ACADEMIE DE MONTPELLIER

Ecole Nationale Supérieure de Chimide de Montpellier

THESE

Présentée à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

Pour le titre de DOCTEUR

Spécialité: Chimie et physicochimie des matériaux

Ecole Doctorale : Sciences Chimiques (ED 459)

Nouveaux monomères et (co)polymères éthers vinyliques phosphonés

Par

Fadela IFTENE

Présentée le 26 Juin 2012 devant le jury composé de :

M. K. GUEMRA, Professeur, Sidi Bel Abbès

M. F. LEISING, Chercheur associé, Chryso

M. G. DAVID, M. C, ENSCM, Montpellier

M. R. MEGHABAR, Professeur, Université d'Oran

M. B. BOUTEVIN, Professeur, ENSCM, Montpellier

Mme. C. JOLY-DUHAMEL, M. C, ENSCM Montpellier

Rapporteur

Rapporteur

Co-Directeur de thèse

Co-Directeur de thèse

Examinateur

Invité

RESUME:

L'objectif de cette thèse est de synthétiser de nouveaux monomères éthers vinyliques porteurs de groupements phosphonate, dans le but d'étudier leur efficacité comme retardateurs de flamme. Les produits phosphorés s'avèrent de bonnes alternatives aux retardateurs de flamme halogénés, qui présentent des problèmes environnementaux. Dans un premier temps, nous avons réalisé la synthèse des éthers vinyliques phosphonés par transéthérification de l'éthylvinyl éther en présence d'alcools phosphonés. Ensuite, nous avons choisi la copolymérisation radicalaire (A/D) afin de préparer des copolymères à base d'éthers vinyliques phosphonés et de différents accepteurs. Des études cinétiques par Infra-Rouge en temps réel et plusieurs méthodes d'analyses ont été effectuées afin de caractériser ces copolymères. Dans un second temps, nous avons réalisé des cinétiques de photocopolymérisation radicalaire du 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle avec une série de monomères accepteurs, par exemple, les maléimides avec qui ce monomère forme des complexes forts. La photopolymérisation cationique a aussi été réalisée et offre de meilleurs résultats que la photopolymérisation radicalaire. Un bilan de tous les polymères phosphonés a été réalisé dans le but de tester leurs performances en tant que retardateurs de flamme. Les caractérisations thermogravimétriques et microcalorimétriques de ces copolymères ont montré une quantité importante de résidus et des valeurs de chaleur dégagée encourageantes en vue d'une utilisation de ceux-ci en tant que retardateurs de flamme.

MOTS-CLES: Ether vinylique phosphoné, copolymérisation accepteur/donneur, photopolymérisation, ignifugation.

ABSTRACT:

The aim of this work is the synthesis of new vinyl ethers monomers bearing phosphonate groups, in order to study their efficiency as flame retardants. Phosphorus products are known to be a good *alt*ernative to halogenated flame retardants, which are involved in environmental problems. Initially, the synthesis of phosphonated vinyl ethers was performed by trans-etherification of ethylvinyl ether in the presence of phosphonated alcohols. Then, the radical copolymerization (A/D) was used to prepare copolymers based on phosphonated vinyl ether and various electron-accepting monomers. Kinetic studies by real-time Infrared and several methods of analyzes were used to characterize these copolymers. In a second step, the radical photocopolymerization of 2-dimethylvinyloxyethylphosphonate was led with a series of electron-accepting monomers, for instance maleimides which form strong complexes with vinyl ethers. The cationic photopolymerization of these phosphonated vinyl ethers is also possible and affords better results than radical photopolymerization. An assessment of all phosphonated polymers was performed in order to test their performances as flame retardants. Thermogravimetric and microcalorimetric characterizations showed good amount of released residues showing that these copolymers are good candidates as flame retardants.

KEYWORDS: phosphonated vinyl ether, acceptor-donor copolymerization, photopolymerization, flame retardance

Remerciements

Ce travail a été réalisé en co-tutelle de thèse entre l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier et l'Université d'Oran.

Tout d'abord je tiens à remercier le Pr. Bernard Boutevin et le Pr. Jean-Jacques Robin, directeur successifs de l'équipe « Ingénierie et Architectures Macromoléculaires » ainsi que le Pr. Mohamed Belbachir, directeur du Laboratoire de Chimie des Polymères, de m'avoir accueilli au sein des deux équipes.

Je tiens à remercier vivement le Pr. Bernard Boutevin pour ses conseils et pour le temps qui m'a consacré que je sais précieux. Merci pour votre compréhension et votre gentillesse et merci de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

J'adresse également mes remerciements à Dr Ghislain David, mon directeur de thèse, pour les discussions enrichissantes et tout le temps que vous m'avez consacré. Merci pour votre confiance et votre soutien. Aussi, je remercie le Pr. Rachid Meghabar, mon co-directeur de thèse de l'Université d'Oran, qui depuis longtemps m'a initié à la recherche.

J'exprime toute ma gratitude au Pr. Kaddour Guemra de l'Université de Sidi Bel Abbès et au Dr. Frederic Liesing, attaché de recherche chez Chryso pour m'avoir consacré leurs temps comme rapporteurs de thèse.par ailleurs, Je remercie le Dr. Christine Joly-Duhammel pour sa participation au jury. Votre expérience et votre aide sur la photopolymérisation m'ont beaucoup apporté. Merci pour le temps que vous m'avez consacré et pour vos qualités humaines remarcables.

Je tiens à remercier tous ceux avec qui j'ai travaillé en collaboration, en particulier, Pr. José-Marie Lopez-Cuesta, directeur de l'équipe des Matérieux de Grande Diffusion de l'école des mines d'Alès, pour m'avoir permis d'effecuer les tests au feu, ainsi que Hossein Vahabi, Rodolphe Sonnier, Claire Longuet, Belkacem Otazaghine, Je les remercie pour leurs aides, leurs conseils et leurs savoir faire.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé dans ces travaux, en particulier, Abdelkader Manseri, Sofia Benyahia, Gérard Calleja, Claire Negrell-Guirao, Amédee Ratsimihety, Jerôme Vergnant, Vincent Besse, David Virieux. Je tiens à remercier aussi François Ganachaud et Serguei Kostjuks pour leurs aides sur la polymérisation cationique vivante. Un grand merci à Christine

Euzet, son soutien et son amitié m'ont donné du courage pour bien finir cette thèse. Un grand merci également à Bruno Ameduri, Patrick Lacroix-Desmazes, Sylvain Caillol, Remy Auvergne et à tout le personnel administratif qui ont été toujours disponible. Un grand merci également aux Dr.Abdelkader Taib et Dr.Mohamed Hamadouche, chef successif du département de Chimie de l'Université d'Oran pour leurs soutien et leurs aides.

Je ne manquerais pas de remercier vivement tous les doctorants, post-doctorants et amis qui ont rendu la vie au laboratoire et à Montpellier si agréable. Merci à Mirela, Mathilde, Fanny, Flavio, Piero, David. R, Mathieu, Etienne, Benjamin, Esteban, Russel, Tayana, Cédric, Nicolas, Fatou, Emilie, Amélie, Yoguesh, Patrick, Jérôme, fabien, Alejandro, Houria, Irina, Vincent. F, Amelia, Guillaume, Nourredine, Myriam, Etienne. D, David. M, Julien, Jérôme. G, Nelly, Yamina, Laurent, Marco, Kamel, George, Camille, Leila, maxence, Mokhtaria, Gabriel, Araceli, Eric, Carine, Sébastien, Aurélien, Rashda. Sans oublier mes amis de l'université d'Oran, une pensée particulière à Djamila qui a été toujours présente.

Je ne manquerais pas de remercier infiniment tout les membres de ma chère famille, mes parents, mes frères et mes sœurs qui m'ont toujours soutenu, encouragé et cru en moi toute au long de mon cursus.

ABREVIATIONS ET FORMULES CHIMIQUES

CEVE 2-chloroéthylvinyl éther

K₂CO₃ carbonate de potassium

RMN résonance magnétique nucléaire

EVE éthylvinyl éther

AIBN 2,2'-azobis(2-amidinopropane)dichlorohydrate

AD accepteur /donneur

HRR débit calorifique ou heat release rate

HRC capacité de débit calorifique ou heat release capacity
EDX microanalyse par microsonde X disperse en énergie

IRTF infra rouge à transformée de fourier

MEB microscoprie à balayage électronique

ATG analyse thermogravimétrique

AM anhydride maléique
MM N-méthylmaléimide
BM N-butylmaléimide
DBMA dibutylmaléate

DBI dibutylitaconate

AI anhydride itaconique

FAVE-8 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodécylvinyl éther

BVE butylvinyl éther

CES chromatographie d'exclusion stérique

UV ultra violet

THR chaleur totale dégagée ou total heat release

Pd(O₂CCH₃)₂ acétate de palladium

AcOEt acétate d'éthyle

DMSO diméthylsulfoxide

PMMA polyméthacrylate de méthyle

Mn masse molaire en nombre

RF retardateur de flamme

CTC constante de complexe de charge

TAPP tétra amylperoxypivalate

DMF diméthyle formamide

TMS tétraméthyle silane

EHC énergie de combustion des gaz

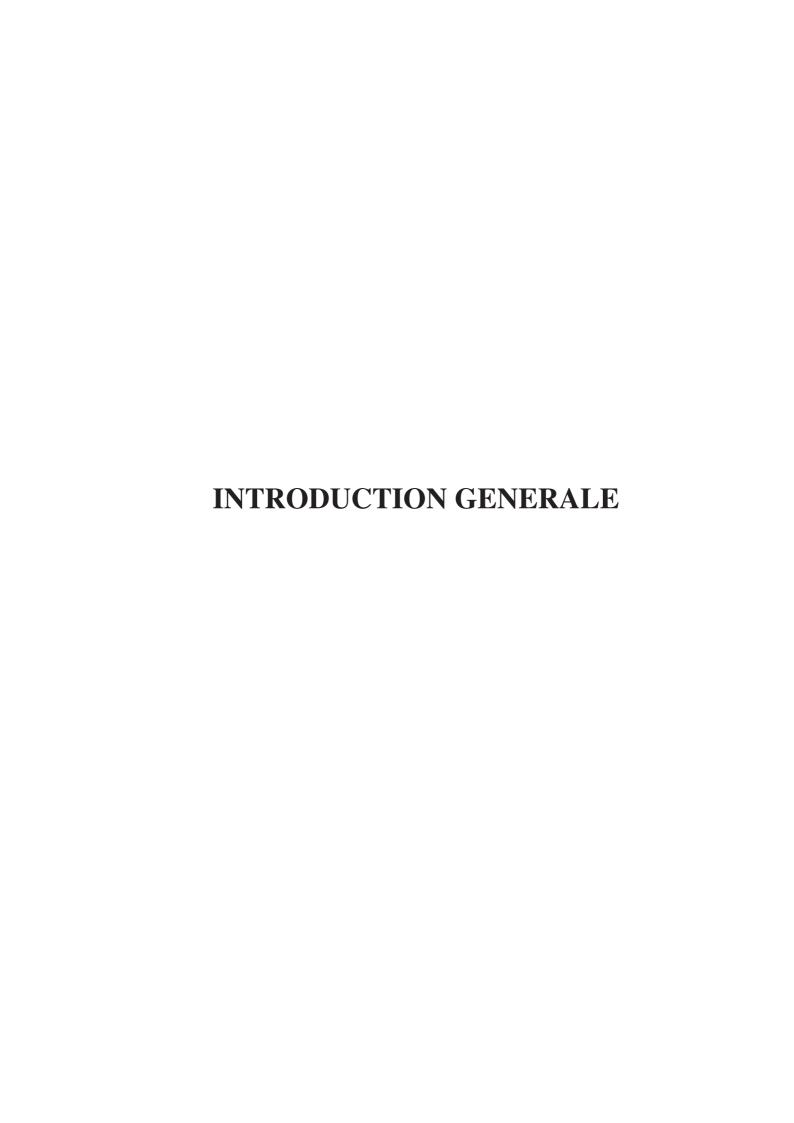
Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	2
CHAPITRE 1	4
BIBLIOGRAPHIRE SUR LES PROGRES RECENTS DANS LA SYNTHES	SE DES
MONOMERES VINYLPHOSPHONATE ET LEURS (CO) POLYMERISATION	4
RESUME	5
1. INTRODUCTION	6
2. PHOSPHONATE BEARING ALLYL MONOMERS	6
2.1. Dialkyl allylphosphonate monomers	6
2.2. Dioxaphosphorinane allyl monomers	8
3. PHOSPHONATE BEARING VINYL MONOMERS	9
3.1. Dialkyl vinyl phosphonate monomers	10
3.2. Dialkyl vinyl ether phosphonate monomers	12
4. PHOSPHONATE BEARING STYRENIC MONOMERS	14
5. PHOSPHONATE BEARING (METH)ACRYLIC MONOMERS	16
5.1. Phosphonate groups linked to the acrylate double bond	18
5.2. Phosphonate groups linked to the ester	20
5.3. Phosphonate groups linked to the amide	22
6. CONCLUSION	24
7. REFERENCES	25
CHAPITRE 2	30
SYNTHESE D'ETHERS VINYLIQUES PORTEURS DE GROUPEMENT PHOSPHONATE	30
1. INTRODUCTION	31
2. SYNTHESE D'ETHERS VINYLIQUES PHOSPHONES PAR REACTION D'ARBUZOV	31
2.1. Bibliographie	31
2.2. Synthèse d'éthers vinyliques phosphonés pas réaction d'Arbuzov	34
3. SYNTHESE D'ETHERS VINYLIQUES PHOSPHONES PAR REACTION DE	
TRANSETHERIFICATION	36
3.1 Bibliographie	36
3.2. Synthèse d'éthers vinyliques phosphonés par réaction de transétherification	41

3.2.1 Synthèse de l'α-hydroxyméthylphosphonate de dialkyle	42
3.2.2 Synthèse de l'α-hydroxyéthylphosphonate de diméthyle(AlC ₂ PMe)	48
3.2.3 Synthèse du 11-hydroxyundécylphosphonate de diméthyle AlC ₁₁ PMe	52
3.2.4 Synthèse du 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle (EVC ₂ PMe)	54
3.2.5 Synthèse du vinyloxyundécylphosphonate de diméthyle (EVC ₁₁ PMe)	59
3.2.6 Synthèse du vinyloxyméthylphosphonate de dialkyle (EVC ₁ PR)	60
4. CONCLUSION	67
5. PARTIE EXPERIMENTALE	69
6. REFERENCES	78
CHAPITRE 3	80
COPOLYMERISATION RADICALAIRE DE TYPE ACCEPTEUR/DONNEUR DES ETHE	RS
VINYLIQUES PHOSPHONES	80
1. INTRODUCTION	81
2. GENERALITES SUR LA COPOLYMERISATION RADICALAIRE ALTERNEE DES ET	THERS
VINYLIQUES	82
3. Copolymérisation radicalaire des éthers vinyliques phosphonés avec l'anhydride	
maléique	88
3.1. Copolymérisation du 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle avec l'anhydri	de maléique
poly (EVC ₂ PMe -alt-AM)	89
3.2. Copolymérisations radicalaires du vinyloxyméthylphosphonate de diéthyle et d	le diméthyle
avec l'anhydride maléique poly(EVC ₁ PEt -alt-AM) et poly(EVC ₁ PMe -alt-AM)	91
3.3. Copolymérisations du butyl vinyl éther et 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodécyl viny	yl éther
(FAVE-8) avec l'anhydride maléique	95
3.4. Analyses CES des copolymères éthers vinyliques avec l'anhydride maléique	98
3.5. Suivis cinétiques par infra rouge transformée de fourrier	99
4. Copolymérisation radicalaire du 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle avec diff	érents
monomères accepteurs	103
4.1. Copolymérisation du 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle avec les maléimides	105
4.1.1. Copolymérisation du 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle avec le	butyl
maléimide poly (EVC ₂ PMe- <i>alt</i> -BM)	106

4.1.2. Copolymérisation du 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle et le mé	ethyl
maléimide poly(EVC ₂ PMe-alt-MM)	107
4.2. Copolymérisation du 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle avec les maléates	109
4.2.1. Copolymérisation du 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle et le dibuty	ylmaléate
poly(EVC ₂ PMe- <i>alt</i> -DBMA)	110
4.2.2. Copolymérisation du 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle et le dibuty	yl
itaconate poly (EVC ₂ PMe- <i>alt</i> -DBI)	111
4.3. Copolymérisation du 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle avec l'anhydride it	aconique
poly(EVC ₂ PMe-alt-AI)	113
5. SUIVI CINETIQUE PAR INFRA ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURRIER	114
6. Analyses CES des copolymères éthers vinyliques avec l'anhydride maléique	115
7. CONCLUSION	116
8. PARTIE EXPERIMENTALE	118
9. REFERENCES	124
CHAPITRE 4	128
PHOTOPOLYMERISATION RADICALAIRE ET CATIONIQUE DES ETHERS VIN	YLIQUES
PHOSPHONES	128
1. INTRODUCTION	129
2. PHOTOPOLYMERISATION DES COUPLES ACCEPTEURS D'ELECTRONS / ETH	HERS
VINYLIQUES	130
2.1. Propagation via le complexe à transfert de charge	130
2.2. Propagation croisée	132
3. PHOTOPOLYMERISATION DE TYPE ACCEPTEUR / ETHER VINYLIQUE	133
4. PHOTOPOLYMÉRISATION CATIONIQUE DES ÉTHERS VINYLIQUES	138
4.1. Introduction	138
4.2. La photolyse directe	140
4.3. Les systèmes indirectes	140
4.4. Les systèmes hydrides	141
5. RESULTATS ET DISCUSSIONS	142

5.1. Photopolymérisation radicalaire des couples accepteurs donneur à partir de 2-	
vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle (EVC ₂ PMe)	142
5.2. Influence du monomère accepteur sur la copolymérisation de l'EVC ₂ PMe	153
5.3. Influence de la nature de l'éther vinylique	155
5.4. Photopolymérisation cationique de l'EVC ₂ PMe	156
6. CONCLUSION	159
7. MATERIELS ET METHODES	160
8. REFERENCES	163
CHAPITRE 5	166
APPLICATIONS DES COPOLYMERES ETHER VINYLIQUES PHOSPHONES SYNTHETIS	SES EN
IGNIFUGATION	166
1. INTRODUCTION	168
2. RESULTATS ET DISCUSSIONS	170
2.1. Analyses thermogravimétriques	170
2.1.1.Etude ATG et DTG des différents copolymères éthers vinyliques phosphon	és et
anhydride maléique	170
2.1.2. ATG du poly(EVC ₂ PMe- <i>alt</i> -AM) et du poly(EVC ₂ PMe- <i>alt</i> -AI)	172
2.1.3. Analyses thermogravimétriques des copolymères à base de l'anhydride ma	léique
et de différents éthers vinyliques	175
2.2. Couplage spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier et ATG	177
2.2.1. Etude ATG- IRTF du poly(EVC ₂ PMe- <i>alt</i> -AM)	177
2.2.2. Analyse ATG-IRTF de poly(EVC ₂ PMe- <i>alt</i> -BM)	179
2.3. Microscopique électronique à balayage MEB couplée à l'analyse chimique EDX	181
2.4. Microcalorimétrie	183
3. CONCLUSION	192
4. TECHNIQUES D'ANALYSES UTILISEES ET CONDITIONS OPERATOIRES	193
5. REFERENCES	199
CONCLUSION GENERALE	201
ANNEXE	204



INTRODUCTION GENERALE

Les éthers vinyliques font partie de la grande famille des monomères vinyliques, qui sont préparés industriellement par l'addition d'acétylène à l'alcool approprié. Les propriétés physiques de ces monomères sont déterminées par la nature du groupement alkyle ou aryle, et leur polymérisation est connue dès $1878^{[1]}$, depuis plusieurs polymères ont été produits et commercialisés.

