J. Madec, L. Le Pluart, "Synthesis and evaluation of new phosphonic, bisphosphonic and difluoromethylphosphonic acid monomers for dental application", *European Polymer Journal*, **2012**, 48, 2, 318-330, doi : 10.1016/j.eurpolymj.2011.09.020
- ³⁸² F. Aulo Ogluari, E. de Oliveira da Silva, G. da Silveira Lima, F. Cardozo Madruga, S. Henn, M. Bueno, M. A. Ceschi, C. Liberato Petzhold, E. Piva "Synthesis of phosphate monomers and bonding to dentin: Esterification methods and use of phosphorus pentoxide", *Journal of Dentistry*, **2008**, 36, 171-177, doi : 10.1016/j.jdent.2007.11.003
- ³⁸³ K. A. George, E. Wentrup-Byrne, D. J. Hill, A. K. Whittaker, "Investigation into the Diffusion of Water into HEMA-co-MOEP Hydrogels", *Biomacromolecules*, **2004**, 5, 4, 1194-1199, doi : 10.1021/bm034477p
- ³⁸⁴ L. Grondahl, F. Cardona, K. Chiem, E. Wentrup-Byrne, "Preparation and characterization of the copolymers obtained by grafting of monoacryloxyethyl phosphate onto polytetrafluoroethylene membranes and poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) films", *Journal of Applied Polymer Science*, **2002**, 86, 10, 2550-2556, doi : 10.1002/app.11177
- ³⁸⁵ L. Grondahl, F. Cardona, K. Chiem, E. Wentrup-Byrne, T. Bostrom, "Calcium phosphate nucleation on surface-modified PTFE membranes", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **2003**, 14, 6, 503-510, doi : 10.1023/A:1023403929496
- ³⁸⁶ I. C. Stancu, R. Filmon, C. Cincu, B. Marculescu, C. Zaharia, Y. Tourmen, M. F. Basle, D. Chappard, "Synthesis of methacryloyloxyethyl phosphate copolymers and in vitro calcification capacity", *Biomaterials*, **2004**, 25, 2, 205-213, doi : 10.1016/S0142-9612(03)00485-X
- ³⁸⁷ B. G. Janesko, H. C. Fisher, M. J. Bridle, J.-L. Montchamp, "P(=O)H to P-OH Tautomerism: A Theoretical and Experimental Study", *The Journal of Organic Chemistry*, **2015**, 80, 20, 10025-10032, doi : 10.1021/acs.joc.5b01618
- ³⁸⁸ P. Bałczewski, J. Skalik, "Quinquevalent phosphorus acids", *Organophosphorus Chemistry*, **2012**, 41, 251-321, doi : 10.1039/9781849734875-00251
- ³⁸⁹ M. Mazzacurati, "Advanced Studies on the Synthesis of Organophosphorus Compounds", Thèse, **2007**, Bologne
- ³⁹⁰ Union des professeurs de physique et de chimie, "Phosphore : présentation", disponible à : <http://national.udppc.asso.fr/index.php/component/content/article?id=363:phosphore-presentation>

- ³⁹¹ J. Stawinski, "Some aspects of H-phosphonate chemistry", Handbook of Organophosphorus Chemistry, **1992**, Chapitre 8 Robert Engel, New-York
- ³⁹² H. F. Zhong, P. Wei, P. K. Jiang, G. L. Wang, "Thermal degradation behaviors and flame retardancy of PC/ABS with novel silicon-containing flame retardant", Fire and Materials, **2007**, 31, 6, 411-423, doi : 10.1002/fam.953
- ³⁹³ C. H. Lin, C. C. Feng, T. Y. Hwang, "Preparation, thermal properties, morphology, and microstructure of phosphorus-containing epoxy/SiO₂ and polyimide/SiO₂ nanocomposites", European Polymer Journal, **2007**, 43, 3, 725-742, doi : 10.1016/j.eurpolymj.2006.12.030
- ³⁹⁴ S. Wagner, M. Rakotomalala, Y. Bykov, O. Walter, M. Döring, "Synthesis of new organophosphorus compounds using the Atherton-Todd reaction as a versatile tool", Heteroatom Chemistry, **2012**, 23, 2, 216-222, doi : 10.1002/hc.21006
- ³⁹⁵ I. P. Beletskaya, E. G. Neganova, Y. A. Veits, "Arylation of 6H-Dibenzo[c,e][1,2λ⁵]oxaphosphinine 6-Oxide", Russian Journal of Organic Chemistry, **2004**, 40, 12, 1782-1786, doi : 10.1007/s11178-005-0099-9
- ³⁹⁶ C. H. Lin, C. S. Wang, "Novel phosphorus-containing epoxy resins Part I. Synthesis and properties", Polymer **2001**, 42, 5, 1869-1878, doi : 10.1016/S0032-3861(00)00447-X
- ³⁹⁷ C. H. Lin, C. S. Wang, "Halogen-free FR-4 printed circuit board", ACS Polymer Preprints –America, **2002**, 43, 2, 908-909, ISSN : 0032-3934
- ³⁹⁸ A. Schäfer, S. Seibold, W. Lohstroh, O. Walter, M. Döring, "Synthesis and properties of flame-retardant epoxy resins based on DOPO and one of its analog DPPO", Journal of Applied Polymer Science, **2007**, 105, 685-696, doi : 10.1002/app.26073
- ³⁹⁹ H. T. Lin, C. H. Lin, Y. M. Hu, W. C. Su, "An approach to develop high-Tg epoxy resins for halogen-free copper clad laminates", Polymer **2009**, 50, 5685-5692, doi : 10.1109/IMPACT.2010.5699521
- ⁴⁰⁰ A. I. Balabanovich, D. Pospiech, L. Häußler, C. Harnisch, M. Döring, "Pyrolysis behavior of phosphorus polyesters", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **2009**, 86, 99-107, doi : 10.1016/j.jaap.2009.04.012
- ⁴⁰¹ A. I. Balabanovich, D. Pospiech, A. Korwitz, L. Häußler, C. Harnisch, "Pyrolysis study of a phosphorus-containing aliphatic-aromatic polyester and its nanocomposites with layered silicates", Polymer Degradation and Stability, **2009**, 94, 3, 355-364, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2008.12.004
- ⁴⁰² R. S. Ozubko, G. W. Buchanan, I. C. Smith, "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Carcinogenic Polynuclear Hydrocarbons. I. 3-Methylcholanthrene and Related Benzanthracenes", Canadian Journal of Chemistry, **1974**, 52, 13, 2493-2501, doi : 10.1139/v74-364
- ⁴⁰³ J. B. Stothers, C. T. Tan, N. K. Wilson, "¹³C n.m.r. studies of some phenanthrene and fluorene derivatives", Organic Magnetic Resonance, **1977**, 9, 7, 408-413, doi : 10.1002/mrc.1270090708
- ⁴⁰⁴ S. Wagner, M. Rakotomalala, F. Chesneau, T. Zevaco, M. Döring, "Spectral Assignment of Phenanthrene Derivatives Based on 6H-Dibenzo[C,E][1,2] Oxaphosphinine 6-Oxide by NMR and Quantum Chemical Calculations", Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, **2012**, 187, 781-798, doi : 10.1080/10426507.2011.610848
- ⁴⁰⁵ T. Saito, "Cyclic organophosphorus compounds", **1972**, Brevet US 3702878
- ⁴⁰⁶ C.-S. Wang, J.-Y. Shieh, "Synthesis and properties of epoxy resins containing 2-(6-oxid-6H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorin-6-yl)1,4-benzenediol", Polymer, **1998**, 39, 23, 5819-5826, doi : 10.1016/S0032-3861(97)10292-0
- ⁴⁰⁷ J.-L. Montchamp, "Phosphinate Chemistry in the 21st Century : A Viable Alternative to the Use of Phosphorus Trichloride in Organophosphorus Synthesis", Accounts of Chemical Research, **2014**, 47, 1, 77-87, doi : 10.1021/ar400071v
- ⁴⁰⁸ Site de Sanko Co, **2012**, Ltd <http://www.sanko-inet.co.jp/hcae.html>
- ⁴⁰⁹ T. C. Chang, K. H. Wu, T. R. Wu, Y. S. Chiu, "Thermogravimetric analysis study of a cyclic organo-phosphorus compound", Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, **1998**, 139, 1, 45-55, doi : 10.1080/10426509808035676
- ⁴¹⁰ M. Döring, J. Diederichs, "Innovative flame retardant in E&E applications – Non-halogenated phosphorus, inorganic and nitrogen flame retardants", Environmental and toxicological properties of halogen-free flame retardants, 2nd Ed. Pinfa Brussels, Belgique, **2009**, 30-31
- ⁴¹¹ S. L. Waaijers, J. Hartmann, A. M. Soeter, R. Helmus, S. A. Kools, P. de Voogt, W. Admiraal, J. R. Parsons, M. H. Kraak, "Toxicity of new generation flame retardants to Daphnia magna", Science of the Total Environment, **2013**, 463-464, 1042-1048, doi : 10.1016/j.scitotenv.2013.06.110
- ⁴¹² S. L. Waaijers, T. E. Bleyenbergh, A. Dits, M. Schoorl, J. Schütt, S. A. Kools, P. de Voogt, W. Admiraal, J. R. Parsons, M. H. Kraak "Daphnid Life Cycle Responses to New Generation Flame Retardants", Environmental Science & Technology, **2013**, 47, 23, 13798-13803, doi : 10.1021/es4031529
- ⁴¹³ Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques, **2007**, <http://www.oecd.org/fr/securitechimique/essais/33663329.pdf>
- ⁴¹⁴ D. G. Dodge, M. C. Pollock, C. Petito Boyce, J. E. Goodman, "Review of Brominated and Halogen-free Flame Retardant Levels in Indoor Dust", Journal of Environmental Protection Science, **2009**, 3, 58-74, disponible à : <http://aes.asia.edu.tw/Issues/JEPS2009/JEPS2009.htm>
- ⁴¹⁵ B. V. Krivoshiev, F. Dardenne, A. Covaci, R. Blust, S. J. Husson, "Assessing in-vitro estrogenic effects of currently-used flame retardants", Toxicology in Vitro, **2016**, 33, 153-162, doi : 10.1016/j.tiv.2016.03.006
- ⁴¹⁶ S. D. Shaw, A. Blum, R. Weber, K. Kannan, D. Rich, D. Lucas, C. P. Koshland, D. Dobraca, S. Hanson, L. S. Birnbaum, "Halogenated flame retardants: do the fire safety benefits justify the risks?", Reviews on environmental health, **2010**, 25, 4, 261-305, ISSN : 0048-7554