Par ailleurs, l'incorporation de groupements phosphorés au sein d'une matrice polymère représente un enjeu important tant d'un point de vue fondamental qu'appliqué. En effet, les propriétés de complexation des groupements phosphorés, couplées à celles d'adhésion (essentiellement aux surfaces métalliques) offrent des applications potentielles très variées. Les applications les plus communes des polymères phosphorés sont essentiellement en tant que résine dentaire, résine échangeuse d'ions ou encore comme agent d'ignifugation^[2-7]. En effet, les groupements phosphonates peuvent être utilisés comme retardateurs de flamme(RF), ils réagissent lors de la combustion en phase gazeuse et en phase condensée^[8] afin de diminuer ou d'arrêter la propagation du feu. L'intérêt pour ces groupements s'accentue depuis les directives européennes des années 2000 interdisant l'utilisation de certains RF à base de chlore ou de brome à cause des produits halogénés qui peuvent nuir à la couche d'ozone lors de la combustion. Parmi les RF phosphonates commerciaux^[9] utilisés actuellement en industrie, nous citons l'Ukanol (Schill & Seilacher), Trevira ou Avora, généralement forme additive comme l'oligomère sulfonylbisphenolphénylphosphonate commercialisé sous le nom de Heim par Toyobo ou l'antiblaze par Mobil-Exxon.

Nous souhaitons dans cette thèse mettre au point de nouveaux polymères à base d'éthers vinyliques phosphonés en vue de tester leur efficacité comme retardateurs de flamme.

Dans le chapitre I, nous détaillons une étude bibliographique sur les monomères vinyliques phosphonés et leurs (co) polymérisations au cours de ces dernières années. Le chapitre 2 présente la synthèse de nouveaux monomères éthers vinyliques phosphonés, après une bibliographie détaillée sur les méthodes de synthèse.

Le chapitre 3 expose la synthèse des copolymères de type accepteur- donneur (A/D) à base des éthers vinyliques phosphonés comme monomère donneur et plusieurs monomères accepteurs. Cette méthode de polymérisation est une *alt*ernative à leurs incapacités à

homopolymériser par voie radicalaire. Il sera mis l'accent sur une étude cinétique de ces copolymérisations radicalaires par infra-rouge en temps réel.

Pour des raisons environnementales et pour s'affranchir du solvant, nous avons étudié dans le chapitre 4 les cinétiques de la photocopolymérisation radicalaire et photopolymérisation cationique des éthers vinyliques phosphonés sans et avec photoamorceur.

Le 5^{ème} chapitre est consacré aux tests en ignifugation des copolymères éthers vinyliques phosphonés synthétisés ainsi que de quelques polymères porteurs de d'autres fonctions tel que le fluore, en utilisant la thermogravimétrie, la microcalorimétrie, l'ATG couplé à l'Infra-Rouge Transformé de Fourrier et MEB-EDX afin d'étudier leur comportement au feu.

Références

- 1. Wislicenus, J. Ann. Chem, **1878**. 192, 106.
- 2. Ebdon, J.R.; et al. Polym. Deg. Stab. **2000**. 69 (3), 267-277.
- 3. Horrocks, A.R. and S. Zhang. Polymer. **2001**. 42 (19), 8025-8033.
- 4. Negrell-Guirao, C.; Boutevin, B. Macromolecules. **2009**. 42 (7), 2446-2454.
- 5. Negrell-Guirao, C.; et al. Polym.Chem. **2011**. 2, 236-243.
- 6. Quittmann, U.; et al. Macromol. Chem. Phys. **2001**. 202 (5), 628-635.
- 7. Zhang, Y.; Tebby, J.C.; Wheeler, J.W. Eur. Polym. J. **1998**. 35 (2), 209-214.
- 8. Vahabi, H.; *et al.* European Polymer Journal. **2012**. 48 (3), 604-612.
- 9. Levchik, S.V.; Weil, E.D. Flame Retardants for plastics and textiles. **2009**. Munich: Hanser.

CHAPITRE 1 BIBLIOGRAPHIE SUR LES PROGRES RECENTS DANS LA SYNTHESE DES MONOMERES VINYL PHOSPHONATE ET LEURS (CO) POLYMERISATION

Chapitre 1

Résumé:

Plusieurs méthodes de synthèse des monomères vinyl phosphonate et leur (co) polymérisation radicalaire ont été citées dans ce premier chapitre. Nous avons aussi mis l'accent sur différentes méthodes d'introduction du groupement phosphonate des monomères allyliques, vinyliques, styréniques et méthacryliques (mono, bisphosphoné). En effet, le groupement phosphonate influence la réactivité de ces monomères selon sa position dans la structure. La polymérisation radicalaire des vinyl phosphonates est dominée par les réactions de transfert alors que le taux de propagation du para-vinyl benzyl phosphonate est renforcé par le groupement phosphonate. On peut enfin noter que la littérature est relativement abondante lorsqu'il s'agit de la synthèse et polymérisation des styréniques ou méthacryliques phosphonés. En revanche il y a assez peu d'articles sur les monomères de type éther vinylique porteur de groupement phosphoné. Pourtant les éthers vinyliques semblent être des candidats potentiels très intéressants du fait de leur aptitude à copolymériser par voie radicalaire notamment. Dans le chapitre suivant nous allons nous focaliser sur la synthèse de tels composés.

Ce chapitre est publié dans la revue Polymer Chemistry (2012, 3, 265-274) : «Recent progress on phosphonate vinyl monomers and polymers therefore obtained by radical (co)polymerization ».

1. INTRODUCTION

The specific features of functional synthetic polymers are provided by the presence of chemical functional groups dissimilar to those of the main chains. The functionality may be introduced as side groups, chain-ends, in-chain, block or graft structures. Materials with special structures or architectures such as hyperbranched polymers or dendrimers are also of great interest. Functional polymers can be obtained following chemical modification of the already defined polymers or by direct polymerization of the functionalized monomers. Phosphorus containing polymers functionalized either at the main chain (e.g. polyphosphazene, polyphosphoesters) or at the side chain, found applications in many fields. Dental adhesives, ion-exchange resins, and flame retardants are just some of the more common applications^[1-4]. Compounds containing phosphorus are also excellent promotors with respect to adhesion, and thus anti-corrosion. Only few phosphorus-containing monomers are so far commercially available, and most of them are phosphate-type monomers^[5,6]. Among phosphorus-containing monomers, vinyl phosphonic acid (VPA) and its corresponding polymers, produced in high yield, is the only phosphonate-type representative monomer that is commercially available. The synthesis of VPA as well as its radical (co)polymerization were extensively studied^[7,8] and recently reviewed by Macarie et al. ^[9] Phosphonate-type monomers are widely recognized as hydrolytically more stable than their phosphate-type homologues^[10] according to their C-P bond as compared to C-O-P bond of phosphate monomers. Hence, their better hydrolytic stability will allow to the resulting polymer coating to improve some targeted properties such as resistance to corrosion.

This paper aims at reviewing the syntheses and radical (co)polymerizations of phosphonate-containing vinyl monomers, ranging from allyl-type to (meth)acrylic-type monomers.

2. PHOSPHONATE BEARING ALLYL MONOMERS

2.1. Dialkyl allylphosphonate monomers

Phosphonate-bearing allyl monomers were first prepared in the early nineties and were mainly used as flame retardant additives to improve the fire behavior of cotton fibers^[11]. These allyl

monomers are readily obtained by nucleophilic substitution of alkyl halides either by reaction with trialkyl phosphate (Figure 1A), i.e. Arbusov method^[12-14], or by reaction with dialkylsodiumphosphonate, i.e. Michaelis-Becker method (Figure 1B) ^[15]. The reaction of allyl halide with PCl₃, in the presence of AlCl₃ as lewis acid, affords the corresponding allyl phosphonic acid dichloride (Figure 1C), which may be esterified to get to the desired phosphonate-bearing allyl monomer^[16].

Figure 1 : Reaction-pathways for the synthesis of phosphonate bearing allyl monomers

More recently, Negrell-Guirao *et al.* ^[17] have performed the synthesis of phosphonate-bearing allyloxy monomer by reaction of allyl bromide with a primary alcohol bearing a phosphonate group ¹⁸ (Figure 2).

Figure 2: Synthesis of dimethyl-1-allyloxymethylphosphonate

It is widely recognized that conventional radical homopolymerization of allyl monomers usually leads to low molecular weights oligomers (DP_n less than 50 units); this behavior is generally ascribed to chain transfer process occurring onto the methylene group of allyl monomers, then limiting the propagation reaction. Different strategies were thus developed to perform the radical addition of dialkylphosphonate allyl monomers. Hence the thiol-ene reaction, i.e. radical addition of mercaptans onto allyl group, was widely employed with

dialkylphosphonate allyl monomers. For instance, Boutevin *et al.* ^[19] performed the thiol-ene reaction of perfluoroalkyl-2-ethanethiol with dialkylphosphonate allyl, useful as surfactants and complexing agents (Figure 3).

$$Rf \longrightarrow SH + \longrightarrow O \longrightarrow P \longrightarrow O \longrightarrow Benzophenone Rf \longrightarrow S-(CH_2)_3-O \longrightarrow O \longrightarrow O$$

Figure 3: Thiol-ene reaction onto dialkylphosphonate allyl monomer

The radical homopolymerization of dialkylphosphonate allyl monomers in the presence of chain transfer agents (CTAs) always results in low molecular weights oligomers, and often to the monoaddition despite a low amount of CTA^[19,20]. In order to be efficiently polymerized, dialkylphosphonate allyl monomers have to be involved in radical copolymerizations in the presence of electron-accepting monomers. Negrell-Guirao *et al.* ^[17] obtained low molecular weights copolymers (about 7 000 g/mol) by radical copolymerization of diethyl-1-allyl phosphonate with maleic anhydride, which were further used as highly efficient flame retardants for textiles.

2.2. Dioxaphosphorinane allyl monomers

Dioxaphosphorinane allyl monomers are a particular case of dialkyl phosphonate allyl monomers as they show a cyclic structure, which may modify their reactivity in radical (co)polymerization. These cyclic allyl phosphonated monomers were synthesized by transesterification reaction between a glycol bearing a double bond and a hydrogenophosphonate (Figure 4). To obtain the corresponding dioxaphosphorinane with R = butyl or benzyl, an effective way uses cesium carbonate and tetrabutylammonium iodide²¹ to promote the phosphonate anion generated in situ from dialkyl hydrogenophosphonate followed by its alkylation with a alkyl halide^[22,23].

(A)
$$Et-O$$
 O R $R = H$; Et

Figure 4: Syntheses of dioxaphosphorinanes bearing P-alkyl or P-aryl groups

When R is alkyl or phenyl group, dioxaphosphorinane allyl monomers radical polymerization leads to adducts, especially in the presence of chain transfer agents. These oligomers showed high content of residue from thermal gravimetric analysis, and were thus employed as flame retardant additives acting efficiently especially in the condensed phase^[22]. However, when R = H, high degrees of polymerization could be achieved, unlike non-cyclic dialkyl phosphonate allyl monomers. This peculiar behavior was ascribed to the presence of both linear and hyperbranched species, characterized by bimodal distributions, according to SEC analyses^[23]. Indeed, such monomer also acts as a CTA since the P-H bond is active towards allyl bonds, thus leading to hyperbranched species. The same authors also mentioned that the use of high molar content of CTA, such as dimethyl hydrogenophosphonate, may limit this hyperbranching phenomenon but also leads to a decrease of Mw values.

3. PHOSPHONATE BEARING VINYL MONOMERS

Unlike phosphonate bearing allyl monomers, phosphonate bearing vinyl monomers show the phosphonate group directly bonded to the double bond, which may enhance its reactivity in radical polymerization, according to the electron-accepting character of the phosphonate group. In this paper, we focus on the synthesis and radical (co)polymerization of both dialkyl vinyl phosphonate and dialkyl vinyl ether phosphonate monomers.

3.1. Dialkyl vinyl phosphonate monomers

Several synthetic pathways allow obtaining dialkyl vinyl phosphonate monomers; Figure 5 shows some of those synthetic pathways. Among them, the Arbusov reaction (Figure 5A) is commonly used with vinyl chloride, in the presence of either platinum or nickel catalysts^[24]. Interestingly, vinyl chloride (VC) can also react with dialkyl phosphate (Figure 5C) to generate dialkyl vinyl phosphonate monomer through a radical reaction. Nevertheless, dialkyl phosphite, acting as CTA, must be used in excess to avoid polymerization of VC. Radical addition of dialkyl phosphite onto acetylene was also attempted but some addition of two dialkyl phosphate units were observed, leading to bisphosphonate compounds in some extent.

Figure 5: Synthetic pathways for dialkyl vinyl phosphonate monomers

Another strategy concerns the esterification reaction of acid chloride vinyl phosphonic monomer (Figure 5B) in the presence of hydroxyl compounds, catalyzed by primary amines. This reaction usually proceeds quantitatively but requires the prior synthesis of dichloro vinylphosphonic acid monomer. *Alt*ernative methods were also developed to obtain the dialkyl vinyl phosphonate monomers, but are based on multiple-step reactions.

With the exception of vinylphosphonic acid showing a peculiar behavior in radical polymerization [7,8,25-28], relatively few investigations into homopolymerization of dialkyl vinyl phosphonate monomers have been reported. The few reports show the failure of vinyl phosphonate monomers to homopolymerize, which usually results in oligomers of low molecular weight. This behavior was ascribed to chain transfer onto either polymers or monomers. Indeed, recently Bingöl *et al.* [29] have demonstrated, especially by means of electrospray ionization-mass spectroscopy (ESI-MS), that polymerization of vinyl

phosphonate is mainly dominated by transfer reaction; the predominant transfer occurs by intramolecular hydrogen transfer of phosphonate ester groups, which in consequence creates a P-O-C bond in the main chain (Figure 6). As mentioned in the introduction, P-O-C bonds are more thermally labile, as compared to phosphonate, and thus lead to chain scission reaction.

Figure 6 : Chain scission reaction of poly(disopropyl vinyl phosphonate)

Finally, thiol-ene reaction was used onto vinyl phosphonate monomers by using CTAs^[26,30], carrying hydrophobic chains, in order to improve the hydrophobic properties of metallic surfaces (Figure 7). The phosphonic acid groups are used to promote adhesion of hydrophobic chains onto metallic surfaces.

Figure 7: Thiol-ene reaction onto dimethyl vinyl phosphonate

Copolymers of vinyl phosphonate monomers were deeply studied and find application in the electrical, transportation, and construction industries thanks to their flame-retardant properties. For instance, radical copolymerization of diethyl vinyl phosphonate (DEVP) with styrene carried out at 100 °C resulted in copolymers of high molecular weight values^[31]; the incorporation of diethyl vinyl phosphonate units lowered the T_g value of polystyrene due to the steric hindrance of phosphonate group. Noteworthy, when DEVP was copolymerized with styrene or acrylonitrile in emulsion, copolymers showed Mw values up to 100 000 g/mol. In radical copolymerization, vinyl phosphonate monomers are supposed to lead to *alternated* structures with electron-donating monomers, according to the electron-accepting character of the phosphonate group. However, some authors have noticed that the polarizing effect of P=O was much lower than that of C=O, i.e. as for acrylate monomers, which indicates that radical are poorly stabilized.

3.2. Dialkyl vinyl ether phosphonate monomers

Vinyl ether monomers are good candidates in order to reach high molecular weights polymers either by cationic homopolymerization^[32] or by radical copolymerization^[33,34] (when associated to an electron-accepting monomer). Consequently, the synthesis of dialkyl vinylether phosphonate monomers is very chalenging. The first attempts were made through the Arbusov reaction (Figure 8) by reaction of chloro ethyl vinylether with triethylphosphite^[35]. Diethyl vinyloxy phosphonate was obtained in good yield; however ethyl diethylphosphonate is always obtained in non-negligeable amounts, despite drastic reaction conditions.

$$O \cap CI + P(OEt)_3 \xrightarrow{bulk} O \cap P(O)(OEt)_2 + Et-P(O)(OEt)_2$$
 $50\% \quad 50\%$

Figure 8: Synthesis of diethyl 2-vinyloxyethylphosphonate via Arbusov reaction

In order to improve the synthesis of dialkyl vinyl ether phosphonate, transetherification was used between hydroxyl compound and vinyl ether. In this case, the phosphonate group is brought by the hydroxyl compound. Transetherification efficiently occurs when catalyzed by mercury or palladium salts^[36-38]. Furthermore, acetals may be also formed, depending on both

the efficiency and the stability of the catalyst. The rather complex mecanism of transetherification, catalyzed by palladium salts, was recently discussed by Muzart^[39] and is given in Figure 9.

Figure 9: Mecanism of transetherification catalyzed by palladium salt

This technique was thus applied by Iftene *et al.*^[40] for the synthesis of dimethyl 2-vinyloxyethylphosphonate (Figure 10). These authors used 1,10 phenanthroline to avoid the formation of acetals and the phosphonate bearing vinyl ether was obtained with high yield.

Figure 10 : Synthesis of dimethyl 2-vinyloxyethylphosphonate by transetherification reaction catalyzed by palladium salt

Vinyl ether monomers are recognized as "good" electron-donating monomers and, thus, when associated to electron-accepting monomers such as maleimide, their radical copolymerization generally lead to alternated monomers^[41-43]. To the author's knowledge, there are only few investigations about the radical (co)polymerizations of dialkyl vinyl ether phosphonate monomers. Nevertheless, Kohli and Blanchard^[35,44] provided an interesting study regarding the radical copolymerization of N-phenylmaleimide with diisopropyl-2-vinyloxy-ethylphosphonate, as indicated in Figure 11.

Figure 11 : Synthetic route for poly(N-phenylmaleimide-co-2-vinyloxy-ethylphosphonate)

According to the 1:1 stochiometry between maleimide and vinyl ether, the polymers returned in AD (acceptor-donor) alternated copolymers. These new copolymers allowed designing and growing robust layered polymer assemblies, as depicted in figure 12^[44,45]. In this study, the authors performed the interlayer connections with help of zirconium bischloride solution, thus allowing for growth of multiple polymer layers. The authors claim that these novel materials will help in the design of chemically selective surfaces with controlled porosity.