- ⁴¹⁷ C. Liu, T. Chen, C. H. Yuan, C. F. Song, Y. Chang, G. R. Chen, Y. T. Xu, L. Z. Dai, "Modification of epoxy resin through the self-assembly of a surfactant like multi-element flame retardant", *Journal of Materials Chemistry A*, **2016**, 4, 9, 3462-3470, doi : 10.1039/C5TA07115A
- ⁴¹⁸ B. K. Kandola, L. Krishnan, J. R. Ebdon, "Blends of unsaturated polyester and phenolic resins for application as fire-resistant matrices in fibre-reinforced composites: Effects of added flame retardants", *Polymer Degradation and Stability*, **2014**, 106, 129-137, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.021
- ⁴¹⁹ T. Yu, N. Jiang, Y. Li, "Functionalized multi-walled carbon nanotube for improving the flame retardancy of ramie/poly(lactic acid) composite", *Composites Science and Technology*, **2014**, 104, 26-33, doi : 10.1016/j.compscitech.2014.08.021
- ⁴²⁰ P. Jiang, X. Gu, S. Zhang, S. Wu, Q. Zhao, Z. Hu, "Synthesis, Characterization, and Utilization of a Novel Phosphorus/Nitrogen-Containing Flame Retardant", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2015**, 54, 2974-2982, doi : 10.1021/ie505021d
- ⁴²¹ D. Hoang, W. Kim, H. An, J. Kim, "Flame retardancies of novel organo-phosphorus flame retardants based on DOPO derivatives when applied to ABS", *Macromolecular Research*, **2015**, 23, 442-448 doi : 10.1007/s13233-015-3058-5
- ⁴²² Q. Dong, M. Liu, Y. Ding, F. Wang, C. Gao, P. Liu, B. Wen, S. Zhang, M. Yang, "Synergistic effect of DOPO immobilized silica nanoparticles in the intumescent flame retarded polypropylene composites", *Polymers for Advanced Technologies*, **2013**, 24, 8, 732-739, doi : 10.1002/pat.3137
- ⁴²³ X. Qian, L. Song, B. Wang, Y. Hu, R. K. Yuen, "Synthesis of organophosphorus modified nanoparticles and their reinforcements on the fire safety and mechanical properties of polyuria", *Materials Chemistry and Physics*, **2013**, 139, 443-449, doi : 10.1016/j.matchemphys.2013.01.018
- ⁴²⁴ C. S. Wu, Y. L. Liu, Y. S. Chiu, "Preparation of Phosphorous-Containing Poly(epichlorohydrin) and Polyurethane from a Novel Synthesis Route", *Journal of Applied Polymer Science*, **2002**, 85, 10, 2254-2259, doi : 10.1002/app.10765
- ⁴²⁵ S. Gaan, S. Liang, H. Mispereuve, H. Perler, R. Naescher, M. Neisius, "Flame retardant flexible polyurethane foams from novel DOPO-phosphonamidate additives", *Polymer Degradation and Stability*, **2015**, 113, 180-188, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2015.01.007
- ⁴²⁶ Xiu Liu, K. A. Salmeia, D. Rentsch, J. Hao, S. Gaan, "Thermal decomposition and flammability of rigid PU foams Containing some DOPO derivatives and other phosphorus compounds", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2017**, 124, 219-229, doi : 10.1016/j.jaap.2017.02.003
- ⁴²⁷ I. Butnaru, M. P. Fernández-Ronco, J. Czech-Polak, M. Heneczkowski, M. Bruma, S. Gaan, "Effect of Meltable Triazine-DOPO Additive on Rheological, Mechanical, and Flammability Properties of PA6", *Polymers*, **2015**, 7, 8, 1541-1563, doi : 10.3390/polym7081469
- ⁴²⁸ A. Buczko, T. Stelzig, L. Bommer, D. Rentsch, M. Heneczkowski, S. Gaan, "Bridged DOPO Derivatives as Flame Retardants for PA6", *Polymer Degradation and Stability*, **2014**, 107, 158-165, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2014.05.017
- ⁴²⁹ Z. Hu, L. Chen, B. Zhao, Y. A. Luo, D. Y. Wang, Y. Z. Wang, "A novel efficient halogen-free flame retardant system for polycarbonate", *Polymer Degradation and Stability*, **2011**, 96, 320-327, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.005
- ⁴³⁰ J.-S. Wang, Y. Liu, D.-Y. Wang, X.-G. Ge, Y.-Z. Wang, "Synthesis and Properties of a Novel Flame Retardant", *Flame Retardant Materials and Technology*, **2007**, 5, 14-15, en chinois à : <http://www.cqvip.com/qk/94497x/200705/25621644.html>
- ⁴³¹ Y. Zhang, B. Yu, B. Wang, K. M. Liew, L. Song, C. Wang, Y. Hu, "Highly Effective P-P synergy of a Novel DOPO-based Flame Retardant for Epoxy Resin", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2017**, 56, 5, 1245-1255, doi : 10.1021/acs.iecr.6b04292
- ⁴³² M. Ciesielski, A. Schäfer, M. Döring, "Novel efficient DOPO-based flame-retardants for PWB relevant epoxy resins with high glass transition temperatures", *Polymers for Advanced Technologies*, **2008**, 19, 507-515, doi : 10.1002/pat.1090
- ⁴³³ K. S. Meenakshi, E. P. Sudhan, S. A. Kumar, M. J. Umopathy, "Development and characterization of novel DOPO based phosphorus tetraglycidyl epoxy nanocomposites for aerospace applications", *Progress in Organic Coatings*, **2011**, 72, 402-409, doi : 10.1016/j.porgcoat.2011.05.013
- ⁴³⁴ G. Durga, D. Singh, P. Kukreja, A. K. Narula, "Synthesis, characterization, curing and thermal studies of phosphorylated epoxy", *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, **2009**, 133-139, ISSN : 0971-4588
- ⁴³⁵ Y.-F. Duann, T.-M. Liu, K.-C. Cheng, W.-F. Su, "Thermal stability of some naphthalene- and phenyl-based epoxy resins", *Polymer Degradation and Stability*, **2004**, 84, 2, 305-310, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2004.01.016
- ⁴³⁶ J. Artner, M. Ciesielski, O. Walter, M. Döring, R. M. Perez, J. K. Sandler, V. Altstädt, B. Schartel, "A Novel DOPO-Based Diamine as Hardener and Flame Retardant for Epoxy Resin Systems", *Macromolecular Materials and Engineering*, **2008**, 293, 503, doi : 10.1002/mame.200700287
- ⁴³⁷ B. Schartel, U. Braun, A. I. Balabanovich, J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, R. M. Perez, J. K. Sandler, V. Altstädt, "Pyrolysis and fire behaviour of epoxy systems containing a novel 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide-(DOPO)-based diamino hardener", *European Polymer Journal*, **2008**, 44, 3, 704-715, doi : 10.1016/j.eurpolymj.2008.01.017
- ⁴³⁸ J. Gan, A. Goodson, Brevet PCT, **2001**, WO 01/42359
- ⁴³⁹ P. Joseph, J. R. Ebdon, "Fire Retardancy of Polymeric Materials", Edition C.A. Wilkie, A. B. Morgan, CRC Press, Taylor & Francis Group, BocaRaton, **2010**, 107-127, ISBN : 9781420083996