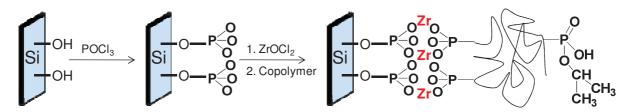


Figure 12 : Schematic representation of layered growth of poly(NPM-VEP)

4. PHOSPHONATE BEARING STYRENIC MONOMERS

The literature is more abundant concerning the syntheses and radical (co)polymerizations of phosphonate bearing styrenic monomers. This can be probably ascribed to the fact that the

phosphonate group can be introduced at different positions: either in para-position of the benzyl or in α - or β -positions onto the double bond. However, in this article we will only focus on synthesis and polymerization of p-vinylbenzyl phosphonate monomers. Indeed, if both α -and β -phenyl vinyl phosphonate monomers represent an important class of styrenic monomers, no investigation was reported either from their synthesis or their polymerizations since the seventies. Thus, they will not be treated in the following part.

The literature mentions the difficulty of introducing the phosphonate group directly attached to the phenyl group in para-position. This reaction may proceed by phosphonation of i.e. bromostyrene, but requires the use of palladium catalysts and generally very low yields are reached^[46,47]. Efficient phosphonation onto halogen atom is in fact obtained when alkyl spacers are put in between the phenyl group and halogen atom. Thus dimethylvinylbenzyl phosphonate was produced in high yield from vinylbenzyl chloride (VBC) (Figure 13). The Arbusov reaction can be easily applied onto VBC, but the Michaelis-Becker reaction, based on NaP(O)(OMe)₂ affords better yields since the reaction is carried out at low temperature, which avoids partial polymerization of VBC^[48,49].

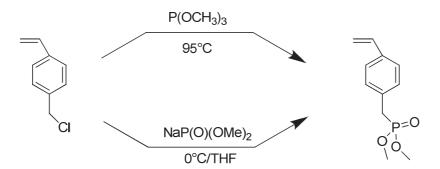


Figure 13: Synthesis of dimethylvinylbenzyl phosphonate

Cabasso *et al.* ^[50] performed the radical homopolymerization of diethylbenzyl phosphonate (DEVP) in the presence of chain transfer agents in order to control both the chain length and the chain-end functionality. p-vinylbenzyl phosphonate monomers are actually used in radical copolymerization as comonomer, bringing the specific properties of the phosphonate groups. For instance, Ebdon *et al.* ^[51] provided DEVP-acrylonitrile copolymers as effective flame-retardant compounds. In this case, the phosphonate moieties will act as nucleophilic non-volatile phosphorus-containing residue, and will be able to promote cross-linking. Indeed, poly(acrylonitrile) cyclizes at high temperature and thus becomes more thermally stable; this intra-cyclization is enhanced by the presence of phosphonic species (Figure 14).

Figure 14 : Thermal cyclization of PAN improved in the presence of phosphonate moieties from DEVP-acrylonitrile copolymers

More recently, p-benzyl alkyl phosphonate monomers were involved in radical copolymerization with N-heterocycle monomers, such as 1-vinylimidazole (Figure 15) to afford new proton-conducting polyelectrolyte membranes^[52-54]. This approach was based on both donor and proton acceptor concept. Initially, Yang *et al.* [52] demonstrated that the free radical copolymerization is non-ideal, according to the reactivity ratios $r_1 = 0.1$ and $r_2 = 3.1$ (1 and 2 refer to 1-vinylimidazole and diisopropyl-p-vinylbenzyl phosphonate, respectively).

$$+ \qquad \qquad \underbrace{AIBN/70^{\circ}C} \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH - CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad \qquad \underbrace{+ CH_{2} \cdot CH}_{N} \qquad$$

Figure 15: Radical copolymerization of vinylimidazole and DEVP

5. PHOSPHONATE BEARING (METH)ACRYLIC MONOMERS

Among all phosphonate bearing monomers, they are far more studied due to their high reactivity in radical polymerization, thanks to the activation of the (meth)acrylic double bond by polar substituent. Further, in the literature we can find different types of phosphonate bearing (meth)acrylic monomers; these monomers can be classified according either to the double bond (acrylic, acrylonitrile, acrylamide,...) or to the phosphonate linkage (linked the

Chapitre 1

double bond, to the ester group,...). Table 1 gathers a non-exhaustive list of the phosphonate bearing (meth)acrylic monomers from the literature. In this article we will review both the synthesis and radical polymerization of (meth)acrylates and (meth)acrylamides. Indeed, to the author's knowledge, no recent development was done from phosphonate-containing-acrylonitrile monomers, i.e. α -(dialkylphosphonate) acrylonitrile and β -(dialkylphosphonate) acrylonitrile.

Table 1 : Phosphonate bearing (meth)acrylic monomers

phosphonate bearing (meth)acrylic monomers	Name	Ref.
O OR' P OR' OR' OR	α-(dialkylphosphonate) acrylate	[55,56]
OR' POR' OR' OR	β-(dialkylphosphonate) acrylate	[57-61]
P O OR"	Dialkylphosphonate (meth)acrylate	[19,62-69]
H O OR"	N-(dialkylphosphonate) (meth)acrylamide	[70-72]

5.1. Phosphonate groups linked to the acrylate double bond

Only few recent publications^[56,70] refer to the free radical polymerization of α -(dialkylphosphonate) acrylate monomers. Indeed the synthesis of these monomers is usually performed by Arbusov reaction onto α -bromoacrylate at high temperature, thus leading to partiel polymerization of α -bromoacrylate. Concerning β -(dialkylphosphonate) acrylate monomers, an important contribution has been made by the team of Avci^[58-61]. They first developed a series of β -(dialkylphosphonate) acrylate monomers, mainly by chemical modification of β -halato acrylate using different synthetic procedure, as depicted in Figure 16.

Figure 16 : Synthesis of β -(dialkylphosphonate) acrylate

The authors also indicated that homopolymerization of β -(dialkylphosphonate) acrylate monomers was very slow but proceeded in good yields. The reduction of the rate of polymerization was explained by occurrence of chain transfer processes, which therefore decreases the molecular weight values. This is true since the rate of reinitiation of a generated radical (due to chain transfer) is lower than that of the original propagating radical. Furthermore, by using a computational procedure, Salman *et al.* ^[60] evaluated both the propagation rate k_p and chain transfer k_{tr} constants for β -(diethylphosphonate) acrylate at $3.61.10^3$ and $2.22.10^1$ M⁻¹s⁻¹, respectively. These values confirm that chain transfer, occurring by α -hydrogen abstraction from the double bond, takes part to the polymerization mechanism. Interestingly, the same authors also demonstrated that k_{tr} value can be lowered by using the

phosphonic acid form of β -(diethylphosphonate) acrylate. Indeed, in this case, intermolecular hydrogen bonding occurs during polymerization, which enhances the rate of polymerization by bringing the double bonds close to each other.

5.2. Phosphonate groups linked to the ester

Among all phosphonate bearing monomers, dialkylphosphonate (meth)acrylate monomers are the most studied ones and the literature^[19,62-69] affords a wide range of synthetic procedures, thus allowing to control both the spacer length and the phosphonate group linkage. Since the aim of this reviewing paper is more about giving the recent trends on the synthesis and free radical (co)polymerization of phosphonate bearing monomers, we do not provide an exhaustive list of the synthetic procedures. We can also remark that all the synthetic procedures are based on similar approaches to those developed above, i.e. Arbuzov reaction, Kabachnik-Fields reaction, The recent approach proposed by El Asri^[18] *et al.* has to be nevertheless mentioned. We developed the synthesis of dimethyl(methacryloxy)-methyl phosphonate via a two-steps reaction, as suggested in Figure 17, with consideration of using nonhazardous and low cost reagents at low temperature. This concern led to the reaction being performed in heterogeneous medium at room temperature with commercially available products: dimethyl hydrogenophosphonate, paraformaldehyde, and anhydrous potassium carbonate.

Figure 17: Two-step synthesis of dimethyl(methacryloyloxy)methyl phosphonate

Some insight on the behavior of dimethyl(methacryloyloxy)methyl phosphonate during its radical homopolymerization were brought by evaluating the k_p^2/k_t value at 80°C of about $4.5.10^{-3}$ Lmol⁻¹s⁻¹, which is one order of magnitude lower than that of MMA. Further, radical copolymerizations of dimethyl(methacryloyloxy)methyl phosphonate (MAPC₁) with MMA

were performed and the reactivity coefficients r_1 (1= MAPC₁) and r_2 (2 = MMA) were calculated at about 0.97 and 1.02, respectively. These values show that the two copolymerizations proceed as quasi-ideal, that is statistical copolymers are obtained. These systems were then used as anti-corrosive coatings for metallic substrates.

In addition, Chougrani et al. [73,74] have performed the synthesis of two series of new bisphosphonate methacrylate monomers. In the first series, the methacrylate monomers have a nitrogen-containing bisphosphonate group. These monomers can be obtained by a two-steps reaction (figure 21). The first step leads to the synthesis of hydroxyl-amino bisphosphonate compound by reaction between primary amine containing hydroxyl group and hydrogenophosphonate compound^[75-77]. The second step corresponds to a conventional methacrylation. Interestingly spacers, in between hydroxyl and primary amine, of different lengths are commercially available and thus allow reaching nitrogen-containing bisphosphonate methacrylate of different spacer lengths. A kinetic investigation of the nitrogen-containing bisphosphonate methacrylate/MMA radical copolymerization revealed a similar reactivity than that observed with MAPC₁, i.e. statistical copolymers. We also showed that the spacer length does not influence the reactivity ratio values. The second series is based on the synthesis of 2-[2,2-bis(diisopropoxyphosphoryl)ethoxy]-methylmethacrylate (Figure 18). The synthetic strategy is similar to that of nitrogen-containing bisphosphonate methacrylate, where a bisphosphonate hydroxy compound is first synthesized and reacted with methacryloyl chloride. The main difficulty arises with the conversion to a bisphosphonate hydroxy compound. This reaction, based on Degenhart^[78] conditions, consists on the reaction between ethylene glycol with diisopropyl bisphosphonate methylene. Both series of bisphosphonate methacrylate monomers were put in a UV-based formulation and the resulting polymeric coatings show were excellent, with little corrosion being observed after ca. 38 days being subject to the salt spray test.

HO NH₂ +
$$-(CH_2-O)_{\stackrel{\frown}{n}}$$
 + $-(CH_2-O)_{\stackrel{\frown}{n}}$ + $-(CH_2-O)_{\stackrel{\frown}{n$

Figure 18: Synthesis of bisphosphonate methacrylate monomers

5.3. Phosphonate groups linked to the amide

(Meth)acrylamide monomers exhibit in acidic aqueous solutions an improved hydrolytic stability compared to ester containing monomers. N-(dialkylphosphonate) (meth)acrylamide were developed to be mainly used as self-etch adhesives (SEAs) in dentistry, which are aqueous solutions based on acid monomers. Different approaches were suggested in the literature to afford N-(dialkylphosphonate) (meth)acrylamide monomers. For instance, Catel *et al.* ^[72] performed the chemical modification of dibromoalkanes (Figure 19) by Arbuzov modification followed by reaction with methylamine (used in excess). Then, the obtained

aminophosphonate was reacted with acryloyl chloride, leading to the corresponding acrylamide bearing phosphonate moieties. Another strategy was also recently proposed by Klee *et al.* ^[71]. They indeed obtained methacrylamide bearing phosphonate group by using diethyl vinyl phosphonate as precursor. Klee *et al.* utilized the mickael addition of either primary amine or methacrylamide onto diethyl vinyl phosphonate (Figure 19).

Figure 19: Synthesis of N-(dialkylphosphonate) (meth)acrylamide monomers

Finally, in a recent article, Catel *et al.* ^[70] synthesized via a multiple-steps reaction (Figure 20) a bisphosphonate bearing acrylamide monomer. Despite the five-step reaction, the authors obtained highly pure monomers with reasonably good yields (about 50%). All these (meth)acrylamide monomers were added in new dental primer formulations with crosslinking comonomer, and after UV-polymerization the authors enhanced both the excellent chelating properties and the high hydrolytic stability.

Figure 20: Synthesis of bisphosphonate acrylamide monomers

6. CONCLUSION

This reviewing paper shows the high versatility of phosphonate bearing monomers as much in their syntheses as in their reactivity in radical (co)polymerization. As a general rule, the phosphonate group weakly changes the double bond reactivity, despite its electron-donating character. Nevertheless, we can note the exception of p-benzyl phosphonate monomers, where the phosphonate group enhances the reactivity of the styryl monomer in free radical polymerization. This versatility allows reaching specific properties for the copolymers bearing the phosphonate moieties. Recently, these copolymers were used for environmental concerns; for instance an important development was demonstrated for polyelectrolyte fuel cells obtained from (co)polymers bearing phosphonic acid moieties^[79,80]. Further, phosphonatebearing copolymers also show a considerable development as chelating ion-exchange resins for removal of metal pollutants^[81-83]. They usually consist of polystyrene resins containing bisphosphonic acid groups, being effective for removing of i.e. uranium. Finally, phosphonate-bearing (co)polymers also bring their contribution on improving human health since they are used as self-assemblies monolayers (SAM). As an example, our team^[84,85] developed the self-assembling on titanium oxide of a PEG-poly(alkyl phosphonate) copolymer. These materials proved to impart to TiO₂ substrate antifouling properties when exposed to full blood serum.

7. REFERENCES

- 1 Quittmann, U.; Lecamp, L.; El Khatib, W.; Youssef, B.Bunel, C. Macromol. Chem. Phys., 2001, 202, 628-635.
- 2 Zhang, Y.; Tebby, J. C.Wheeler, J. W. Eur. Polym. J., **1998**, 35, 209-214.
- 3 Horrocks, A. R.Zhang, S. Polymer, **2001**, 42, 8025-8033.
- Ebdon, J. R.; Price, D.; Hunt, B. J.; Joseph, P.; Gao, F.; Milnes, G. J.Cunliffe, L. K. Polym. Deg. Stab., 2000, 69, 267-277.
- 5 Zakikhani, M.; Davis, J. **1997**, An 1997:334838, (Albright & Wilson Uk Limited, UK).
- 6 Okamoto, T.; Mori, H.; Matsuda, H. **1984**, An 1985:7846, (Okura Industrial Co., Japan).
- David, G.; Boyer, C.; Tayouo, R.; Seabrook, S.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Woodward, G.; Destarac, M. Macromol. Chem. Phys., **2008**, 209, 75-83.
- 8 Bingöl, B.; Meyer, W.; Wagner, M.Wegner, G. Macromol. Rapid Commun. **2006**, 27, 1719-1724.
- 9 Macarie, L.; Ilia, G. Prog. Polym. Sci., **2010**, 35, 1078-1092.
- Moszner, N.; Salz, U.; Zimmermann, J. Dental Materials, 2005, 21, 895-910.
- 11 Walter, G. E.; Hornstein, I. **1951**, An 1952:57286, (Glenn L. Martin Co.).
- 12 Arbuzov, A. J. Russ. Phys. Chem. **1906**, 38, 687.
- Boutevin, B.; Hervaud, Y.; Pietrasanta, Y. Phosphorus and Sulfur and the Related Elements, **1981**, 11, 373-381.
- 14 Hoang, D.; Kim, J. Polym. Degrad. Stab. **2008**, 93, 36-42.
- 15 Kosolapoff, G. M. J. Am. Chem. Soc. **1951**, 73, 4040.
- 16 Kinnear, A. M.Perren, E. A. J. Chem. Soc., **1952**, 3437-3445.
- Negrell-Guirao, C.; David, G.; Boutevin, B.; Chougrani, K. J.Polym.Sci.Part A: Polym. Chem, **2011**, 48 (18) 3905- 3910.
- El Asri, Z.; Chougrani, K.; Negrell-Guirao, C.; David, G.; Boutevin, B.; Loubat, C. J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem., **2008**, 46, 4794-4803.
- 19 Boutevin, B.; Hamoui, B.; Parisi, J. P. J. App. Polym. Sci., **1994**, 52, 449-56.
- Boutevin, B.; Hamoui, B.Parisi, J. P. Polymer Bulletin. 1993, 30, 243-8.
- 21 Cohen, R. J.; Fox, D. L.; Eubank, J. F.; Salvatore, R. N. Tetrahedron Lett. **2003**, 44, 8617-8621.

- Negrell-Guirao, C.; Boutevin, B.; David, G.; Fruchier, A.; Sonnier, R.Lopez-Cuesta, J.M. Polym. Chem. 2011, 2, 236-243.
- Negrell-Guirao, C.; Boutevin, B. Macromolecules. 2009, 42, 2446-2454.
- 24 Tavs, P.; Weitkamp, H. Tetrahedron. **1970**, 26, 5529-5534.
- David, G.; Boutevin, B.; Seabrook, S.; Destarac, M.; Woodward, G.Otter, G. Macromol. Chem. Phys. **2007**, 208, 635-642.
- Essahli, M.; El Asri, M.; Boulahna, A.; Zenkouar, M.; Viguier, M.; Hervaud, Y.; Boutevin, B. J. Fluor. Chem. **2006**, 127, 854-860.
- Jackson, R. D.; Matthews, K. R. K. **2003**, An 2003:154437, Rhodia Consumer Speci*alt*ies Limited.
- Steininger, H.; Schuster, M.; Kreuer, K. D.; Kaltbeitzel, A.; Bingoel, B.; Meyer, W. H.; Schauff, S.; Brunklaus, G.; Maier, J.; Spiess, H. W. Phys. Chem. Chem. Phys. **2007**, 9, 1764-1773.
- Bingöl, B.; Hart-Smith, G.; Barner-Kowollik, C.; Wegner, G. Macromolecules. **2008**, 41, 1634-1639.
- 30 Pelaprat, N.; Rigal, G.; Boutevin, B.; Manseri, A.; Belbachir, M. Eur. Polym. J. **1996**, 32, 1189-1197.
- 31 Wu, Q.; Weiss, R. A. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **2004**, 42, 3628-3641.
- D'Agosto, F.; Charreyre, M.-T.; Delolme, F.; Dessalces, G.; Cramail, H.; Deffieux, A.; Pichot, C. Macromolecules, **2002**, 35, 7911-7918.
- 33 Auvergne, R.; Saint, L. R.; Joly-Duhamel, C.; Robin, J. J.; Boutevin, B. J.Polym.Sci. Part A: Polym. Chem., **2007**, 45, 1324-1335.
- 34 Tayouo, R.; David, G.; Ameduri, B. Eur. Polym. J. **2010**, 46, 1111-1118.
- Blanchard, G. J.; Kohli, P. **2003**, An 2003:168853, (Board of Trustees Operating Michigan State University, USA).
- Rampars, H.; Takahara, J. **2005**, An 2005:572083, (Mitsubishi Chemical Corp., Japon).
- 37 Brice, J. L.; Meerdink, J. E.; Stahl, S. S. Org. Lett. **2004**, 6, 4799.
- 38 Bosch, M.; Schlaf, M. J. Org. Chem. **2003**, 68, 5225-5227.
- 39 Muzart, J. Tetrahedron, **2005**, 61, 5955-6008.
- 40 Iftene, F.; David, G.; Boutevin, B.; Virieux, D.Negrell-Guirao, C. J.Polym.Sci. Part A: Polym. Chem., **2012**

- 41 Zhang, X.; Zi-Chen, L.; Kai-Bo, L.; Song, L.; Fu-Sheng, D.; Fu-Mian, L. Prog. Polym.
 Sci. 2006, 31, 893-948.
- 42 Olson, K. G.; Bulter, G. B. Macromolecules. **1984**, 17, 2480.
- 43 Kohli, P.; Scranton, A. B.; Blanchard, G. J. Macromolecules. **1998**, 31, 5681-5689.
- 44 Kohli, P.; Blanchard, G. J. Langmuir. **1999**, 15, 1418-1422.
- 45 Kohli, P.; Rini, M. C.; Major, J. S.; Blanchard, G. J. J. Mater. Chem. **2001**, 11, 2996-3001.
- 46 Souzy, R.; Ameduri, B. Prog. Polym. Sci. **2005**, 30, 644-687.
- 47 Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamato M. J. Am. Chem. Soc. **1995**, 28, 1721.
- Boutevin, B.; Hervaud, Y.; Boulahna, A.; El Asri. M. Macromolecules. **2002**, 35, 6511-6516.
- 49 Boutevin, B.; Hervaud, Y.; Boulahna, A.; El Hadrami. E. M. Polym. Int. **2002**, 51, 450-457.
- 50 Yu, Z.; Zhu, W. X.; Cabasso, I. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **1990**, 28, 227-230
- 51 Wyman, P.; Crook, V.; Ebdon, J.; Hunt, B.; Joseph, P. Polym. Int. **2006**, 55, 764-771.
- 52 Pu, H.; Qin, Y.; Wan, D.; Yang, Z. Macromolecules. **2009**, 42, 3000-3004.
- Jiang, F.; Kaltbeitzel, A.; Meyer, W. H. Pu. H.; Wegner, G. Macromolecules. 2008,41, 3081-3085.
- Markova, D.; Kumar, A.; Mullen, K.; Klapper, M. Abstracts of Papers, 235th ACS, **2008**, POLY-605.
- 55 Dickey, J. B.; Coover Jr, H. W.; Shearer Jr, N. H. **1951**, An 1951:47057, (Eastman Kodak Co.).
- 56 Anisimova, N. A.; Berkova, G. A.; Berestovitskaya, V. M. Russ. J. Gen. Chem. **2007**, 77, 871-876.
- 57 Avci, D.; Mathias, L. J. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2002**, 40, 3221-3231.
- 58 Avci, D.; Albayrak, A. Z. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2003**, 41, 2207-2217.
- 59 Edizer, S.; Sahin, G.; Avci, D. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2009**, 47, 5737-5746.
- 60 Salman, S.; Albayrak, A. Z.; Avci, D.; Aviyente, V. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2005**, 43, 2574-2583.