- ⁴⁴⁰ S. Siebold, A. Schäfer, W. Lohstroh, O. Walter, M. Döring, "Phosphorus-containing terephthaldialdehyde adducts—Structure determination and their application as flame retardants in epoxy resins", *Journal of Applied Polymer Science*, **2008**, 108, 264-271, doi : 10.1002/app.27550
- ⁴⁴¹ C. S. Wang, M. C. Lee, "Synthesis and modification of a naphthalene-containing trifunctional epoxy resin for electronic applications", *Journal of Applied Polymer Science*, **1998**, 70, 10, 1907-1921, doi : 10.1002/(SICI)1097-4628(19981205)70:10<1907::AID-APP5>3.0.CO;2-Y
- ⁴⁴² T. H. Ho, H. J. Hwang, J. Y. Shieh, M. C. Chung, "Thermal and physical properties of flame-retardant epoxy resins containing 2-(6-oxido-6H-dibenz (c,e) (1,2) oxaphosphorin-6-yl)-1,4-naphthalenediol and cured with dicyanate ester", *Polymer Degradation and Stability*, **2008**, 93, 2077-2083, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2008.09.002
- ⁴⁴³ C. S. Wang, M. C. Lee, "Synthesis and properties of epoxy resins containing 2-(6-oxid-6H-dibenz(c,e)(1,2) oxaphosphorin-6-yl) 1,4-benzenediol (II)", *Polymer*, **2000**, 41, 3631-3638, doi : 10.1016/S0032-3861(99)00541-8
- ⁴⁴⁴ C. S. Wang, J. Y. Shieh, Y. M. Sun, "Synthesis and Properties of Phosphorus Containing PET and PEN (I)", *Journal of Applied Polymer Science*, **1998**, 70, 10, 1959-1964, doi : 10.1002/(SICI)1097-4628(19981205)70:10<1959::AID-APP11>3.0.CO;2-8
- ⁴⁴⁵ C. S. Wang, C. H. Lin, "Synthesis and properties of phosphorus containing polyarylates derived from 2-(6-oxido-6H-dibenz kc,elk1,2l oxaphosphorin-6-yl)-1,4-dihydroxyphenylene", *Polymer*, **1999**, 40, 15, 4387-4398, doi : 10.1016/S0032-3861(98)00680-6
- ⁴⁴⁶ Y. Z. Wang, X. T. Chen, X. D. Tang, "Synthesis, characterization, and thermal properties of phosphorus-containing, wholly aromatic thermotropic copolyesters", *Journal of Applied Polymer Science*, **2002**, 86, 1278-1284, doi : 10.1002/app.11138
- ⁴⁴⁷ D. Serbezeanu, T. Vlad-Bubulac, C. Hamciuc, "Synthesis and characterization of new aromatic-aliphatic poly(ester-imide)s containing phosphorus", *Revue Roumaine de Chimie*, **2010**, 55, 10, 667-672, disponible à : <http://revroum.lew.ro/cat/2010/>
- ⁴⁴⁸ Y.-L. Liu, Y.-C. Chiu, "Novel Approach to the Chemical Modification of Poly(vinyl alcohol): Phosphorylation", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2003**, 41, 8, 1107-1113, doi : 10.1002/pola.10654
- ⁴⁴⁹ C. H. Lin, Y. J. Tsai, Y. S. Shih, H. C. Chang, "Catalyst-free synthesis of phosphinated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) with high-Tg and low-dielectric characteristic", *Polymer Degradation and Stability*, **2014**, 99, 105-110, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2013.11.017
- ⁴⁵⁰ L. Wang, J. Jiang, P. Jiang, J. Yu, "Synthesis, characteristic of a novel flame retardant containing phosphorus, silicon and its application in ethylene vinyl-acetate copolymer (EVM) rubber", *Journal of Polymer Research*, **2010**, 17, 891-902, doi : 10.1007/s10965-009-9381-9
- ⁴⁵¹ A. Dumitrascu, B. A. Howell, "Flame retardant polymeric materials achieved by incorporation of styrene monomers containing both nitrogen and phosphorus", *Polymer Degradation and Stability*, **2012**, 97, 2611-2618, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2012.07.012
- ⁴⁵² S. Ioan, A. Filimon, "Biocompatibility and Antimicrobial Activity of Some Quaternized Polysulfones", *Biochemistry, Genetics and Molecular Biology "A Search for Antibacterial Agents"*, Chapter 13, edited by Varaprasad Bobbarala, **2012**, ISBN 978-953-51-0724-8
- ⁴⁵³ O. Petreus, E. Avram, D. Serbezeanu, "Synthesis and Characterization of Phosphorus-Containing Polysulfone", *Polymer Engineering & Science*, **2010**, 50, 1, 48-56, doi : 10.1002/pen.21508
- ⁴⁵⁴ S. Ioan, L.-I. Buruiana, O. Petreus, E. Avram, I. Stoica, G. Emil Ioanid, "Rheological and Morphological Properties of Phosphorus-Containing Polysulfones", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **2011**, 50, 1, 36-46, doi : 10.1080/03602559.2010.512346
- ⁴⁵⁵ Y.L. Liu, S.H. Tsai, "Synthesis and properties of new organosoluble aromatic polyamides with cyclic bulky groups containing phosphorus", *Polymer* **2002**, 43, 5757-5762, doi : 10.1016/S0032-3861(02)00473-1
- ⁴⁵⁶ C.-H. Lin, T. P. Wei, S. L. Chang, "Phosphorus-functionalized poly(aryl ether ketone)s and their preparation process and use", *Brevet US 20110288244 A1*, **2011**
- ⁴⁵⁷ L. Yan, Y. B. Zheng, X. Liang, Q. Ma, "Copolymerization of 1-oxo-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2,2,2]oct-4-yl methyl acrylate and (10-oxo-10-hydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-yl) methyl acrylate with styrene and their thermal degradation characteristics", *Journal of Applied Polymer Science*, **2010**, 115, 1032-1038, doi : 10.1002/app.31075
- ⁴⁵⁸ B. A. Howell, M. R. Alomari, A. Dumitrascu, R. S. Opperman, "Properties of the Phosphoramidate Derived from Chitosan and 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide", **2012**, Conference: 40th Annual Conference of NATAS, North American Thermal Analysis Society, At Orlando, Florida
- ⁴⁵⁹ G. Krala, A. Ubowska, K. Kowalczyk, "Mechanical and Thermal Analysis of Injection Molded Poly(methyl methacrylate) Modified with 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) Fire Retarder", *Polymer Engineering & Science*, **2014**, 5, 1030-1037, doi : 10.1002/pen.23644
- ⁴⁶⁰ M. Xie, S. Zhang, Y. Ding, F. Wang, P. Liu, H. Tang, Y. Wang, M. Yang, "Synthesis of a heat-resistant DOPO derivative and its application as flame-retardant in engineering plastics", *Journal of Applied Polymer Science*, **2017**, 134, 22, 44892-44903, doi : 10.1002/app.44892
- ⁴⁶¹ W. Zhang, X. Li, L. Li, R. Yang, "Study of the synergistic effect of silicon and phosphorus on the blowing-out effect of epoxy resin composites", *Polymer Degradation and Stability*, **2012**, 97, 6, 1041-1048, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.008

- ⁴⁶² U. Braun, B. Schartel, M. A. Fichera, C. Jäger, "Flame retardancy mechanisms of aluminium, phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6,6", *Polymer Degradation and Stability*, **2007**, 92, 8, 1528-1545, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2007.05.007
- ⁴⁶³ J. R. Ebdon, M. S. Jones, "Polymeric Materials Encyclopaedia", CRC Press: New York, NY, USA, **1995**, 2397-2411
- ⁴⁶⁴ B. Schartel, "Phosphorus-based flame retardancy mechanisms - old hat or a starting point for future development?", *Materials*, **2010**, 3, 10, 4710-4745, doi : 10.3390/ma3104710
- ⁴⁶⁵ N. M. Neisius, M. Lutz, D. Rentsch, P. Hemberger, S. Gaan, "Synthesis of DOPO-based phosphonamidates and their thermal properties", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2014**, 53, 2889-2896, doi : 10.1021/ie403677k
- ⁴⁶⁶ M. Ciesielski, J. Diederichs, M. Döring, A. Schäfer, "Advanced Flame-Retardant Epoxy Resins for Composite Materials", *Fire and Polymers V. Materials and Concepts for Fire Retardancy*, **2009**, 174-190, Wilkie, C.A., Morgan, A.B., Nelson, G.L., Eds.; ACS: Washington, DC, USA
- ⁴⁶⁷ J. W. Lyons, "Mechanisms of Fire Retardation with Phosphorus Compounds: Some speculation", *Journal of Fire & Flammability*, **1970**, 1, 302-311
- ⁴⁶⁸ J. W. Hastie, "Molecular basis of flame inhibition", *Journal of Research of NBS, Section A: Physics and Chemistry*, **1973**, 77A, 733-754, doi : 10.6028/jres.077A.045
- ⁴⁶⁹ S. Jiang, Y. Zhu, Y. Hu, G. Chen, X. Shi, X. Qian, "In situ synthesis of a novel transparent poly (methyl methacrylate) resin with markedly enhanced flame retardancy", *Polymers for Advanced Technologies*, **2016**, 27, 2, 266-272, doi : 10.1002/pat.3631
- ⁴⁷⁰ R. Mineo, T. Eto, Y. Deyama, H. Satou, "Flame retardant and polymer composition using the same", *Brevet*, **2008**, US 2008/0227884 A1
- ⁴⁷¹ G. D. Jones, "Production of Hydroxyalkyl amides of acrylic acids amides", *Brevet US 2593888 A*, **1952**
- ⁴⁷² H.-J. Hwang, S.-W. Hsu, C.-S. Wang, "Low Dielectric Thermoset from Redistributed Poly(phenylene oxide)", *Journal of Macromolecular Science Part A Pure and Applied Chemistry*, **2008**, 45, 1047-1054, doi : 10.1080/10601320802458046
- ⁴⁷³ C. H. Lin, C. K. Hsu, M. W. Wang, S. A. Dai, T. Y. Juang, "Phosphinated phenols from acid-fragmentation of bisphenols and their unsymmetrical diamine derivatives for copolyimides", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2014**, 52, 390-400, doi : 10.1002/pola.27012
- ⁴⁷⁴ Y. L. Liu, "Epoxy resins from novel monomers with a bis-(9,10-dihydro-9-oxa-10-oxide-10-phosphaphenanthrene-10-yl-) substituent", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2002**, 40, 359-368, doi : 10.1002/pola.10125
- ⁴⁷⁵ Y. L. Liu, "Phosphorous-containing epoxy resins from a novel synthesis route", *Journal of Applied Polymer Science*, **2002**, 83, 8, 1697-1701, doi : 10.1002/app.10092
- ⁴⁷⁶ Y. L. Liu, "Flame-retardant epoxy resins from novel phosphorus-containing novolac", *Polymer*, **2001**, 42, 8, 3445-3454, doi : 10.1016/S0032-3861(00)00717-5
- ⁴⁷⁷ L. Qian, Y. Qiu, J. Liu, F. Xin, Y. Chen, "The flame retardant group-synergistic-effect of a phosphaphenanthrene and triazine double-group compound in epoxy resin", *Journal of Applied Polymer Science*, **2014**, 131, 39709-39716, doi : 10.1002/APP.39709
- ⁴⁷⁸ X. Xu, Y. Wu, C. Wang, "Synthesis of DOPO-based spiroorthocarbonate and its application in epoxy resin", *Designed Monomers and Polymers*, **2015**, 18, 7, 690-697, doi : 10.1080/15685551.2015.1070501
- ⁴⁷⁹ C. S. Cho, L. W. Chen, S. C. Fu, T. R. Wu, "Synthesis, characterization, thermal and flame retardant properties of novel aryl phosphinate diglycidyl ether cured with anhydride", *Journal of Polymer Research*, **1998**, 5, 2, 59-65, doi : 10.1007/s10965-006-0041-z
- ⁴⁸⁰ C. S. Wang, C. H. Lin, "Synthesis and properties of phosphorus containing advanced epoxy resins", *Journal of Applied Polymer Science*, **2000**, 75, 3, 429-436, doi : 10.1002/(SICI)1097-4628(20000118)75:3<429::AID-APP13>3.0.CO;2-U
- ⁴⁸¹ X. Wang, Q. Zhang, "Synthesis, characterization, and cure properties of phosphorus-containing epoxy resins for flame retardance", *European Polymer Journal*, **2004**, 40, 2, 385-395, doi : 10.1016/j.eurpolymj.2003.09.023
- ⁴⁸² T. H. Ho, T. S. Leu, Y. M. Sun, J. Y. Shieh, "Thermal degradation kinetics and flame retardancy of phosphorus-containing dicyclopentadiene epoxy resins", *Polymer Degradation and Stability*, **2006**, 91, 10, 2347-2356, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2006.04.002
- ⁴⁸³ G. Lligadas, J. C. Ronda, M. Galià, V. Cádiz, "Synthesis and properties of thermosetting polymers from a phosphorous-containing fatty acid derivative", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2006**, 44, 19, 5630-5644, doi : 10.1002/pola.21691
- ⁴⁸⁴ J. Canadell, A. Mantecón, V. Cádiz, "Phosphorus-containing thermosets obtained by cationic copolymerisation of glycidyl compounds with a spiroorthoester or γ -butyrolactone", *Polymer Degradation and Stability*, **2008**, 93, 59-67, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2007.10.023
- ⁴⁸⁵ W. Guo, W.-T. Leu, S.-H. Hsiao, G.-S. Liou, "Thermal degradation behaviour of aromatic poly(ester-amide) with pendant phosphorus groups investigated by pyrolysis-GC/MS", *Polymer Degradation and Stability*, **2006**, 91, 1, 21-30, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.026
- ⁴⁸⁶ C. H. Lin, T. Y. Hwang, Y. R. Taso, T. L. Lin, "Phosphorus-Containing Epoxy Curing Agents via Imine Linkage", *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2007**, 208, 24, 2628-2641, doi : 10.1002/macp.200700253
- ⁴⁸⁷ M. J. Alcón, M. A. Espinosa, M. Galià, V. Cádiz, "Synthesis, Characterization and Polymerization of a Novel Glycidyl Phosphinate", *Macromolecular Rapid Communications*, **2001**, 22, 15, 1265-1271, doi : 10.1002/1521-3927(20011001)22:15<1265::AID-MARC1265>3.0.CO;2-K