- 61 Sahin, G.; Albayrak, A. Z.; Sarayli, Z.; Avci, D. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2006**, 44, 6775-6781.
- Gaboyard, M.; Jeanmaire, T.; Pichot, C.; Hervaud, Y.; Boutevin, B. J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem. **2003**, 41, 2469-2480.
- David, G.; Boutevin, B.; Hervaud, Y. Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements. **2005**, 180, 2201-2209.
- Rixens, B.; Boutevin, G.; Boulahna, A.; Hervaud, Y.; Boutevin, B. Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements. **2004**, 179, 2617-2626.
- 65 Senhaji, O.; Robin, J. J.; Achchoubi, M.; Boutevin, B. Macromol. Chem. Phys. **2004**, 205, 1039-1050.
- Jeanmaire, T.; Hervaud, Y.; David, G.; Boutevin, B. Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements, **2008**, 183, 2204-2213.
- 67 Lam, O. A.; David, G.; Hervaud, Y.; Boutevin, B. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2009**, 47, 5090-5100.
- 68 Sahin, G.; Avci, D.; Karahan, O.; Moszner, N. J. Appl. Polym. Sci., **2009**, 114, 97-106
- 69 Wang, Q.; Shi, W. Eur. Polym. J. **2006**, 42, 2261-2269.
- Catel, Y.; Degrange, M.; Le Pluart, L.; Madec, P.-J.; Pham, T.-N.; Chen, F.; Cook, W.
 D. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2009, 47, 5258-5271.
- 71 Klee, J.; E.Lehmann, U. Beilstein. J. Org. Chem. **2009**, 5, No. 72, No pp. given, No. 72
- Catel, Y.; Degrange, M.; Le Pluart, L.; Madec, P.-J.; Pham, T.-N.; Picton, L.
 J. Polym. Sci., Part A: Polym.Chem. 2008, 46, 7074-7090.
- 73 Chougrani, K.; Boutevin, B.; David, G. Eur. Polym. J. **2008**, 44, 1771.
- Chougrani, K.; Boutevin, B.; David, G.; Seabrook, S.; Loubat, C. J. Polym. Sci, Polym. Chem. **2008**, 46, 7972.
- 75 Medved, T. Y.; Kabachnik, M. I. Doklady Akademii Nauk SSSR. 1952, 84, 717-720.
- 76 Wu, J.; Sun, W.; Sun, X.; Xia, H.-G. Green Chem. **2006**, 8, 365-367.
- 77 Wu, J.; Sun, W.; Xia, H.-G.; Sun, X. Org. Biomol. Chem. **2006**, 4, 1663-1666.
- 78 Degenhardt, C. R.; Burdsall, D. C. J. org. Chem. **1986**, 51, 3488-3490.
- 79 Tayouo, R.; David, G.; Ameduri, B.; Roziere, J.; Roualdes, S. Macromolecules. **2010**, 43, 5269-5276.
- 80 Lafitte, B.; Jannasch, P. Adv. Fuel Cells. **2007**, 1, 119-185.

Chapitre 1

- Kabay, N.; Demircioglu, M.; Ekinci, H.; Yueksel, M.; Saglam, M.; Akcay, M.; Streat,M. Ind. Eng. Chem. Res. 1998, 37, 2541-2547.
- Kabay, N.; Gizli, N.; Demircioglu, M.; Yuksel, M.; Jyo, A.; Yamabe, K.; Shuto, T. Chem. Eng. Commun. **2003**, 190, 813-822.
- Kabay, N.; Demircioglu, M.; Yayli, S.; Guenay, E.; Yueksel, M.; Saglam, M.; Streat,M. Ind. Eng. Chem. Res. 1998, 37, 1983-1990.
- 84 Zoulalian, V.; Monge, S.; Zuercher, S.; Textor, M.; Robin, J. J.; Tosatti, S. J. Phys. Chem. B. **2006**, 110, 25603-25605.
- Zoulalian, V.; Zurcher, S.; Tosatti, S.; Textor, M.; Monge, S.; Robin, J.-J. Langmuir.2006, 26, 74-82.

CHAPITRE 2 SYNTHESE D'ETHERS VINYLIQUES PORTEURS DE GROUPEMENTS PHOSPHONATE

1. INTRODUCTION

Les monomères éthers vinyliques phosphonés semblent très intéressants compte tenu de leur résistance à l'hydrolyse; ils peuvent ainsi remplacer les acrylates ou les méthacrylates. En outre, les éthers vinyliques sont bien moins réactifs que leurs homologues acryliques en polymérisation radicalaire et nécessitent très souvent d'être copolymérisés par voie radicalaire en présence de monomères fortement accepteur d'électrons. En revanche, la polymérisation par voie cationique des éthers vinyliques est parfaitement connue. Cependant, les éthers vinyliques porteurs de groupement phosphonate ne sont pas accessibles commercialement. Dans ce deuxième chapitre, nous allons nous intéresser à la synthèse de ces monomères en réalisant tout d'abord une étude bibliographique sur les différentes voies de synthèse possibles, puis dans un second temps nous allons développer la synthèse d'une série d'éthers vinyliques porteurs de groupements phosphonates. L'obtention des polymères issus de ces monomères sera étudiée dans les chapitres suivants.

2. SYNTHESE D'ETHERS VINYLIQUES PHOSPHONES PAR REACTION D'ARBUZOV

2.1. Bibliographie

La synthèse des éthers vinyliques phosphonés est connue depuis les travaux de Rabinowitz *et al.*^[1], en 1961, à partir de la réaction de Michaelis Arbuzov^[2, 3]. C'est une réaction entre un phosphite et un halogénure d'alkyle qui conduit à la formation d'un phosphonate selon le mécanisme suivant (Schéma 1):

$$(EtO)_3P: \xrightarrow{RCH_2X} (EtO)_2P-CH_2R \xrightarrow{(EtO)_2P-CH_2R} (EtO)_2P-CH_2R$$

Schéma 1 : Mécanisme basé sur la réaction de Michaelis Arbuzov

Le doublet non liant du phosphite attaque l'halogénure d'alkyle dans une substitution nucléophile de type SN_2 et forme un intermédiaire trialkoxyphosphonium. À chaud, l'anion halogénure attaque un des groupes alkoxy pour former le phosphonate et un halogénure d'alkyle.

Rabinowitz *et al.*^[1] ont synthétisé plusieurs 2-vinyloxyalkylphosphonate de dialkyle. Le premier est obtenu à partir du chloroéthylvinyl éther (CEVE) et d'un excès de phosphite de triéthyle à 140 °C, pendant 10 jours, avec un rendement de 50 % en 2-vinyloxyéthylphosphonate de diéthyle. L'éthylphosphonate diéthyle est également obtenu et représente le sous-produit de la réaction (Schéma 2).

Schéma 2 : Synthèse du 2-vinyloxyéthylphosphonate de diéthyle à partir de la réaction de Michaelis Arbuzov

Le rendement de cette réaction a pu être augmenté en présence de tétraline (1, 2, 3, 4-tétrahydronaphtalène) comme solvant. Après 7 jours de réaction, ces auteurs obtiennent en effet un rendement de 70 % en 2- vinyloxyéthylphosphonate de diéthyle (Schéma 3).

$$CI$$
 + P(OEt)₃ T étraline P (O)(OEt)₂ + Et-P(O)(OEt)₂ T 0%

Schéma 3 : Synthèse améliorée du 2-vinyloxyéthylphosphonate de diéthyle à partir de la réaction de Michaelis Arbuzov

Enfin, l'utilisation de phosphite de triisopropyle permet de réduire la durée de réaction à 4 jours et d'obtenir un rendement légèrement meilleur (environ 76 %).

Par ailleurs, Kohli *et al.*^[4] ont synthétisé le 2-vinyloxyéthylphosphonate de diisopropyle (VEP) (Schéma 4) à partir d'un excès de phosphite de triisopropyle avec le 2-chloroéthylvinyl éther à 170°C, sous argon, pendant 5 jours. Après une distillation du produit brut, ils obtiennent 72 % du VEP. Ce dernier a été par la suite copolymérisé avec le N-

phénylmaléimide, donnant un copolymère alterné, ensuite hydrolysé pour aboutir à copolymère porteur de fonctions acide phosphonique.

Schéma 4 : Synthèse et copolymérisation radicalaire 2-vinyloxyéthylphosphonate de diisopropyle avec la N-phénylmaléimide

Polyakov *et al.*^[5] ont aussi synthétisé le 2-vinyloxyéthylphosphonate de diéthyle à partir du CEVE et du phosphite de triéthyle par chauffage, pendant 5 h, dans un autoclave. 35 % du produit voulu a été obtenu (Schéma 5).

Schéma 5 : Synthèse du 2-vinyloxyéthylphosphonate

Plus récemment, Souzy *et al.*^[6] ont synthétisé un éther vinylique fluoré, le 4-[(a,b,b-trifluorovinyl)oxy]benzène diméthylphosphonate par réaction de Michaelis-Arbuzov, en présence de NiCl₂ comme acide de Lewis à 12 % molaire sous gaz inerte à 110 °C. Les rendements obtenus ne depassent pas 10 % même en utilisant le triéthyl phosphite au lieu du triméthyl phosphite (Schéma 6).

Schéma 6 : Synthèse du 4-[(a,b,b-trifluorovinyl)oxy]benzène diméthylphosphonate

La synthèse d'éthers vinyliques phosphonés via la réaction d'Arbuzov présente donc l'avantage d'utiliser les réactifs facilement accessibles. En revanche, on peut noter que pour atteindre des rendements assez élevés, il est nécessaire de travailler à haute température. Cette réaction peut également être optimisée en modifiant le solvant et le type de phosphite. On voit toutefois qu'un produit secondaire est toujours obtenu dans des proportions non négligeables.

2.2. Synthèse d'éthers vinyliques phosphonés pas réaction d'Arbuzov

Nous avons tout d'abord réalisé la phosphonylation (réaction de Mickaelis Arbuzov), en ajoutant le 2-chloroéthyl vinyl éther (CEVE, 1 eq) avec le triéthylphosphite (1,5 eq) en masse pendant 24 h à 110 °C (correspondant à la température d'ébullition du 2-chloroéthylvinyl éther) selon le Schéma 7:

Schéma 7 : Réaction d'Arbuzov entre le CEVE et le triéthylphosphite

Après une distillation sous vide, le produit est recueilli puis analysé par spectroscopie RMN 1 H et 31 P. Le traitement de ces derniers confirme la structure du produit et montre en RMN 31 P un seul signal vers 33 ppm correspondant au phosphore du diéthyléthylphosphonate. L'analyse RMN 1 H confirme cette structure, à savoir, un triplet dédoublé à 0,7 ppm correspondant au groupement méthyle $C\underline{\mathbf{H}}_{3}CH_{2}P$, un quadruplet dédoublé à 1,3 ppm correspondant methylène $CH_{3}C\underline{\mathbf{H}}_{2}P$. Un triplet vers 0,9 ppm correspondant aux protons $C\underline{\mathbf{H}}_{3}CH_{2}O$ et un quadruplet à 3,7 ppm correspondant aux protons $CH_{3}C\underline{\mathbf{H}}_{2}O$.

Nous avons attribué ce résultat au fait que l'atome de chlore n'est pas un bon groupement partant. Etant donné que l'iode est un meilleur groupe partant que le chlore, nous avons pensé à substituer le chlore par l'iode en utilisant la réaction de Finkelstein. C'est une réaction de substitution nucléophile du type SN₂ se traduisant par un mécanisme d'échange en une seule étape. En présence d'un large excès de sel d'halogénure (iodure de sodium par exemple), cette réaction peut être considérée comme étant de pseudo-premier ordre^[7]. Plusieurs travaux ont été réalisés par le passé, incluant le monomère CEVE^[8-10]. Plus récemment, la cinétique de

substitution du chlore par l'iode a été réalisée par Valade *et al.*^[11] dans l'objectif de déterminer les conditions optimales. Ainsi, nous avons fait réagir le 2-chloroéthylvinyl éther avec l'iodure de sodium à 65 °C dans l'acétone pendant 7 jours (Schéma 8).

$$O$$
 + NaI O + NaCI $Eq(44)$

Schéma 8 : Synthèse de l'iodo éthylvinyl éther (IEVE) par réaction de Finkelstein

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse et par RMN ¹H montrent une substitution de 95 %, calculée à partir du CEVE restant (signal à 3,42 ppm (é)) (Figure 1).

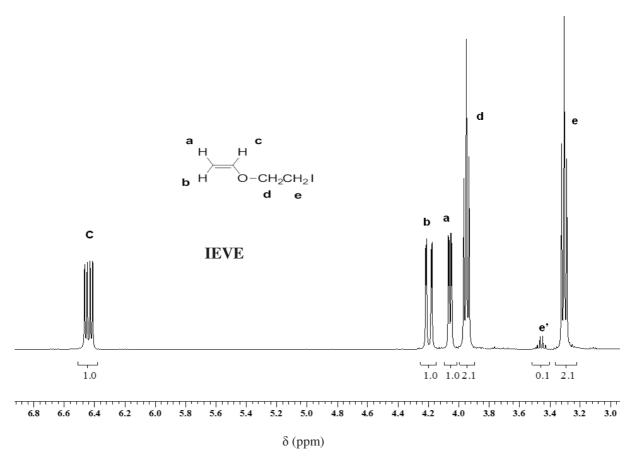


Figure 1: RMN ¹H du iodoéthylvinyl éther dans le CDCl₃

Dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, nous avons réalisé la réaction du iodoéthylvinyl éther avec le triéthylphosphite (Schéma 9):

Schéma 9 : Réaction d'Arbuzov entre l'IEVE et le triéthylphosphite.

Après distillation du brut réactionnel, nous avons obtenu 88 % d'éthylphosphonate de diéthyle et 12 % d'iodoéthylvinyl éther. La RMN 31 P indique la présence d'un seul pic vers 33,5 ppm qui correspond au phosphore de $H_5C_2P(O)(OEt)_2$, alors que l'analyse RMN 1 H montre les déplacements chimiques correspondants à la présence du mélange entre $H_5C_2P(O)(OEt)_2$ et l'iodoéthylvinyl éther. Nous avons ensuite tenté la réaction en présence de triméthylphosphite, mais des résultats similaires ont été obtenus.

La réaction d'Arbuzov sur les éthers vinyliques halogénés (CEVE ou IEVE) n'a donc pas conduit aux éthers vinyliques correspondants même avec des rendements faibles, et ce quelque soit le type de phosphite utilisé, cependant, cette réaction peut être mené à des températures plus élevés. Nous avons décidé de ne pas poursuivre l'optimisation de cette réaction, mais plutôt d'étudier une autre voie de synthèse par transétherification.

3. SYNTHESE D'ETHERS VINYLIQUES PHOSPHONES PAR REACTION DE TRANSETHERIFICATION

3.1 Bibliographie

Les réactions d'échange entre les esters vinyliques et les acides carboxyliques ainsi que les éthers vinyliques [12] et les alcools en utilisant les sels de mercure comme catalyseurs sont bien connues [13]. Ainsi, en utilisant un excès d'alcool et 3 % d'acétate mercurique, Watanabe et al. [13] obtiennent une grande série d'éthers vinyliques. Le mécanisme proposé est décrit dans le Schéma 10:

Schéma 10 : Réaction de transétherification d'éther vinylique catalysée par l'acétate de mercure

Néanmoins, il est à noter que le catalyseur à base de mercure présente l'inconvénient d'être toxique.

Smidt *et al.*^[14] ont démontré que l'utilisation de sel de palladium est plus efficace dans la réaction d'échange entre l'ester vinylique et l'acide carboxylique (Schéma 11).

Schéma 11 : Réaction de transésterification d'ester vinylique catalysée par le chlorure de palladium

Le palladium en tant que catalyseur est très utilisé, et a permis d'améliorer les réactions d'échange des éthers vinyliques avec les alcools. Néanmoins, nous pouvons voir que cette réaction présente un caractère réversible. Nous pouvons également remarquer qu'en présence de bis(benzonitrile)dichloropalladium(II)((PhCN)₂PdCl₂), McKeon *et al.*^[15] ont observé une réaction rapide et exothermique entre l'éthylvinyl éther (EVE) et le butanol, conduisant à des fonctions acétals et des alcools (Schéma 12).

OEt + BuOH
$$\xrightarrow{\text{(PhCN)}_2\text{PdCl}_2}$$
 OEt OBu OBu + EtOH OEt OBu OEt

Schéma 12 : Différents produits de la réaction entre l'EVE et le butanol

En abaissant la température jusqu'à -40 °C, un mélange de butylvinyl éther (BVE) et d'éthylvinyl éther a été obtenu. La formation des acétals serait due à l'acide chlorhydrique formé par la réduction de PdCl₂ qui peut être évitée à des basses températures.