- ⁴⁸⁸ B. Xiong, R. Shen, M. Goto, S.-F. Yin, L.-B. Han, "Highly Selective 1,4- and 1,6-Addition of P(O)-H Compounds to p-Quinones: A Divergent Method for the Synthesis of C- and O-Phosphoryl Hydroquinone Derivatives", *Chemistry - A European Journal*, **2012**, 18, 52, 16902-16910, doi : 10.1002/chem.201202074
- ⁴⁸⁹ K. A. Salmeia, S. Gaan, "An Overview of Some Recent Advances in DOPO-derivatives: Chemistry and Flame Retardant Applications", *Polymer Degradation and Stability*, **2015**, 113, 119-134, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2014.12.014
- ⁴⁹⁰ X. Qian, H. Pan, Y. X. Wei, L. Song, R. K. Yuen, Y. Hu, "Thermal Properties of Novel 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-Oxide-based Organic/Inorganic Hybrid Materials Prepared by Sol-Gel and UV-Curing Processes", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2012**, 51, 85-94, doi : 10.1021/ie2017493
- ⁴⁹¹ C. Zhang, S. M. Liu, J. Q. Zhao, J. Y. Huang, "Synthesis and properties of a modified unsaturated polyester resin with phosphorus-containing pendant groups", *Polymer Bulletin*, **2013**, 70, 4, 1097-1111, doi : 10.1007/s00289-012-0889-5
- ⁴⁹² J. Canadell, A. Mantecón, V. Cádiz, "Synthesis of a novel bis-spiroorthoester containing 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide as a substituent: homopolymerization and copolymerization with diglycidyl ether of bisphenol A", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2007**, 45, 1980-1992, doi : 10.1002/pola.21962
- ⁴⁹³ C. H. Chen, "Flame-retardant hardener for epoxy resins, production method and flame-retardant resin material", *Brevet*, **2012**, US 20120329960 A1
- ⁴⁹⁴ B. Perret, B. Schartel, K. Stöss, M. Ciesielski, J. Diederichs, M. Döring, J. Krämer, V. Altstädt, "Novel DOPO-based flame retardants in high-performance carbon fibre epoxy composites for aviation", *European Polymer Journal*, **2011**, 47, 1081-1089, doi : 10.1016/j.eurpolymj.2011.02.008
- ⁴⁹⁵ P. Liu, M. Liu, C. Gao, F. Wang, Y. Ding, B. Wen, S. Zhang, M. Yang, "Preparation, characterization and properties of a halogen-free phosphorus flame-retarded poly(butylene terephthalate) composite based on a DOPO derivative", *Journal of Applied Polymer Science*, **2013**, 130, 1301-1307, doi : 10.1002/app.39318
- ⁴⁹⁶ J. F. Qiu, M. Q. Zhang, M. Z. Rong, S. P. Wu, J. Karger-Kocsis, "Rigid bio-foam plastics with intrinsic flame retardancy derived from soybean oil", *Journal of Materials Chemistry A*, **2013**, 1, 2533-2542, doi : 10.1039/C2TA01404A
- ⁴⁹⁷ Y. Q. Xiong, X. Y. Zhang, J. Liu, M. M. Li, F. Guo, X. N. Xia, W. J. Xu, "Synthesis of novel phosphorus-containing epoxy hardeners and thermal stability and flame-retardant properties of cured products", *Journal of Applied Polymer Science*, **2012**, 125, 2, 1219-1225, doi : 10.1002/app.34894
- ⁴⁹⁸ D. Kishimoto, Y. Umeki, "High melting point flame retardant crystal and method for manufacturing the same, epoxy resin composition containing the flame retardant, and prepreg and flame retardant laminate using the composition", *Brevet*, **2013**, US 20130053473 A1
- ⁴⁹⁹ P. Mueller, O. Fuhr, M. Doering, "New phosphorus-containing quinone derivatives II: Tri- and tetraphosphorylated quinone derivatives", *Heteroatom Chemistry*, **2013**, 24, 4, 252-262, doi : 10.1002/hc.21089
- ⁵⁰⁰ L. G. Wade, "Organic chemistry", chapitre 18, **1984**, Int. ed. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall
- ⁵⁰¹ C. S. Wu, Y. L. Liu, Y.-S. Chiu, "Synthesis and characterization of new organosoluble polyaspartimides containing phosphorus", *Polymer*, **2002**, 43, 6, 1773-1779, doi : 10.1016/S0032-3861(01)00751-0
- ⁵⁰² C. Xie, B. Zeng, H. Gao, Y. Xu, W. Luo, X. Liu, L. Dai, "Improving thermal and flame-retardant properties of epoxy resins by a novel reactive phosphorus-containing curing agent", *Polymer Engineering & Science*, **2014**, 54, 5, 1192-1200, doi : 10.1002/pen.23642
- ⁵⁰³ X. Wang, Y. Hu, L. Song, W. Xing, H. Lu, "Preparation, flame retardancy, and thermal degradation of epoxy thermosets modified with phosphorous/nitrogen-containing glycidyl derivative", *Polymers for Advanced Technologies*, **2012**, 23, 2, 190-197, doi : 10.1002/pat.1851
- ⁵⁰⁴ J. Y. Shieh, C. S. Wang, "Synthesis of novel flame retardant epoxy hardeners and properties of cured products", *Polymer*, **2001**, 42, 7617-7625, doi : 10.1016/S0032-3861(01)00257-9
- ⁵⁰⁵ W. Hu, J. Zhan, N. Hong, T. R. Hull, A. A. Stec, L. Song, J. Wang, Y. Hu, "Flame retardant polystyrene copolymers: preparation, thermal properties, and fire toxicities", *Polymers for Advanced Technologies*, **2014**, 25 631-637, doi : 10.1002/pat.3261
- ⁵⁰⁶ S. Hu, Y. Hu, L. Song, H. Lu, "Effect of modified organiceinorganic hybrid materials on thermal properties of cotton fabrics", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2011**, 103, 423-427, doi : 10.1007/s10973-010-1093-1
- ⁵⁰⁷ C.H. Lin, H. T. Lin, S. L. Chang, H. J. Hwang, Y. M. Hu, Y. R. Taso, W. C. Su, "Benzoxazines with tolyl, p-hydroxyphenyl or p-carboxyphenyl linkage and the structure-property relationship of resulting thermosets", *Polymer*, **2009**, 50, 10, 2264-2272, doi : 10.1016/j.polymer.2009.02.042
- ⁵⁰⁸ C. S. Wang, C. H. Lin, "Synthesis and properties of phosphorus-containing epoxy resins by novel method", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **1999**, 37, 21, 3903-3909, doi : 10.1002/(SICI)1099-0518(19991101)37:21<3903::AID-POLA4>3.0.CO;2-X
- ⁵⁰⁹ *Brevet*, 1998, Kokai, JP 10-7766
- ⁵¹⁰ Z. Bai, S. Jiang, G. Tang, Y. Hu, L. Song, R. K. Yuen, "Enhanced thermal properties and flame retardancy of unsaturated polyester-based hybrid materials containing phosphorus and silicon", *Polymers for Advanced Technologies*, **2014**, 25, 2, 223-232, doi : 10.1002/pat.3227
- ⁵¹¹ S. Q. Ma, X. Q. Liu, Y. H. Jiang, L. B. Fan, J. X. Feng, J. Zhu, "Synthesis and properties of phosphorus-containing bio-based epoxy resin from itaconic acid", *Science China Chemistry*, **2014**, 57, 3, 379-388, doi : 10.1007/s11426-013-5025-3
- ⁵¹² C. H. Li, C. Y. Wu, C. S. Wang, "Synthesis and Properties of Phosphorus-Containing Advanced Epoxy Resins. II", *Journal of Applied Polymer Science*, **2000**, 78, 1, 228-235, doi : 10.1002/1097-4628(20001003)78:1<228::AID-APP270>3.0.CO;2-Z

- ⁵¹³ J. Sahyoun, V. Bounor-Legaré, L. Ferry, R. Sonnier, F. Da Cruz-Boisson, F. Melis, A. Bonhommé, P. Cassagnau, "Synthesis of a new organophosphorous alkoxysilane precursor and its effect on the thermal and fire behavior of a PA66/PA6 copolymer", *European Polymer Journal*, **2015**, 66, 352-366, doi : 10.1016/j.eurpolymj.2015.02.036
- ⁵¹⁴ C. H. Lin, C. S. Wang, "Synthesis and property of phosphorus-containing bismaleimide by a novel method", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2000**, 38, 2260-2268, doi : 10.1002/(SICI)1099-0518(20000615)38:12<2260::AID-POLA150>3.0.CO;2-R
- ⁵¹⁵ F. R. Atherton, H. T. Openshaw, A. R. Todd, "Studies on phosphorylation. Part II. The reaction of dialkylphosphites with polyhalogen compounds in presence of bases. A new method for the phosphorylation of amines", *Journal of the Chemical Society*, **1945**, 0, 660-663, doi : 10.1039/JR9450000660
- ⁵¹⁶ F. R. Atherton, A. R. Todd, "Studies on phosphorylation. Part III. Further observations on the reaction of phosphites with polyhalogen compounds in presence of bases and its application to the phosphorylation of alcohols", *Journal of the Chemical Society*, **1947**, 0, 674-678, doi : 10.1039/JR9470000674
- ⁵¹⁷ G. Wang, R. Shen, Q. Xu, M. Goto, Y. Zhao, L.-B. Han, "Stereospecific coupling of H-phosphinates and secondary phosphine oxides with amines and alcohols : a general method for the preparation of optically active organophosphorus acid derivatives", *The Journal of Organic Chemistry*, **2010**, 75, 11, 3890-3892, doi : 10.1021/jo100473s
- ⁵¹⁸ P. Jiang, X. Gu, S. Zhang, J. Sun, S. Wu, Q. Zhao, "Syntheses and Characterization of Four Phosphaphenanthrene and Phosphazene-based Flame Retardants", *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **2014**, 189, 1811-1822, doi : 10.1080/10426507.2014.902828
- ⁵¹⁹ B. Xiong, Y. Zhou, C. Zhao, M. Goto, S.-F. Yin, L.-B. Han, "Systematic study for the stereochemistry of the Atherton-Todd reaction", *Tetrahedron*, **2013**, 69, 45, 9373-9380, doi : 10.1016/j.tet.2013.09.001
- ⁵²⁰ S. S. Le Corre, M. Berchel, H. Couthon-Gourvès, J.-P. Haelters, P.-A. Jaffrès, "Atherton-Todd reaction: mechanism, scope and applications", *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, **2014**, 10, 1166-1196, doi : 10.3762/bjoc.10.117
- ⁵²¹ Y. Bykov, S. Wagner, O. Walter, M. Döring, O. Fisher, D. Pospiech, T. Köppl, V. Altstädt, "Synthesis of new dibenzo[c.e][1,2]oxaphosphorine 2-oxide containing diols based on diethanolamine", *Heteroatom Chemistry*, **2012**, 23, 2, 146-153, doi : 10.1002/hc.20763
- ⁵²² R. Hulst, H. Heres, K. Fitzpatrick, N. C. Peper, R. M. Kellogg, "Catalytic enantioselective alkylation of benzaldehyde with diethylzinc using chiral nonracemic (thio)-phosphoramidates", *Tetrahedron: Asymmetry*, **1996**, 7, 2755-2760, doi : 10.1016/0957-4166(96)00355-2
- ⁵²³ G. Iliá, M. Petric, E. Bálint, György Keglevich, "Synthesis of the Mixed Alkyl Esters of Phenylphosphonic Acid by Two Variations of the Atherton-Todd Protocol", *Heteroatom Chemistry*, **2015**, 26, 1, 29-34, doi : 10.1002/hc.21204
- ⁵²⁴ Y. Liu, M. Zou, R. Yang, J. He, W. Zhang, "Synthesis and Characterization of a Novel Metal-Organic Compound: 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-Oxide (DOPO)-Mg", *Chemistry Letters*, **2015**, 44, 6, 737-739, doi : 10.1246/cl.141191
- ⁵²⁵ U. Dittrich, B. Just, M. Doering, M. Ciesielski, "Process for the preparation of 9,10-dihydro-9-oxa-10-organophosphaphenanthrene 10-oxide and derivatives of the same substituted on the phenyl groups", *Brevet*, **2005**, EP 1506968 A1
- ⁵²⁶ J. Artner, M. Ciesielski, M. Ahlmann, O. Walter, M. Döring, R. M. Perez, V. Altstädt, J. K. Sandler, B. Schartel, "A Novel and Effective Synthetic Approach to 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) Derivatives", *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2007**, 182, 2131-2148, doi : 10.1080/10426500701407417
- ⁵²⁷ G. Keglevich, A. Kerényi, B. Mayer, T. Körtvélyesi, K. Ludányi, "Platinum(II) complexes of 2-alkoxy-dibenzo[c.e]-[1,2]oxaphosphorines", *Transition Metal Chemistry*, **2008**, 33, 505-510, doi : 10.1007/s11243-008-9072-0
- ⁵²⁸ A. Z. Worku, M. J. Mullins, "Production of phosphorus-containing compounds useful as fireproofing agents for polymers", *Brevet*, **2012**, WO 2012161926 A2
- ⁵²⁹ A. Koenig, E. Kroke, "Flame retardancy working mechanism of methyl-DOPO and MPPP in flexible polyurethane foam", *Fire and Materials*, **2012**, 36, 1, 1-15, doi : 10.1002/fam.1077
- ⁵³⁰ P. Abranyi-Balogh, G. Keglevich, "Practical Synthesis of 6-Chloro-dibenzo[c.e][1,2]oxaphosphorine", *Synthetic Communications*, **2011**, 41, 10, 1421-1426, doi : 10.1080/00397911.2010.486504
- ⁵³¹ T. Zich, J. Artner, B. Mehofer, M. Döring, M. Ciesielski, G. Zwick, M. Rakotomalala, "Novel derivatives of 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-one", **2011**, *Brevet* WO2011000019
- ⁵³² R. A. Cherkasov, G. A. Kutyrev, A. N. Pudovik, "Organothiophosphorus reagents in organic synthesis", *Tetrahedron*, **1985**, 41, 2567-2624, doi : 10.1016/S0040-4020(01)96363-X
- ⁵³³ T. Zich, J. Artner, B. Mehofer, M. Döring, M. Ciesielski, G. Zwick, M. Rakotomalala, "Neue derivate von 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on", *Brevet*, **2011**, WO 2011/000019A1
- ⁵³⁴ L. Daasch, D. Smith, "Infrared Spectra of Phosphorus Compounds", *Analytical Chemistry*, **1951**, 23, 6, 853-868, doi : 10.1021/ac60054a008
- ⁵³⁵ K. F. Morris, C. S. Johnson, "Diffusion-ordered two-dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy", *Journal of the American Chemical Society*, **1992**, 114, 8, 3139-3141, doi : 10.1021/ja00034a071
- ⁵³⁶ P. T. Callaghan, D. N. Pinder, "Self-diffusion of random-coil polystyrene determined by pulsed field gradient nuclear magnetic resonance: dependence on concentration and molar mass", *Macromolecules*, **1981**, 14, 5, 1334-1340, doi : 10.1021/ma50006a037
- ⁵³⁷ F. D. Blum, T. L. Maver, R. Raghavan, *Polymer Preprints*, **1987**, 113, 340-341, non-consulté