L'ajout d'une base faible, telle que le dihydrogénophosphate de sodium NaH₂PO₄, a permis de réaliser la réaction à température ambiante sans formation d'acétal après seulement 3 minutes^[15] (Schéma 13).

OBu + EtOH
$$\frac{(\text{PhCN})_2\text{PdCI}_2}{\text{NaH}_2\text{PO}_4, 25 °C}$$
 OEt + OBu 50% 50%

Schéma 13 : Synthèse d'EVE par réaction de transétherification entre le BVE et l'éthanol

D'autre part, ces mêmes auteurs^[16] ont pu synthétiser des éthers vinyliques à partir d'esters vinyliques et d'alcools en utilisant le PdCl₂ et NaH₂PO₄, à température ambiante (Schéma 14).

Schéma 14 : Synthèse d'EVE à partir de l'acétate de vinyle

Ces auteurs ont constaté que les réactions de transétherification des éthers vinyliques dépendaient essentiellement de la stabilité des sels de palladium. C'est pourquoi le chlorure de palladium a été remplacé par des complexes tel que le diacetate de (2,2'-bipyridine) palladium (II) ou le diacétate de (1,10-phénanthroline) palladium(II) (Schéma 15) qui

présentent une meilleure stabilité thermique allant jusqu'à 80 °C, et permettent également d'éviter la formation des acétals.

Schéma 15 : Synthèse d'EVE par transétherification du BVE catalysée au palladium

Bosch *et al.*^[17] ont réalisé la transétherification du butylvinyl éther à partir d'une variété d'alcools primaires, secondaires et tertiaires. La réaction est catalysée par le palladium (0,5 % molaire) qui présente l'intérêt de se coordinner sur la double liaison nucléophile. La 4,7-diphénylphénantroline est introduite en quantité similaire et permet de solubiliser le palladium. La triéthylamine est utilisée en quantité catalytique pour permettre l'activation de l'alcool (déprotonation et coordination sur le palladium) (Schéma 16).

$$R-OH+OBu$$

$$OBu$$

$$A,7-diphénylphénanthroline N(Et)3
$$OR+nBu-OH$$$$

Schéma 16 : Synthèse d'éther vinylique par transétherification du BVE en présence de 4,7-diphénylphénantroline

D'autres travaux plus récents ont été réalisés en utilisant le Pd(II) comme catalyseur pour l'éthérification de plusieurs types alcools ^{[17],[18-20]}, y compris les stérols ^[21] et les sucres ^[18, 19, 22] (Schéma 17).

Schéma 17 : Utilisation d'alcools de type stérols dans la réaction de transétherification de l'éthylvinyl éther

Le système catalytique est souvent obtenu par coordination de la phénanthroline et du $Pd(OAc)_2$. Récemment, l'acétate de palladium a été remplacé par le trifluoroacétate de palladium $Pd(OCOCF_3)_2$ afin de diminuer la durée de la réaction ^[17] (Schéma 18).

Schéma 18 : Autres catalyseurs de Palladium pour la réaction de transétherification

Dernièrement, cette réaction a été également étendue à l'acétate de vinyle. Dans ces conditions, le catalyseur utilisé est à base d'iridium et non plus de palladium. Le principal intérêt de cette approche est lié au fait que la réaction semble à priori non réversible. L'acidification du milieu réactionnel résultant de la libération d'acide acétique est contrôlée par ajout d'une base faible Na₂CO₃, limitant très probablement la polymérisation de l'éther vinylique ainsi formé. Okimoto *et al.*^[23], ont reporté l'efficacité des complexes d'iridium tel que [Ir(cod)Cl]₂(cod=1,5-cyclooctadiene) sur la vinylation des alcools et des phénols en utilisant l'acétate de vinyle en présence de carbonate de sodium Na₂CO₃. Il faut noter que sans la base faible, les réactions n'ont pas lieu (Schéma 19).

Schéma 19 : Synthèse d'éther vinylique par réaction de transvinylation d'acétate de vinyle, catalysée par un complexe d'iridium

Ces mêmes auteurs ont également étudié l'effet d'autres complexes de métaux de transition tels que RuCl₂(cod) et [RhCl(cod)]₂ sur le réaction du n-octanol avec l'acétate d'éthyle mais ont constaté que le n-octylvinyl éther n'était jamais obtenu.

En conclusion de cette étude bibliographique concernant la transétherification, on peut noter que cette réaction semble très efficace quant à l'obtention d'éthers vinyliques, notamment d'un point de vue du rendement de la réaction. En outre, on obtient généralement très peu de produits secondaires, contrairement à la réaction d'Arbuzov précédemment décrite. En revanche, cette étude bibliographique montre clairement que l'utilisation d'un catalyseur métallique adéquat est nécessaire à l'obtention de l'éther vinylique. Enfin, on peut remarquer qu'aucun exemple n'est donné dans la littérature sur la synthèse d'éthers vinyliques phosphonés par réaction de transétherification. Nous voyons essentiellement deux raisons à cela: d'une part, cette réaction nécessite d'avoir des alcools phosphonés, lesquels doivent être synthétisés car ils ne sont pas commerciaux ; d'autre part, il est bien connu que le phosphore complexe les métaux, il est donc possible que le phosphore ait pour effet d'inhiber l'activité catalytique des métaux de transition.

3.2 Synthèse d'éthers vinyliques phosphonés par réaction de transétherification

Malgré l'effet supposé complexant du phosphore vis à vis du catalyseur de palladium, nous avons décidé de réaliser la synthèse d'éthers vinyliques phosphonés par la réaction de transétherification. L'obtention des éthers vinyliques se fera en deux étapes puisqu'il faut tout d'abord synthétiser les alcools phosphonés pour pouvoir ensuite réaliser la transétherification. La stratégie de synthèse est présentée au Schéma 20, où on peut voir que différents alcools

primaires, de longueurs et d'alkyles différents seront synthétisés, conduisant ainsi à plusieurs éthers vinyliques phosphonés.

Schéma 20 : Stratégie de synthèse d'éther vinylique phosphoné par réaction de transétherification

Nous allons tout d'abord présenter la synthèse des alcools phosphonés et, dans un second temps, nous nous intéresserons à la réaction de transétherification par ces alcools.

3.2.1 Synthèse de l'a-hydroxyméthylphosphonate de dialkyle

La synthèse de ces alcools, réalisée auparavant au laboratoire^[24], est basée sur la réaction de Pudovik à partir de l'hydrogénophosphonate de dialkyle et du paraformaldéhyde en présence de carbonate de potassium anhydre ^[25, 26] (Schéma 21). Les carbonates sont utilisés en phase hétérogène comme bases solides (douces) non nucléophiles, pour leurs facilités de mise en œuvre et leur élimination par une simple filtration.

$$RO = P$$
 $RO = P$
 R

Schéma 21 : Synthèse de l'α-hydroxyméthylphosphonate de dialkyle

Nous avons constaté que la vitesse de la réaction augmente selon l'alkyl, dans l'ordre suivant : HP(O)(OiPr)₂ < HP(O)(OEt)₂ < HP(O)(OMe)₂. La réaction avec l'hydrogénophosphonate de diméthyle est rapide et exothermique alors que ces facteurs sont atténués avec les autres phosphonates. Ce résultat peut s'expliquer d'une part, par l'augmentation de l'encombrement stérique qui diminue la nucléophilie du phosphonate,

d'autre part, par l'équilibre tautomèrique. En effet plus le phosphonate porte un groupe ester donneur plus l'équilibre tautomèrique entre le phosphonate P^v et le phosphite P^{III} est déplacé vers la forme P^v. Dans le cas des esters isopropyliques, une faible activation thermique permet de réduire considérablement les temps de réaction sans conduire à la formation de produits secondaires.

3.2.1.1 Synthèse de l'α-hydroxyméthylphosphonate de diméthyle(AlC₁PMe)

Les spectres RMN ¹H et RMN ³¹P et RMN ¹³C de l'α-hydroxyméthylphosphonate de diméthyle sont donnés en Figure 2 et Figure 3 respectivement.

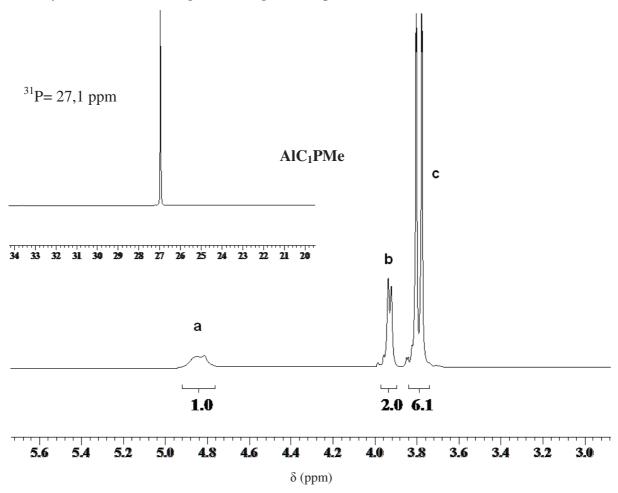


Figure 2 : Spectres RMN 1 H , 31 P de l' α -hydroxyméthylphosphonate de diméthyle dans le CDCl $_3$

Le spectre RMN ¹H donne les pics suivants : un doublet vers 3,85 ppm correspondant au méthylène (b) qui est couplé au phosphore, un pic vers 3,74 ppm correspondant aux

groupements méthyle de l'ester phosphonique en (c); le pic du proton de l'alcool (a) est situé vers 5,06 ppm. Le groupement phosphonate correspondant à l'alcool phosphoné résonne vers 27,1 ppm en RMN ³¹P.

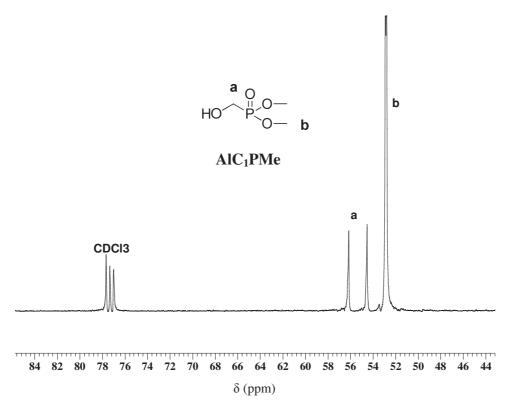


Figure 3 : Spectre RMN ¹³C de l'α-hydroxyméthylphosphonate de diméthyle dans le CDCl₃

L'analyse RMN ¹³C (Figure 3) donne un doublet vers 56,2 ppm, correspondant au carbone lié à l'alcool (**a**), alors que les deux carbones des groupements méthyles (**b**) résonnent à 52,8 ppm.

3.2.1.2 Synthèse de l'α-hydroxyméthylphosphonate de diéthyle (AlC₁PEt)

Par la même méthode, nous avons synthétisé l'α-hydroxyméthylphosphonate de diéthyle, la structure attendue est confirmée par RMN ¹H, ³¹P, ¹³C illustrées respectivement sur les (Figure 4 et Figure 5)

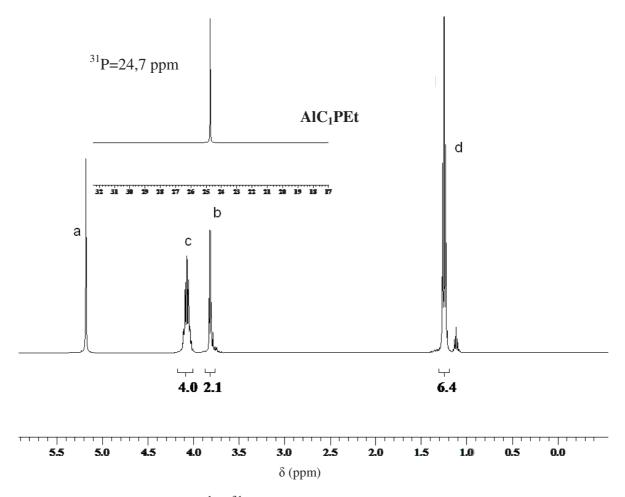


Figure 4 : Spectres RMN ¹H, ³¹P de l'α-hydroxyméthylphosphonate de diéthyle dans le CDCl₃

Le spectre RMN ¹H confirme la structure de l'alcool phosphoné et représente les signaux suivants : un singulet (**a**) vers 5,17 ppm correspondant au proton de l'alcool, un multiplet vers 4,10 ppm correspondant au méthylène (**c**), un triplet dedoublé vers 1,24 ppm correspondant aux groupements méthyle de l'ester phosphonique en (**d**), un doublet vers 3,80 ppm correspondant au méthylène (**b**) lié au phosphore. L'analyse RMN ¹³C donne un doublet vers 56,5 ppm, correspondant au carbone lié à l'alcool (**b**), alors que les deux carbones des groupements méthyles (**d**) résonnent sous forme de doublet à 16,3 ppm, également un doublet vers 62,5 ppm correspondant aux méthylènes liés à l'oxygène (**c**). Le phosphore correspondant à l'alcool phosphoné résonne vers 24,7 ppm en RMN ³¹P.

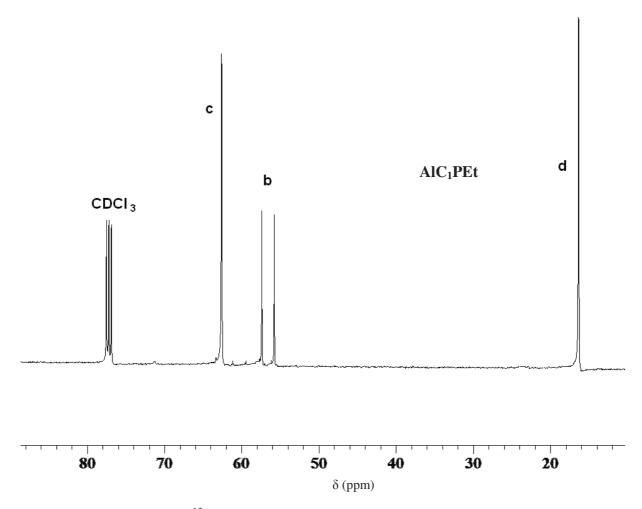


Figure 5 : Spectre RMN 13 C de l' α -hydroxyméthylphosphonate de diéthyle dans le CDCl $_3$

3.2.1.3 Synthèse de l' α -hydroxyméthylphosphonate de diisopropyle (AlC₁PiPr)

Le α -hydroxyméthylphosphonate de diisopropyle est synthétisé avec un rendement quantitatif, et caractérisé par RMN 1 H, 31 P, 13 C (Figure 6) et (Figure 7).

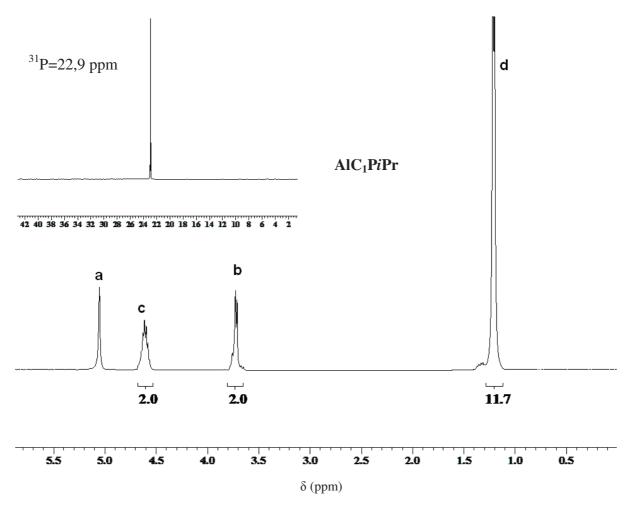


Figure 6 : Spectre RMN 1 H, 31 P de l' α -hydroxyméthylphosphonate de diisopropyle dans le CDCl $_3$

La RMN ¹H indique un singulet (**a**) vers 5,20 ppm correspondant à la fonction alcool, un multiplet vers 4,61 ppm correspondant au méthylène (**c**), à 3,72 ppm un singulet dédoublé correspondant aux deux protons (**b**) lié à la fonction alcool, ainsi qu'un doublet à 1,26 qui correspond aux protons des groupements méthyle (**d**). Le phosphore résonne à 22,9 ppm en RMN ³¹P.

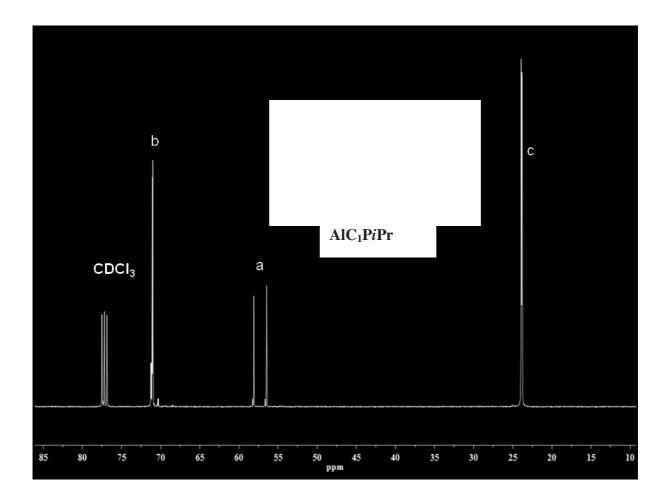


Figure 7 : Spectre RMN ¹³C de l' α-hydroxyméthylphosphonate de diipropyle dans le CDCl₃

L'analyse par RMN ¹³C indique les différents signaux liés au composé souhaité (Figure 7). On remarque que le signal du carbone (**a**) résonne à 56,4 et 58,1 ppm sous forme d'un singulet dédoublet sous l'effet d'un couplage ¹Jc-p. Les autres signaux à 23,9 ppm (doublet dédoublet), 71,1 ppm (singulet dédoublet) sont relatifs respectivement aux carbones (**c**) et (**b**).

3.2.2 Synthèse de l'α-hydroxyéthylphosphonate de diméthyle (AlC₂PMe)

La synthèse de l'α-hydroxyéthylphosphonate de diméthyle a déjà été réalisée au laboratoire par Jeanmaire^[27] et Chougrani^[28]. Cette réaction est basée sur la technique de télomérisation d'alcènes fonctionnalisés. Le procédé consiste à introduire un alcène plus ou moins activé avec l'hydrogénophosphonate de diméthyle, en quantité stœchiométrique comme agent

télogène (Schéma 20). Cette réaction s'effectue sans solvant dans des domaines de température compris entre 110 °C et 135 °C, selon l'amorceur utilisé.

$$H-P(O)(OR)_{2}$$

$$H-(CHCH_{2})nP(O)OR)_{2}$$

$$R'$$

$$H-P(O)(OR)_{2}$$

$$Ct=ktr/kp$$

$$H-P(O)(OR)_{2}$$

$$Ct=ktr/kp$$

$$R'$$

$$Ct=ktr/kp$$

$$R'$$

$$R'=Groupe fonctionnel$$

Schéma 20 : Addition radicalaire d'hydrogénophosphonate sur un alcène par télomèrisation

L'objectif est d'obtenir le monoadduit de l'acétate de vinyle et d'allyle à partir de l'hydrogénophosphonate de dialkyle. notant que ces derniers possèdent des réactivités très différentes en radicalaire. En effet, Van herk *et al.*^[29] ont déterminé que l'acétate de vinyle possédait une constante de propagation (Kp) trente fois supérieure à celle du styrène et ceci à 70° C. En revanche, les monomères allyliques sont connus pour être peu réactifs en polymérisation pour des raisons de stabilité du radical intermédiaire. En effet, ils sont sujets à des phénomènes d'auto-inhibition due à la mobilité des hydrogènes labiles en α de la liaison. Ce phénomène de transfert au monomère donne lieu à la formation de télomères de faibles masses molaires^[30].

Dans le but d'obtenir des adduits courts avec ces monomères vinyliques et allyliques, il est nécessaire que le télogène possède une constante de transfert très élevée (C_T), ce qui n'est pas le cas des hydrogénophosphonate de dialkyle. Bauduin *et al.*^[31], ont déterminé que la constante de transfert de l'hydrogénophosphonate de diéthyle sur l'acétate de vinyle à 60°C en solvant non aromatique était faible et égale à 35.10⁻³. De même, Boutevin *et al.*^[32] ont étudié la réaction de télomérisation du styrène par le même télogène et déterminé que la C_T est égale à 9.10⁻⁴. Les hydrogénophosphonates ne semblent pas être des agents de transfert efficaces, et de ce fait, les conditions expérimentales ont été optimisées au sein de notre laboratoire ^[27] afin d'obtenir majoritairement des monoadduits. Ainsi, la télomèrisation a été

effectuée en faisant réagir de l'acétate de vinyle avec dix équivalents d'hydrogénophosphonate de diméthyle en présence de tetra amylperoxy pivalate (TAPP, 2 % molaire) (Schéma 21).

Schéma 21 : Synthèse du monoadduit de l'acétate de vinyle à partir de l'hydrogénophosphonate de diméthyle

Cette télomèrisation se fait dans un autoclave à 70 °C en utilisant en excès l'hydrogénophosphonate de diméthyle par rapport à l'acétate de vinyle afin de favoriser la formation du monoadduit. Les spectres RMN ¹H et RMN ³¹P illustrent que la réaction est quantitative.

La fonction acétate est ensuite clivée dans le méthanol, à température ambiante, en ajoutant du KOH à 3 % molaire (Schéma 22).

Schéma 22 : Synthèse l'α-hydroxyéthylphosphonate de diméthyle

La structure de l' α -hydroxyéthylphosphonate de diméthyle est confirmée par RMN ^{1}H (Figure 8) et RMN ^{31}P (Figure 9). Les méthylènes HOCH $_{2}$ et CH $_{2}P$ apparaissent sous forme de triplets dédoublés du fait des deux types de constantes de couplages J_{H-H} et J_{H-P} . Le phosphore résonne vers 32,6 ppm.

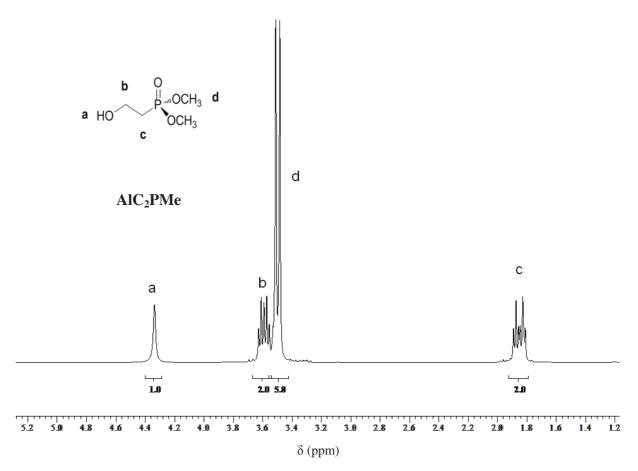


Figure 8 : Spectre RMN 1 H de l' α -hydroxyéthylphosphonate de diméthyle dans le CDCl $_3$

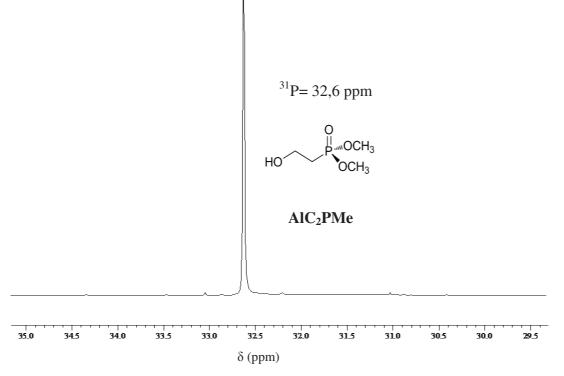


Figure 9 : Spectre RMN 31 P de l' α -hydroxyéthylphosphonate de diméthyle dans le CDCl $_3$

3.2.3 Synthèse du 11-hydroxyundécylphosphonate de diméthyle AlC₁₁PMe

✓ La réaction de télomèrisation de l'acétate du l'undec-10-enyl

Cette réaction a été réalisée et optimisée au sein du laboratoire^[33], la synthèse de l'acétate de l'undec-10-enyl se fait à partir du 10-undécenol, par une acétylation via un excés d'anhydride acétique (Schéma 23). Sans protection préalable de la fonction alcool, beaucoup de produits secondaires se formaient.

Schéma 23 : Acétylation du 10-undécenol

La réaction de télomérisation est ensuite menée dans les conditions suivantes : 1 éq de l'acétate du l'undec-10-enyl avec 10 eq de l'hydrogénophosphonate de diméthyle comme agent de transfert ainsi que le tétra amylperoxy pivalate (TAPP, 3 % molaire) comme amorceur (Schéma 24).

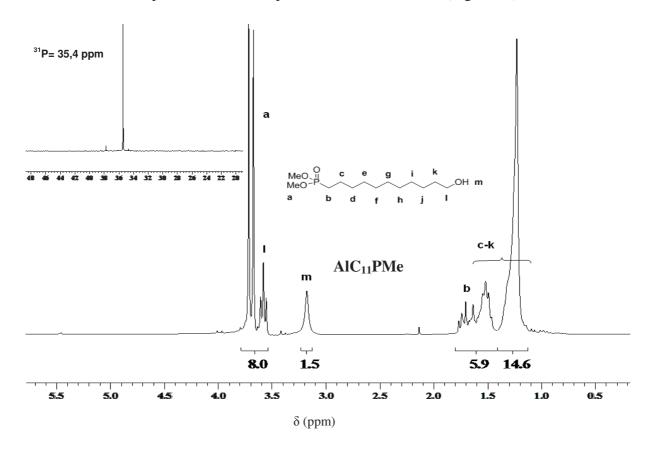
Schéma 24 : Télomèrisation de l'acétate du l'undec-10-enyl

✓ Hydrolyse de l'acétate de l'hydroxyundécylphosphonate de diméthyle

L'hydrolyse se fait dans un milieu basique (KOH / 10 % molaire) et au reflux du méthanol, ce procédé permet une conversion totale au bout de six heures (Schéma 25).

Schéma 25 : Hydrolyse de l'acétate de l'hydroxyundécylphosphonate de diméthyle

La structure du composé est confirmée par RMN ¹ H et RMN ³¹P (Figure 10).



 $\begin{tabular}{l} \textbf{Figure 10}: Spectre RMN 1H et 31P de l'hydroxyundécylphosphonate de diméthyle dans du $$CDCl_3$ \\ \end{tabular}$

3.2.4 Synthèse du 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle (EVC₂PMe)

Nous avons tout d'abord procédé à la transéthérification de l'éthyl vinyl éther (EVE) à partir de l'α-hydroxyéthylphosphonate de diméthyle en utilisant le diacetato (1,10-phénanthroline) palladium (II) comme catalyseur (Schéma 26).

Schéma 26 : Synthèse du 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle par transétherification de l'EVE

Le brut réactionnel a été analysé par RMN ¹H (Figure 11) et RMN ³¹P (Figure 12), les spectres prouvent l'existence d'un mélange de quatre produits phosphonés et la formation de l'éthanol.

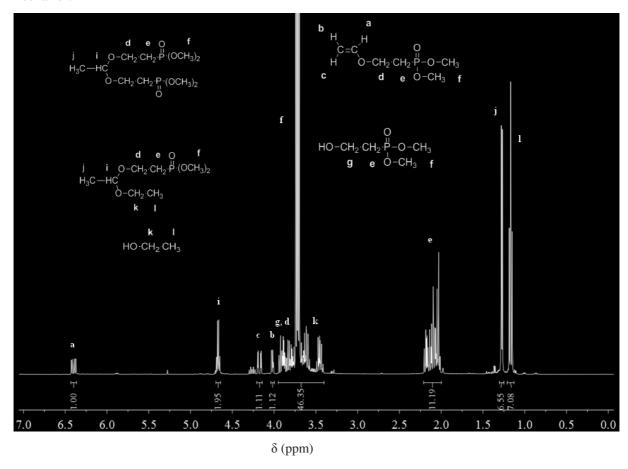


Figure 11 : RMN¹H du mélange réactionnel de la réaction de la transéthérification du

2-hydroxyéthyl phosphonate de diméthyle

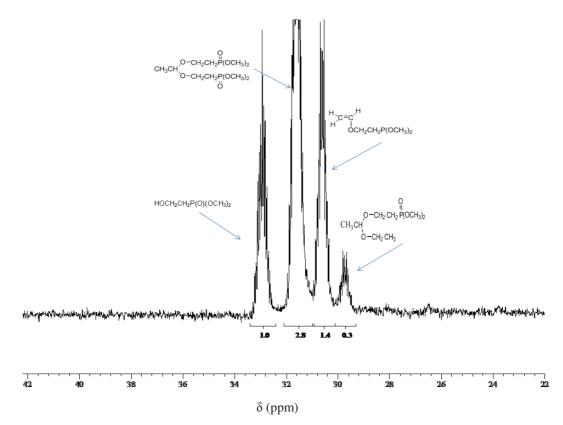


Figure 12 : RMN ³¹P du mélange réactionnel de la réaction de la transethérification par 2-hydroxyéthyl phosphonate de diméthyle dans le CDCl₃

La RMN ³¹P (Figure 12) nous montre la présence d'un mélange de quatre produits phosphonés différents, un signal à 33 ppm à un pourcentage de 20 % correspondant au 2-hydroxyéthyl phosphonate de diméthyle, un produit majoritaire (52 %) à 31,6 ppm correspondant à l'acétal (II), un signal à 30,6 ppm qui correspond au vinyl 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle (26 %) et un produit minoritaire de 4,5 % correspondant à l'acétal (IV) à 29,7 ppm (Schéma 27).

2-hydroxyéthylphophonate de diméthyle

2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle

(éthane-1,1-diylbis(oxy))bis(éthane-2,1-diyl) bisphosphonate de tétraméthyle

(2-(1-éthoxyethoxy)éthyl)phosphonate de diméthyle

Schéma 27 : Mélange de produits (acétals et éther vinylique) par réaction du 2-hydroxyéthyl phosphonate de diméthyle avec l'EVE

La formation d'acétals rentre en compétition avec la réaction de transétherification, permettant d'obtenir l'éther vinylique correspondant. Nous avons vu dans l'étude bibliographique que l'utilisation de phénantroline permettait d'éviter la formation des acétals. Or, dans le cas des alcools phosphonés la formation d'acétals demeure importante malgré l'utilisation de phénanthroline, ce qui semble démontrer l'effet négatif du phosphore sur le système catalytique. Néanmoins, afin d'éviter la formation des acétals, nous avons tenté d'optimiser la réaction en la réalisant à température ambiante, en utilisant toujours l'acétate de palladium comme catalyseur et la 1,10-phénanthroline, dans le dichlorométhane. Ainsi le 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle a pu être obtenu avec un taux de conversion de 85 % Le brut réactionnel est traité par la colonne en silice dans un mélange dichlorométhane / acétate d'éthyle, avec un rendement de 40 % par rapport au mélange, Les spectres RMN ¹H et RMN ³¹P du produit purifié sont donnés en Figure 13.

Nous avons constaté la perte de beaucoup de produit en utilisant cette silice, c'est pourquoi, une autre méthode de purification a été mise au point, elle consiste à faire plusieurs lavages avec le diéthyl éther. 90 % d'éther phosphoné a été récupéré. A noter que des traces de palladium entrainent une réaction réversible en formant l'alcool phosphoné.

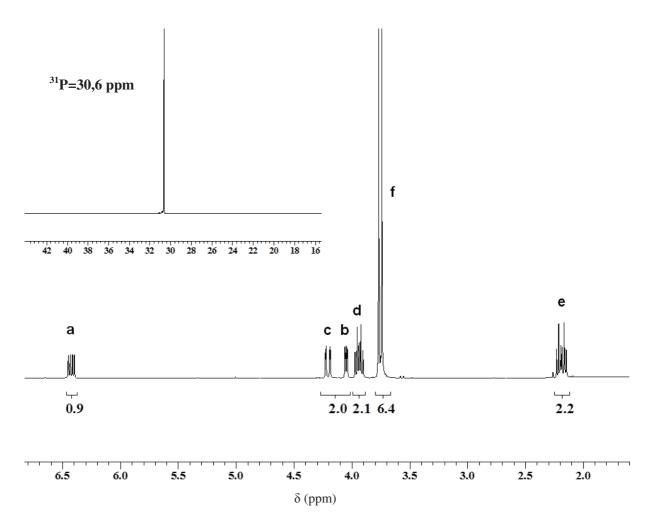


Figure 13: RMN¹H et RMN ³¹P du 2-vinyloxyethylphosphonate de diméthyle dans le CDCl₃

La RMN ¹H montre la présence d'un quadruplet (**a**) vers 6,40 ppm correspondant au proton géminé de la double liaison, un doublet dédoublé du proton (**b**) à 4,06 ppm, un doublet dédoublé du proton (**c**) à 4,22 ppm, un triplet dédoublé vers 3,88 ppm correspondant au méthylène OCH₂, un triplet dédoublé vers 2,2 ppm correspondant au méthylène CH₂P, et un singulet dédoublé qui correspond au groupement méthyle (OCH₃)₂. La RMN ³¹P montre la présence d'un pic vers 30,6 ppm correspondant au phosphore du 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle. La RMN ¹³C du 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle a également été réalisée (Fgure 14). Les carbones de l'éther résonnent vers 87,2 (**a**) et 150 (**b**) ppm, les méthylènes (**c**) et (**d**) résonnent respectivement vers 61,5 et 25,3 ppm tout en observant le couplage entre le carbone et le phosphore ¹Jc-p. Les carbones des groupements méthyle (**e**) quant à eux résonnent vers 52,2 ppm.

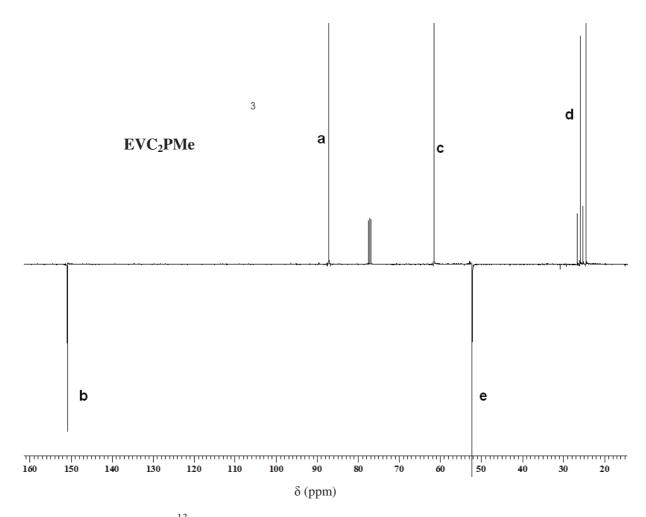


Figure 14 : RMN 13 C du 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle dans le CDCl $_3$

Les analyses RMN montrent bien que l'éther vinylique est obtenu avec un degré de pureté élevé et que la formation d'acétal n'est pas observée. Ce résultat est en accord avec la littérature où nous avons pu voir qu'un abaissement de la température favorise la formation de l'éther vinylique.

3.2.5 Synthèse du vinyloxyundécylphosphonate de diméthyle (EVC₁₁PMe)

La synthèse de ce monomère est réalisée à partir de l'hydroxyundécylphosphonate de diméthyle et l'éthylvinyl éther, par une réaction de transétherification, en utilisant le diacetato (1,10-phénanthroline) palladium(II) comme catalyseur, à température ambiante.

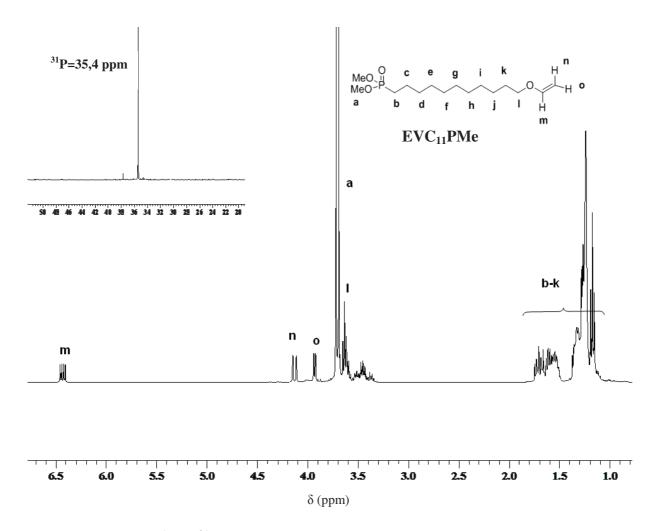


Figure 15 : RMN ¹H et ³¹P du vinyloxyundécylphosphonate de diméthyle dans le CDCl₃

La réaction est arrêtée au bout de 24 h, après élimination sous vide poussé de l'excès de l'éthylvinyl éther et du dichlorométhane, nous avons ajouté le diethyl éther afin d'éliminer le catalyseur. Le taux de conversion, calculé par RMN ¹H, donne 80 %. On note aucune formation ni d'acétal, ni d'autres produits secondaires.

L'analyse par RMN ¹H et ³¹P (Figure 15) confirme la structure du composé, nous avons observé la formation des pics caractéristiques des fonctions vinyle, à savoir, un quadruplet

(**m**) vers 6,40 ppm correspondant au proton géminé de la double liaison, un doublet dédoublé du proton (**o**) de la double liaison vers 3,90 ppm, un doublet dédoublé du proton (**n**) de la double liaison vers 4,14 ppm. L'analyse en RMN ³¹P montre que le phosphore de ce composé est similaire à celui de l'alcool.