- ⁵³⁸ R. E. Lyon, R. Walters, "A Microscale Combustion Calorimeter", Rapport **2012**, U.S. Department of Transportation, Federal Aviation Administration
- ⁵³⁹ Article "Analyse thermogravimétrique" disponible sur :
https://fr.wikipedia.org/wiki/Analyse_thermogravim%C3%A9trique
- ⁵⁴⁰ L. C. Thomas, R. A. Chittenden, "Characteristic infrared absorption frequencies of organophosphorus compounds-I The phosphoryl (P=O) group", *Spectrochimica Acta*, **1964**, 20, 467-487, doi : 10.1016/0371-1951(64)80043-6
- ⁵⁴¹ X. Wang, Y. Hu, L. Song, W. Xing, H. Lu, P. Lv, G. Jie, "Flame retardancy and thermal degradation mechanism of epoxy resin composites based on a DOPO substituted organophosphorus oligomer", *Polymer*, **2010**, 51, 2435-2445, doi : 10.1016/j.polymer.2010.03.053
- ⁵⁴² X. Wang, Y. Hu, L. Song, W. Xing, H. Lu, "Thermal degradation mechanism of flame retarded epoxy resins with a DOPO-substituted organophosphorus oligomer by TG-FTIR and DP-MS", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2011**, 92, 164-170, doi : 10.1016/j.jaap.2011.05.006
- ⁵⁴³ J. Zhu, Y. Tang, J. Li, S. Zhang, "Analysis of Sucrose Esters with Long Acyl Chain by Coupling of HPLC-ELSD with ESI-MS System", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **2009**, 17, 6, 1032-1037, doi : 10.1016/S1004-9541(08)60313-4
- ⁵⁴⁴ K. Chougrani, B. Boutevin, G. David, G. Boutevin, "New N,N-amino-diphosphonate-containing methacrylic derivatives, their syntheses and radical copolymerizations with MMA", *European Polymer Journal*, **2008**, 44, 1771-1781, doi : 10.1016/j.eurpolymj.2008.03.009
- ⁵⁴⁵ S.-D. Ahn, E.-H. Kim, C.-H. Lee, "Diffusion-Ordered NMR Spectroscopy of Poly([ethylene-co-vinyl acetate]-graft-vinyl chloride) in Solution", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **2005**, 26, 2, 331-335, doi : 10.5012/bkcs.2005.26.2.331
- ⁵⁴⁶ *Polymer handbook 3rd edition*, **1989**, édité par J. Brandrup et E. H. Immergut, New York/Chichester/Brisbane/Toronto/Singapore : John Wiley & Sons, ISBN 0-471-81244-7
- ⁵⁴⁷ *Polymer Handbook 4th edition*, **1999**, édité par J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, New York, ISBN 0-471-16628-6
- ⁵⁴⁸ *Free-Radical Chain Reactions*, **1970**, E. S. Huyser. édité par John Wiley and Sons Ltd., New York/Londres
- ⁵⁴⁹ L. Sauguet, "Synthèse de co- et terpolymères fluorés à base de fluorure de vinylidène et porteurs de fonctions acides sulfoniques pour l'élaboration de membranes pour piles à combustible", thèse, **2005**, Montpellier
- ⁵⁵⁰ B. Fosset, J.-B. Baudin, F. Lahitète, V. Prévost, "Chimie tout-en-un", **2012**, Dunod
- ⁵⁵¹ C. S. Sheppard, V. R. Kamath, "The selection and use of free radical initiators", *Polymer Engineering and Science*, **1979**, 19, 9, 597-606, doi : 10.1002/pen.760190902
- ⁵⁵² G. Odian, "Principles of Polymerization", 4^{ème} édition, **2004**, John Wiley & Sons, doi : 10.1002/047147875X
- ⁵⁵³ V. G. Sinjavsky, A. I. Turbina, "Amino-Styrene Polymers", Brevet 1,051,374, **1966**
- ⁵⁵⁴ "Synthesis and polymerization of nitrogen-containing substituted styrenes", *Zhurnal Obshchei Khimii*, **1955**, 25, 1469-1473, seul le résumé en anglais a été consulté, le nom des auteurs n'a pas été trouvé
- ⁵⁵⁵ S.-J. Chang, F.-C. Chang, "Synthesis and characterization of copolyesters containing the phosphorus linking pendent groups", *Journal of Applied Polymer Science*, **1999**, 72, 109-122, doi : 10.1002/(SICI)1097-4628(19990404)72:1<109::AID-APP12>3.0.CO;2-Q
- ⁵⁵⁶ J. W. Lyons, "The chemistry and uses of fire retardants", **1970**, New York: Wiley Interscience
- ⁵⁵⁷ "Glass Transition Temperature", <http://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Polymer%20Tg.html>, **2015**
- ⁵⁵⁸ J. Bicerano, "Prediction of polymer properties", **2009**, Marcel Dekker Inc, Basel, New York, p 186
- ⁵⁵⁹ E. Ferrero, J. F. Espeso, J. G. de la Campa, J. de Abajo, A. E. Lozano, "Synthesis and Characterization of Aromatic Polyamides Containing Alkylphthalimido Pendent Groups", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2002**, 40, 21, 3711-3724, doi : 10.1002/pola.10449
- ⁵⁶⁰ M. Fernandez-Garcia, M. M. Lopez-Gonzalez, J. M. Barrales-Rienda, E. L. Madruga, C. Arias, "Effect of Copolymer Composition and Conversion on the Glass Transition of Methyl Acrylate-Methyl Methacrylate Copolymers", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **1994**, 32, 1191-1203, doi : 10.1002/polb.1994.090320707
- ⁵⁶¹ N. Grassie, "Recent work on the thermal degradation of acrylate and methacrylate homopolymers and copolymers", *Pure and Applied Chemistry*, **1972**, 30, 1-2, 119-134, doi : 10.1351/pac197230010119
- ⁵⁶² Y. Qiu, L. Qian, Wang Xi, "Flame-retardant effect of a novel phosphaphenanthrene/triazine-trione bi-group compound on an epoxy thermoset and its pyrolysis behavior", *RSC Advances*, **2016**, 6, 56018-56027, doi : 10.1039/c6ra10752d
- ⁵⁶³ R. E. Lyon, R. N. Walters, S. I. Stoliarov, "Screening Flame Retardants for Plastics Using Microscale Combustion Calorimetry", *Polymer Engineering & Science*, **2007**, 47, 10, 1501-1510, doi : 10.1002/pen.20871
- ⁵⁶⁴ R. N. Walters, R. E. Lyon, "Microscale Combustion Calorimeter: Interlaboratory Study of Precision and Bias", U.S. Department of Transportation, Federal Aviation Administration, Final Report, **2012**, William J. Hughes Technical Center Fire Safety Branch
- ⁵⁶⁵ L. Wang, B. Chenlu, Y. Wei, Y. Hu, L. Song, R. Yuen, Z. Gui, "Influence of Iron Hydroxyl Phosphate Particles on the Thermal Stability and Combustible Properties of Polymethyl methacrylate", *Fire Safety Science-Proceedings of the Eleventh International Symposium*, **2014**, 860-873, doi : 10.3801/IAFSS.FSS.11-860
- ⁵⁶⁶ Q. Dong, Y. Ding, B. Wen, F. Wang, H. Dong, S. Zhang, T. Wang, M. Yang, "Improvement of thermal stability of polypropylene using DOPO-immobilized silica nanoparticles", *Colloid and Polymer Science*, **2012**, 290, 1371-1380, doi : 10.1007/s00396-012-2631-0