3.2.6 Synthèse du vinyloxyméthylphosphonate de dialkyle (EVC₁PR)

Nous avons synthétisé les vinyloxyméthylphosphonate de dialkyle dans les mêmes conditions opératoires que le 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle, c'est-à-dire, en utilisant l'éthylvinyl éther en excès (réaction étant réversible) et l'hydroxyméthylphosphonate de dialkyle, le complexe acétate de palladium / 1,10 phénanthroline comme catalyseur, dans le CH₂Cl₂, à température ambiante (Schéma 28).

$$Pd(OAc)_2$$

$$HO P(O)(OR)_2 + OEt$$

$$1 \text{ eq}$$

$$10 \text{ eq}$$

$$R= \text{Me, Et, } iPr$$

$$1,10-\text{ph\'enanthroline}$$

$$TA, 48 \text{ h, } CH_2CI_2$$

$$TA, 48 \text{ h, } CH_2CI_2$$

Schéma 28 : Synthèse du vinyloxyméthylphosphonate de dialkyle par transétherification de l'EVE

3.2.6.1 Synthèse du vinyloxyméthylphosphonate de diméthyle (EVC₁PMe)

Contrairement au 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle, on note la formation d'un acétal et de l'éther vinylique, le vinyloxyméthylphosphonate de diméthyle avec une très faible conversion (19 %), même en laissant la réaction pendant une semaine. Le mélange réactionnel est ensuite purifié par l'éluant dichlorométhane / acétate d'éthyle. Les analyses en RMN ¹H et RMN ³¹P sont données dans la Figure 16.

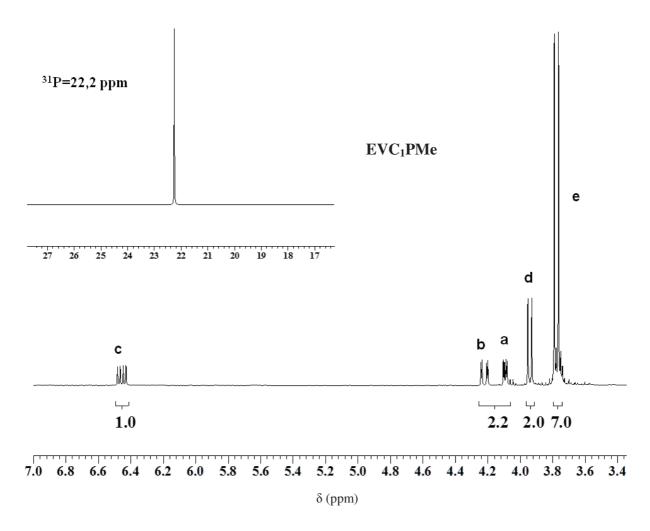


Figure 16: RMN ¹H et RMN ³¹P du 2- vinyloxyméthylphosphonate de diméthyle dans le CDCl₃

Les pics caractéristiques du produit voulu sont présents, à savoir, un quadruplet vers 6,40 ppm correspondant au proton géminé de la double liaison (c), un doublet dédoublé du proton de la (b) à 4,06 ppm, un doublet dédoublé du proton (a) à 4,22 ppm, un triplet dédoublé vers 3,88 ppm correspondant au méthylène OCH₂P, un singulet dédoublé qui correspond au groupement méthyle (OCH₃)₂. La RMN ³¹P montre la présence d'un pic vers 22,2 ppm correspondant au phosphore du vinyloxyméthylphosphonate diméthyle.

La RMN ¹³C du 2-vinyloxyméthylphosphonate de diméthyle a été également réalisée (Figure 17).

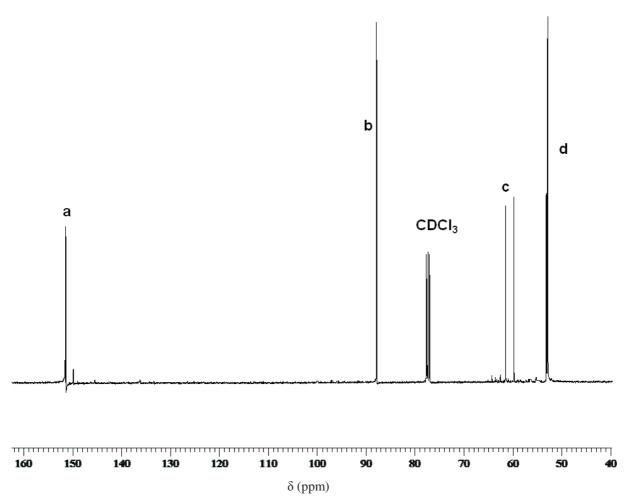


Figure 17 : RMN ¹³C du 2- vinyloxyméthylphosphonate de diméthyle dans le CDCl₃

Les deux carbones de l'éther résonnent respectivement vers 151,2 ppm (**a**) et 87,8 ppm (**b**), le carbone (**c**) se couple avec le phosphore, de ce fait, il y a deux pics à 59,0 et 61,0 ppm (**c**). Les carbones du groupement méthyle (**d**) résonnent à 52,8 ppm.

Dans le but d'améliorer le taux de conversion en monomère, nous avons procédé à la réaction dans un réacteur, en prenant les mêmes réactifs et en augmentant la température à 60 °C. Nous avons noté une amélioration en taux de conversion en monomère souhaité (33 %), néanmoins l'acétal est formé à 67 %.

3.2.6.2 Synthèse du 2-vinyloxyméthylphosphonate de diéthyle et de diisopropyle

Nous avons voulu savoir si l'utilisation de différents groupements alkyle phosphonate était capable d'améliorer le taux de conversion en éthers vinyliques phosphonés. Pour cela, nous avons utilisé les alcools α -hydroxyméthylphosphonate de diéthyle et α -hydroxyméthylphosphonate de diisopropyle, dans les mêmes conditions opératoires que la synthèse de 2-vinyloxyméthylphosphonate de diméthyle. On note une amélioration du taux de conversion respectivement en vinyloxyméthylphosphonate de diéthyle (30 %) et en 2-vinyloxyméthylphosphonate de diisopropyle à (36 %), tout en confirmant la présence des acétals par les analyses RMN 1 H, 31 P. Néanmoins, les deux réactions sont plus rapides. Pour la transétherification, le changement des alkyles du groupement phosphonate a plutôt favorisé cette dernière.

➤ Synthèse du 2-vinyloxyméthylphosphonate de diéthyle (EVC₁PEt)

Après purification du brut réactionnel par chromatographie de gel de silice, le produit est caractérisé par RMN ¹H, ³¹P (Figure 18) et ¹³C (Figure 19) ainsi que la spectroscopie de masse. Lors de l'analyse RMN ¹H, on distingue l'apparition de pics caractéristiques du groupement vinyle, à savoir, un quadruplet (a) vers 6,4 ppm correspondant au proton géminé de la double liaison, un doublet dédoublé du proton (c) à 4,06 ppm, un doublet dédoublé du proton (b) à 4,22 ppm.

Un multiplet vers 4,13 ppm correspondant au méthylène $OCH_2(\mathbf{e})$, un singulet dédoublé vers 3,88 ppm correspondant au méthylène $CH_2P(\mathbf{d})$, et un triplet vers 1,29 ppm qui correspond au groupement méthyle (\mathbf{f}). Le phosphore du monomère résonne vers 19, 7 ppm en RMN ³¹P.

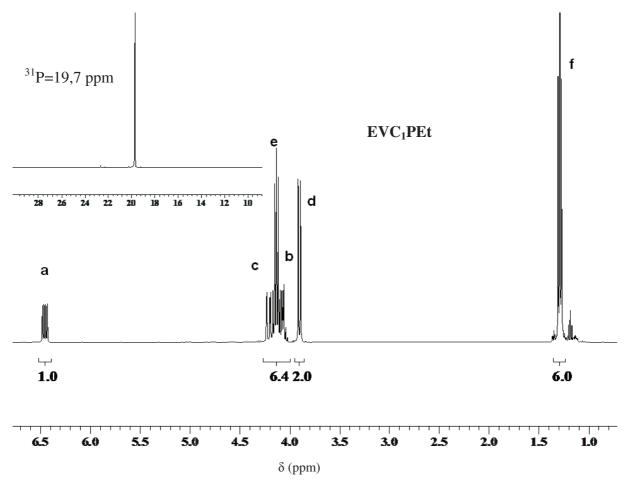
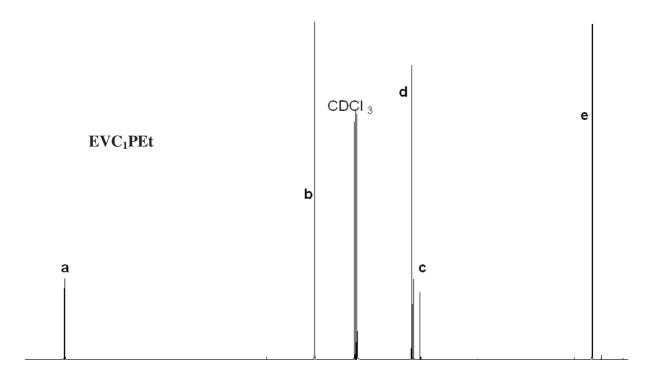


Figure 18 : RMN¹H et RMN ³¹P du 2- vinyloxyméthylphosphonate de diméthyle dans le CDCl₃

Lors de l'analyse RMN ¹³C, les carbones de l'éther vinylique raisonnent vers 88 (**b**) et 150 (**a**) ppm, les carbones des groupements méthylène (**d**) et (**e**) résonnent respectivement vers 62 et 16 ppm. Le couplage entre le carbone (**c**) et le phosphore ¹Jc-p se manifeste par deux singulets à 60 et 62 ppm.



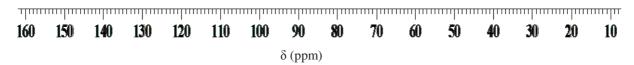


Figure 19 : RMN ¹³C du 2- vinyloxyméthylphosphonate de diéthyle dans le CDCl₃

> Synthèse du vinyloxyméthylphosphonate de diisopropyle (EVC₁PiPr)

La préparation de ce monomère, à partir du α-hydroxyméthylphosphonate de diisopropyle a été décrite précédemment, sa structure est confirmée par spectroscopie RMN ¹H, ³¹P (Figure 20) et ¹³C (Figure 21), IRTF, ainsi que la spectroscopie de masse.

En spectroscopie RMN ¹H, on note l'apparition des pics caractéristiques de la fonction éther vinylique, respectivement, à 6,45 un quadruplet (**a**), deux doublets dédoublets, vers 4,22 ppm (**c**) et 4,06 ppm (**b**), un singulet dédoublet (**d**) vers 3,88 ppm. Les groupements méthyle (**f**) résonnent vers 1,28 ppm. Le phosphore de ce monomère résonne vers 17,8 ppm en RMN ³¹P.

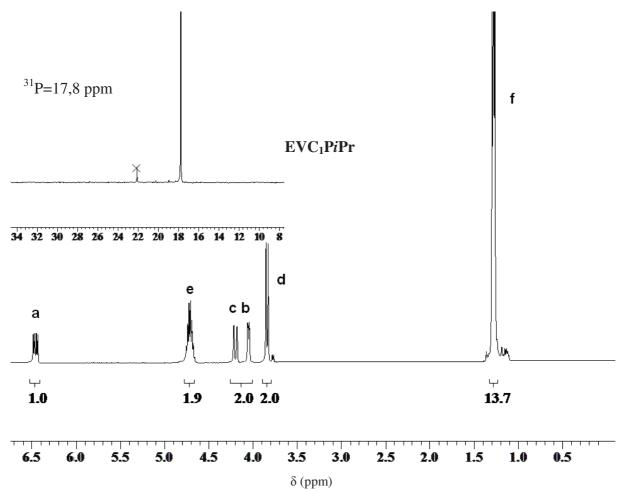


Figure 20 : RMN 1 H et 31 P du 2-vinyloxyméthylphosphonate de diisopropyle dans le CDCl $_{3}$

La spectroscopie en RMN ¹³C confirme l'apparition des carbones de la fonction vinylique, ces derniers résonnent respectivement vers 151,9 (**a**) et 87,5 ppm (**b**), on trouve le carbone lié au phosphonate qui se couple au phosphore à 61,5 ppm (**c**), les méthylènes (d) résonnent à 71,5 ppm et les groupements méthyle (**e**) à 24 ppm.

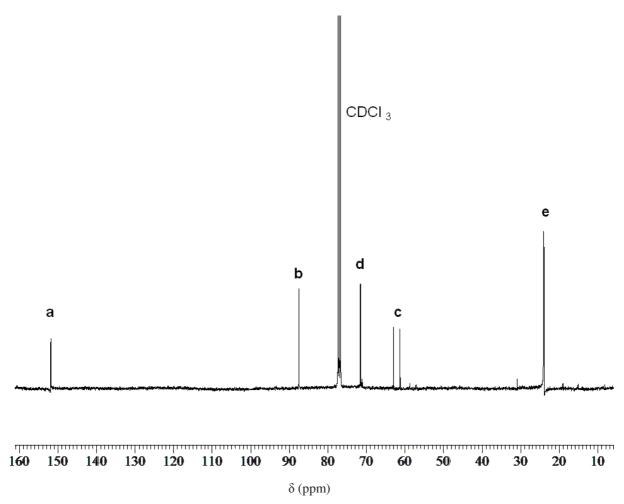


Figure 21: RMN ¹³C du 2-vinyloxyméthylphosphonate de diisopropyle dans le CDCl₃

4. CONCLUSION

La synthèse des nouveaux monomères éthers vinyliques phosphonés a été réalisée par la transétherification de l'éthylvinyl éther en utilisant des alcools phosphonés préalablement synthétisés. La réaction est catalysée par l'acétate de palladium. Les caractérisations par RMN 1 H, 13 C, 31 P, IRTF, et la spectroscopie de masse, ont confirmé les structures des monomères. Toutefois, la présence des acétals est inévitable pour certaines réactions même en présence de phénanthroline.

Le 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle et le vinyloxyundécylphosphonate de diméthyle sont synthétisés à température ambiante sans présence d'acétal. En revanche, la synthèse du 2-

Chapitre 2

vinyloxyméthylphosphonate de dialkyle est plus difficile à température ambiante où la formation d'acétal demeure importante.

Le nombre de carbones entre la fonction phosphonate et l'alcool influence d'une manière marquée la formation des acétals, plus le groupement phosphonate est loin, plus la transétherification est facile et rapide (cas du vinyloxyundécylphosphonate de diméthyle et 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle)

Le changement des alkyles, isopropyle et éthyle, améliore la formation des éthers vinyliques en affaiblissant l'effet électro-attracteur des groupements phosphonates mais la formation des acétals domine ces réactions tant que le groupement phosphonate est très proche de la fonction alcool.

5. PARTIE EXPERIMENTALE

5.1 Synthèse par réaction d'Arbuzov

5.1.1 Réaction de Finkelstein

1 équivalent (0,187 mol) de 2-chloroéthyvinyl éther, 1,5 eq d'iodure de sodium (0,28 mol) et l'acétone sont introduit dans un ballon monocol équipé d'un agitateur magnétique et un réfrigérant. Le mélange est porté à reflux pendant 24 h. Après refroidissement, le brut est lavé avec de l'eau, passer sous vide poussé afin d'éliminer l'acétone, ensuite, lavé dans un excès de diéthyl éther suivi d'une filtration pour éliminer l'iodure de sodium non réagi. l'iodoethylvinyl éther est obtenu après une évaporation sous vide poussé.

✓ Stucture:

✓ Aspect : liquide incolore

✓ Rendement: 90 %

✓ Formule brute : C₄H₇OI

✓ Masse molaire : 198 g.mol⁻¹

✓ Caractérisation :

✓ RMN ¹H (400MHz, CDCl₃, δ) : 6,4 (q, 1H, Ha), 4,06 et 4,22 (dd, 2H, Hb), 3,88 (td, 2H, Hc), 3,24 (td, 2H, Hd).

5.1.2 Réaction de substitution nucléophile de Michaelis-Arbuzov

1,5 eq (0,075 mol) de triéthylphosphite est introduit dans un ballon monocol équipé d'un agitateur magnétique et un réfrigérant, 1 eq (0,05 mol) l'iodoéthylvinyl éther est ensuite rajouté goutte à goutte, la réaction est laissé réagir pendant 24 h à 110 °C. Aprés refroidissement puis distillation sous vide. L'éthylphosphonate de diméthyle est reccueilli quantitativement.

5.2 Synthèse par réaction de transétherification

5.2.1 Synthèse de l'hydroxyméthylphosphonate de dialkyle

1 équivalent de paraformaldéhyde, 1 équivalent d'hydrogénophosphonate de dialkyle et méthanol ainsi que 5 % molaire de K₂CO₃ anhydre en poudre sont introduits dans un ballon bicol équipé d'un réfrigérant. La solution hétérogène est agitée vivement pendant des temps variables. En fin de réaction, la solution est filtrée puis concentrée sous vide poussé pendant 3 heures à température ambiante.

11 g (0,1) mol d'hydrogénophosphate de diméthyle, 3,6 g (0,12 mol) de paraformaldéhyde et 50 ml de méthanol ainsi que 0,7 g (0,005 mol) de K₂CO₃ anhydre sont mélangé dans un bicol. La solution est portée sous forte agitation pendant une heure puis filtrée.

a) Hydroxyméthylphosphonate de diméthyle

✓ Structure :

✓ Aspect : liquide incolore

✓ Rendement: 98 %

✓ Formule brute : $C_3H_9O_4P$

✓ Masse molaire : 140,07 g.mol⁻¹

✓ Caractérisation :

RMN 1 H (400MHz, CDCl₃, δ) : 4,82 (sl, 1H, Ha); 3,85 (d, 2H, Hb), 3,74 (d, 6H, Hc).

RMN ¹³C (400MHz, CDCl₃, δ): 56,2 (d, Cb), 52, 8 (m, Cc).