-
- ⁵⁶⁷ S. Liang, M. Neisius, H. Mispereuve, R. Naescher, S. Gaan, "Flame retardancy and thermal decomposition of flexible polyurethane foams: Structural influence of organophosphorus compounds", *Polymer Degradation and Stability*, **2012**, *97*, **11**, 2428-2440, doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2012.07.019
- ⁵⁶⁸ V. Babrauskas, R. D. Peacock, "Heat release rate: The single most important variable in Fire Hazard", *Fire Safety Journal*, **1992**, *18*, 255-272, doi : 10.1016/0379-7112(92)90019-9
- ⁵⁶⁹ E. D. Weil, "Flame Retardancy of Polymeric Materials", volume 3, 215, **1975**, New York
- ⁵⁷⁰ W. C. Kurylq, A. J. Papa, "Flame Retardancy of Polymeric Materials", vol 1, **1973**, Marcel Dekker, New York
- ⁵⁷¹ I. S. Reshetnikov, M. Y. Yablokova, E. V. Potapova, N. A. Khalturinskij, V. Y. Chernyh, L. N. Mashlyakovskii, "Mechanical stability of intumescent chars", *Journal of Applied Polymer Science*, **1998**, *67*, 1827-1830, doi : 10.1002/(SICI)1097-4628(19980307)67:10<1827::AID-APP16>3.0.CO;2-T
- ⁵⁷² T. Zich, F. J. Freidl, B. Mehofer, M. Döring, M. Ciesielski, B. Burk "Process for producing phosphorus-containing triazines as flame retardants", *Brevet WO 2014032070 A1*, **2014**
- ⁵⁷³ Y. Imanaka, H. Nakamatsu, A. Horike, Y. Saito, K. Iwata, "Melamine group-containing (meth)acrylate" *Brevet US 4266053*, **1981**

Résumé

Conception et synthèse d'une matrice polymère thermoplastique pour l'obtention de matériaux composites recyclables, résistants au feu et utilisables dans l'industrie

Résumé :

De nouvelles matrices thermoplastiques à base de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) pouvant entrer dans la composition de matériaux composites ont été synthétisées et caractérisées du point de vue de leur température de transition vitreuse (par calorimétrie différentielle à balayage) et de leur dégradation thermique (par analyse thermogravimétrique et par microcalorimétrie). La stratégie suivie était d'incorporer dans les chaînes de PMMA des unités de répétition comportant un groupement latéral phosphoré retardateur de flamme via une copolymérisation radicalaire du MMA avec un monomère phosphoré. Un ensemble de monomères phosphorés retardateurs de flamme ont été synthétisés à partir de l'oxyde de 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphénanthrène-10 (DOPO) en faisant varier la nature de la fonction polymérisable (styrénique, acrylique, méthacrylique), la nature de l'atome lié au phosphore (oxygène, carbone, azote) et la longueur du bras espaceur. Nous avons montré qu'en adaptant la structure et la quantité des unités de répétition phosphorées, la température de transition vitreuse du matériau était maintenue proche de celle du PMMA alors que la dégradation thermique des matériaux était déplacée vers de plus hautes températures. Comparativement les mélanges physiques de PMMA et de DOPO avec une même teneur en élément phosphore présentent une température de transition vitreuse significativement plus basse.

Mots clés : Retardateur de flamme, polymérisation radicalaire, DOPO, PMMA, copolymères statistiques

Design and synthesis of a thermoplastic polymer matrix to obtain recyclable composite materials, fire resistant and that could be used in industry

Abstract :

Novel poly(methyl methacrylate) (PMMA) thermoplastic matrices which can be used in the elaboration of composite materials have been synthesized and characterized from the point of view of their glass transition temperature (by differential scanning calorimetry) and their thermal degradation (by thermogravimetric analysis and by pyrolysis combustion flow calorimetry). The strategy followed was to incorporate in the PMMA chains repeat units comprising a flame retardant phosphorous side group via a radical copolymerization of MMA with a phosphorus-containing monomer. A set of phosphorus-containing flame retardant monomers has been synthesized from 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10 oxide (DOPO) by varying the nature of the polymerizable function (styrenic, acrylic, methacrylic), the nature of the atom bound to the phosphorus (oxygen, carbon, nitrogen) and the length of the spacer. We have shown that by adapting the structure and the quantity of the phosphorus repeating units, the glass transition temperature of the material was kept close to that of the PMMA while the thermal degradation of the materials was shifted to higher temperatures. Comparatively, physical blends of PMMA and DOPO with equivalent phosphorus contents exhibited significantly lower glass transition temperatures.

Keywords : flame retardant, radical polymerization, DOPO, PMMA, statistical copolymers