RMN ³¹P (162MHz, CDCl₃, δ): 27,1

 $IRTF \; (cm^{\text{--}1}) : 3302, 33 \; F \; (\nu_{O\text{--}H}), \; 2962, 28 \; F \; (\nu_{Csp\text{--}H}), \; 2852, 87 \; \; m \; (\nu_{Csp\text{3--}H}), \; 1451, 25 \; m \; (\delta_{Csp\text{3--}H}), \; 1451, 25 \; m \; (\delta_{Csp\text{3--}$

1220,60 ($\delta p=0$),1137 (δ_{C-0}), 1016,57 ($\delta p-o-CH3$)

Masse: (ESI⁺/MeOH / 20 ev) m/z= trouvée : 141,18[M+H]⁺, calculée : 140,02 [M+H]⁺.

b) Hydroxyméthylphosphonate de diéthyle

✓ Structure:

Chapitre 2

✓ Aspect : liquide incolore

✓ Rendement: 98 %

✓ Formule brute : $C_5H_{13}O_4P$

✓ Masse molaire : 168,13 g.mol⁻¹

✓ Caractérisation :

RMN 1 H (400MHz, CDCl₃, δ) : 5,17 (sl, 1H, Ha), 3,8 (d, 2H, Hb), 4,1 (m, 4H, Hc), 1,24 (t, 6H, Hd)

 $RMN~^{13}C~(400MHz,CDCl_3,\delta):56,5~(d,1C,Cb),62,5~(d,2C,Cc),16,3~(d,2C,Cd)$

RMN 31 P (400MHz, CDCl₃, δ) : 24,7

IRTF (cm⁻¹): 3293,46 F (ν_{O-H}); 2982,98 m (ν_{Csp-H}); 2906,87 m (ν_{Csp3-H}); 1451,25 m (δ_{Csp3-H}), 1220,60 F ($\delta_{D=O}$); 1161,46 F (δ_{C-O}); 1016,57 F ($\delta_{D-O-CH3}$)

Masse: (ESI⁺/ MeOH /20 ev) m/z= trouvée : 169,18 [M+H]⁺, calculée : 169,06 [M+H]⁺

c) Hydroxyméthylphosphonate de diisopropyle

✓ Structure :

✓ Aspect : liquide incolore

✓ Rendement: 98 %

✓ Formule brute : C₇H₁₇O₄P

✓ Masse molaire: 196,18 g.mol⁻¹

✓ Caractérisation :

RMN 1 H (400 MHz, CDCl₃, δ ,) : 5, 20 (sl, 1H, Ha), 3,72 (d, 2H, Hb), 4,61 (m, 2H, Hc), 1,26 (d, 12H, Hd)

 $RMN~^{13}C~(400~MHz,~CDCl_3,~\delta):56,4,~58,1~(d,~1C,~Cb),~71,1~(d,~2C,~Cc),~23,9~(dd,~4C,~Cd)$

RMN 31 P (162 MHz, CDCl₃, δ): 22, 9

IRTF (cm⁻¹): 3299,38 F (ν_{O-H}), 2935,67 m (ν_{Csp-H}), 2876,53 m (ν_{Csp3-H}), 1451,25 m (δ_{Csp3-H}), 1223,56 F ($\delta_{p=0}$), 1161,46 F (δ_{C-O}), 1016,57 F ($\delta_{p=0-CH3}$)

Masse : (ESI⁺/ MeOH /20 ev) m/z= : trouvée : 197,18 [M+H]⁺, calculée : 197,09 [M+H]⁺

5.2.2 Télomèrisation des alcènes

• Procédure générale de télomèrisation

Les réactions de télomèrisation sont conduites dans un réacteur en Hastelloy de 600 ml pour acétate de vinyle, soit dans un ballon dicol pour l'undécénol.

Dans un réacteur en hastelloy de 600 ml équipé d'une agitation magnétique et d'un système d'ajout en continu à l'aide une pompe HPLC Series III, 329,75 g (1 mol) d'hydrogénophosphate de diméthyle et 30 g (0,1 mol) d'acétate de vinyle sont introduits, ensuite, 2,8 g (0,005 mol) de térta amylperoxypivalate est rajouté goutte à goutte et pendant 1 h à 70 °C. Après addition de l'amorceur, l'excès d'hydrogénophosphonate de diméhyle est distillé sous vide poussé.

✓ Structure:

✓ Aspect : liquide incolore

✓ Rendement: 80 %

✓ Formule brute : $C_6H_{13}O_5P$

✓ Masse molaire : 196,14 g.mol⁻¹

✓ Caractérisation :

RMN ¹H (400MHz, CDCl₃, δ) : 4,12 (td, 2H, Hc, ³J_{H-H}=8.1 et ³J_{H-P}=18), 3,60 (d, 6H, He, ³J_{H-P}=10,5), 2,00 (td, 2H, Hd, ³J_{H-H}=8,13 et ²J_{H-P}=17, 1.83 (s, 3H, Ha).

RMN ³¹P (162MHz, CDCl₃, δ): 30,6

RMN 13 C (400MHz, CDCl₃, δ): 170,0 (s, Cb), 58,3 (s, Cc), 52,3 (d, Ce), 24,7 (d, Cd), 20,5 (s, Ca)

IRTF (cm⁻¹): 2959,32 F (ν_{Csp-H}), 2852,87 m (ν_{Csp3-H}), 1735,12 F ($\nu_{C=O}$), 1451,25 m (ν_{Csp3-H}), 1226,52 F ($\delta_{p=O}$),1185 F (δ_{C-O}),1016 F ($\delta_{p-O-CH3}$)

- Acétate du 11-hydroxyundecylphosphonate de diméthyle
- ✓ Structure :

✓ Aspect : huile jaunâtre

✓ Rendement: 98 %

✓ Formule brute : $C_{15}H_{31}O_4P$

✓ Masse molaire : 322,19 g.mol⁻¹

✓ Caractérisation :

RMN¹H (400MHz, CDCl₃, δ) : 4,05 (t, 2H, Hl), 3,70 (d, 6H, Ha), 2,00 (s, 3H, Hn), 1,88-1,20 (m, 20 H, Hb, Hc, Hd, He, Hf, Hg, Hh, Hi, Hj, Hk)

RMN 31 P (162MHz, CDCl₃, δ) : 35,4

RMN 13 C (400MHz, CDCl₃, δ): 170 (s, Cm), 64,9 (s, Cl), 52,3(d, Ca), 33,1-22,3 (s, Cb, Cc, Cd, Ce, Cf, Cg, Ch, Ci, Cj, Ck), 20,5 (s,Cn).

IRTF (cm⁻¹): 2959, 32 F (ν_{Csp-H}), 2852,87 m (ν_{Csp3-H}), 1735,12 F ($\nu_{C=O}$), 1451,25 m (ν_{Csp3-H}), 1226,52 F ($\delta_{p=O}$), 1185 F (δ_{C-O}), 1016 F ($\delta_{p-O-CH3}$)

5.2.3 Hydrolyse des acetates

Procédure générale d'hydrolysse des acétates

D'une façon générale, dans un ballon de 250 ml, muni un agitateur magnétique chauffant et d'un réfrigérant, 0,1 mol d'acétate phosphoné, 10 ml de méthanol, et 3,10⁻³ mol d'hydroxyde de potassium KOH sont introduits. Le mélange est maintenu sous agitation au reflux du méthanol à des temps variables. Après évaporation, l'alcool sous forme de liquide est recueilli quantitativement.

✓ Structure:

✓ Aspect : liquide incolore

Chapitre 2

✓ Rendement: 90 %

✓ Formule brute : $C_4H_{11}O_4P$

✓ Masse molaire : 154,10 g.mol⁻¹

✓ Caractérisation :

RMN 1 H (400 MHz, CDCl₃, δ) : 4,36 (sl,1H, Ha), 3,46 (td, 2H, Hb, 3 J_{H-H}=8,1 et 3 J_{H-P}=18), 3,48 (d, 6H, Hd, 3 J_{H-P}=10.5), 1,84 (td, 2H, Hb, 3 J_{H-H}=8,13 et 2 J_{H-P}=17).

RMN 31 P (162 MHz, CDCl₃, δ) : 32,6

RMN 13 C (400 MHz, CDCl₃, δ): 56,0 (s, Cb), 52,3 (d, Cd), 24,7 (d, Cc, 3 J_{C-P}=140).

IRTF (cm⁻¹): 3370,35 F (ν_{O-H}), 2953,42 F (ν_{Csp-H}), 2849,91 m (ν_{Csp3-H}), 1457 (ν_{Csp3-H}), 1218 ($\delta_{P-O-CH3}$)

• 11-hydroxyundecylphosphonate de diméthyle (ALC₁₁PMe)

✓ Structure :

✓ Aspect : Solide blanc

✓ Rendement : 60 %

✓ Formule brute : $C_{13}H_{29}O_4P$

✓ Masse molaire : 280,34 g.mol⁻¹

✓ Caractérisation :

RMN¹H (400 MHz, CDCl₃, δ): 3,70 (t, 2H, Hi), 3,7 (d, 6H, Ha), 1,79-1,2 (m, 20H, Hb, Hc, Hd, He, Hf, Hg, Hh, Hi, Hj, Hk)

RMN 13 C (400 MHz, CDCl₃, δ): 64,9 (s, Cl), 52,3 (d, Ca), 33,1- 22,3 (s, Cb, Cc, Cd, Ce, Cf, Cg, Ch, Ci, Cj, Ck)

RMN 31 P (162 MHz, CDCl₃, δ) : 35,4

IRTF (cm⁻¹): 3370,35 F (ν_{O-H}), 2953,42 F (ν_{Csp-H}), 2849,91 m (ν_{Csp3-H}), 1457 (ν_{Csp3-H}), 1218 ($\delta_{P-O-CH3}$)

5.3 Procédure générale de transétherification:

Les éthers vinyliques sont synthétisés par transétherification de l'éthylvinyl éther ou vinylisation des alcools phosphonés.

3 % molaire du catalyseur acétate de palladium (0,262~g~(0,03~eq)) et 15 ml du dichlorométhane (CH_2Cl_2) sont introduits dans un ballon de 250 ml, muni d'un agitateur magnétique, on rajoute goutte à goutte 3 % molaire de 1,10 phénanthroline 0,210 g (0,03~eq) dissoute préalablement dans 15 ml de CH_2Cl_2 . Le mélange est maintenu sous agitation pendant 20 min afin de former le complexe.

D'autre part, l'alcool phosphoné, l'éthylvinyl éther, le CH₂Cl₂ sont mélangé, ensuite, additionné au complexe. La solution est laissée à température ambiante pendant des temps variables. Le brut réactionnel est filtré sous la célite (dicalite 4158) afin d'éliminer le palladium, ensuite, évaporée sous vide poussé afin d'éliminer l'excès de l'éthylvinyl éther et le solvant. Après purification par chromatographie de gel de silice (35-70 μm), on obtient le monomère souhaité.

Par exemple, on introduit dans un ballon de 250 ml, d'acétate de palladium, de CH₂Cl₂, ensuite, de 1,10 phénanthroline dissoute dans de CH₂Cl₂, le complexe se forme après 20 minutes.

D'autre part, on mélange 6g (1Eq) de 2-hydroxyéthylphosphonate de diméthyle, 28,05 g (10 Eq) d'éthylvinyl éther dans 20 ml de CH₂Cl₂, le mélange est ensuite ajouté au complexe.

Après 48 heures de réaction, le brut est filtré sur la celite, ensuite, évaporer, purifier par chromatographie de gel de silice (80 / 20 CH₂Cl₂ / AcOEt).

a) Synthèse du 2-vinyloxyméthylphosphonate de diméthyle (x=1)

✓ Stucture:

✓ Aspect : liquide jaunâtre

✓ Rendement: 20 %

✓ Formule brute : C₅H₁₁O₄P
 ✓ Masse molaire : 166 g.mol⁻¹

✓ Caractérisation :

RMN 1 H (400 MHz, CDCl₃, δ) : 6,40 (q, 1H, Ha), 4,06 et 4,22 (dd, 2H, Hb), 3,88 (td, 2H, Hc), 3,75 (sd, 6H, Hd).

RMN 31 P (162 MHz, CDCl₃, δ) : 22,2

RMN 13 C (400 MHz, CDCl₃, δ) : 151,2 (d, 1C, Ca), 87,8 (s, 1C, Cb), 59,0 et 61,0 (d, 1C, Cc), 52,8 (d, 2C, Cd).

IRTF (cm⁻¹) : 2953,42 F (ν_{Csp-H}), 2849,91 m (ν_{Csp3-H}), 1457 (ν_{Csp3-H}), 1218 ($\delta_{p=0}$),1181 (δ_{C-0}),1019 ($\delta_{p-o-CH3}$)

b) Synthèse du 2-vinyloxyméthylphosphonate de diéthyle (x=1)

✓ Stucture :

✓ Aspect : liquide jaunâtre

✓ Rendement : 30 %

✓ Formule brute : C₇H₁₅O₄P

✓ Masse molaire : 194,17 g.mol⁻¹

✓ Caractérisation :

RMN 1 H (400 MHz, CDCl₃, δ) : 6,45 (q, 1H, Ha), 4,06 et 4,22 (dd, 2H, Hb), 3,88 (sd, 2H, Hc), 1,29 (td, 6H, He), 4,13 (m, 4H, Hd).

RMN 31 P (162 MHz, CDCl₃, δ): 19,7

RMN 13 C (400 MHz, CDCl₃, δ): 150 (d, 1C, Ca), 88 (s, 1C, Cb), 60, 62 (d, 1C, Cc), 62 (s, 2C, Cd), 16 (d, 2C, Ce).

Masse: (ESI⁺/ MeOH /20 ev) m/z= trouvée 195,23 [M+H]⁺, calculée : 195,07 [M+H]⁺.

- c) Synthèse du 2-vinyloxyméthylphosphonate de diisopropyle (x=1)
- ✓ Stucture:

✓ Aspect : liquide jaunâtre

✓ Rendement : 36 %

✓ Formule brute : $C_9H_{19}O_4P$

✓ Masse molaire : 222,22 g.mol⁻¹

✓ Caractérisation :

RMN 1 H (400 MHz, CDCl₃, δ) : 6,45 (q, 1H, Ha), 4,06 et 4,22 (dd, 2H, Hb), 3,88 (sd, 2H, Hc), 4,75 (m, 2H, Hd) 1,28 (sd, 12H, He).

RMN 31 P (162 MHz, CDCl₃, δ) : 17,8

RMN 13 C (400 MHz, CDCl₃, δ): 151,9 (d, 1C, Ca), 87,5 (s, 1C, Cb), 71,5 (d, 2C, Cd), 61,5 (sd,1C,Cc), 24 (dd, 4C,Ce)

Masse: (ESI⁺/ MeOH /30 v) m/z= trouvée: 245,25 [M+Na]⁺, calculée: 245,10 [M+Na]⁺.

d) Synthèse du 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle (x=2)

✓ Stucture:

✓ Aspect : liquide jaunâtre

✓ Rendement: 85 %

✓ Formule brute : $C_6H_{13}O_4P$

✓ Masse molaire : 180,14 g.mol⁻¹

✓ Caractérisation :

RMN 1 H (400 MHz, CDCl₃, δ) : 6,40 (q, 1H, Ha), 4,06 et 4,22 (dd, 2H, Hb), 3,88 (td, 2H, Hc), 1,84 (sd, 6H, Hd), 2,2 (td, 2H, Hd)

RMN 31 P (162 MHz, CDCl₃, δ) : 30,6

RMN 13 C (400 MHz, CDCl₃, δ): 150, 1 (s, Ca), 87, 2 (s, Cb), 61,5 (s, Cc), 52,2 (s, Ce), 25,3 (d, Cd).

Masse : (ESI⁺/ MeOH /20 v) m/z= trouvée : 181,1 [M+H]⁺, calculée : 180,06 [M+H]⁺.

• 11-vinyloxyundecylphosphonate de diméthyle ALC₁₁PMe

✓ Structure :

✓ Aspect : liquid jaûnatre

✓ Rendement: 80 %

✓ Formule brute : $C_{15}H_{31}O_4P$

✓ Masse molaire : 306,38 g.mol⁻¹

✓ Caractérisation :

RMN 1 H (400 MHz, CDCl₃, δ) : 3,60 (t, 2H, Hl), 3,70 (d, 6H, Ha), 1,20-1,79 (m, 20H, Hb, Hc, Hd, He, Hf, Hg, Hh, Hi, Hj, Hk), 6,40 (q, 1H, Hm), 3,90 et 4,14 (dd, 2H, Ho, Hn). RMN 31 P (162 MHz, CDCl₃, δ): 35,4

6. REFERENCES

- 1. Rabinowitz, R. J. Org. Chem. **1961**, 26, 5152-5.
- 2. Michaelis, A.; Becker T. Ber. Dtsch. chem. Ges. **1897**, 30, 1003-9.
- 3. Arbuzov, A. J. Russ. Phys. Chem. **1906**, 38, 687.
- 4. Kohli, P.; Blanchard, G.J. Langmuir. 1999, 15(4), 1418-1422.
- 5. Okimoto, Y.; Sakaguchi S.; Ishii Y. Journal of the American Chemical Society. **2002**, 124(8), 1590-1591.
- 6. Souzy, R.; *et al.* Journal of Fluorine Chemistry. **2004**, 125(9), 1317-1324.
- 7. Huheey, J.E. J. org. Chem. **1966**, 31, 2365.
- 8. Lee, J.Y. Polym. Bull. **1994**, 33, 635.
- 9. Lee, J.Y.; Park, E.J. Polym. Int. **2002**, 51, 228.
- 10. Lee, J.Y.; et al. Polym. Int. **2004**, 53, 169.
- 11. Valade, D.; Boschet F.; Ameduri, B. Macromolecules. **2009**, 42(20), 7689-7700.
- 12. Ahn, K.D.; Koo D.I.; S.J. Kim. J Photopolym Sci Technol, **1991**, 4, 433.
- 13. Watanabe, W.H.; Conlon L.E. Journal of the American Chemical Society. **1957**, 79(11), 2828-2833.
- 14. Smidt, J.; et al. Angew. Chem. 1963, 74, 93.

- 15. McKeon, J.E., Fitton, P.; Griswold A.A. Tetrahedron. **1972**, 28(2), 227-232.
- 16. McKeon, J.E.; Fitton, P. Tetrahedron. **1972**, 28(2), 233-238.
- 17. Bosch, M.; Schlaf M. The Journal of Organic Chemistry. **2003**, 68(13), 5225-5227.
- 18. Mukaiyama, T.; Ohshima M.; Murakami M. Chem. Lett. **1984**, 13, 265-266.
- 19. Mukaiyama, T.; et al. Chem; Lett. **1984**, 615-618.
- 20. Peczuh, M.W.; Snyder, N.L. Tetrahedron Lett. **2003**, 44(21), 4057-4061.
- 21. Weintraub, P.M. King C.-H.R. The Journal of Organic Chemistry. **1997**, 62(5), 1560-1562.
- 22. Handerson, S.; Schlaf, M. **2002**, 4(3), 407-409.
- 23. Okimoto, Y.; Sakaguchi S.; Ishii Y. Journal of the American Chemical Society. **2002**, 124(8), 1590-1591.
- 24. El Asri, Z.; et al.; J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem. **2008**, 46, 4794-4803.
- 25. Pudovik, A.N.; Zimin M.G.; Kurguzova A.M. Zhurnal Obshchei Khimii. 1971, 41(9), 1964-1967.
- 26. Pudovik, A.N.; Denisova, G.M. Zhurnal Obshchei Khimii. 1953, 23, 263-267.
- 27. Jeanmaire, T.; Hervaud, Y.; Boutevin, B. Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements. **2002**, 177(5), 1137-1145.
- 28. Chougrani, K.; Boutevin B.; David G. European Polymer Journal. 2008, 44, 1771.
- 29. Van Herk, A. Rev.Macromol.Chem.Phys, **1997**, 4, 633.
- 30. Bartlett, P.D.; Tata, F.A. J. Am. Chem. Soc, **1953**, 75, 91.
- 31. Bauduin, G.; *et al.* Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics. **1987**, 188(10), 2339-2352.
- 32. Boutevin, B.; et al. Macromol. Chem. Phys. 2002, 203(13), 1949-1957.
- 33. Senhaji, O.; et al. Macromol. Chem. Phys. **2004**, 205(8), 1039-1050.

CHAPITRE 3 COPOLYMERISATION RADICALAIRE DE TYPE ACCEPTEUR-DONNEUR DES ETHERS VINYLIQUES PHOSPHONES

1. INTRODUCTION:

Les copolymères constituent une importance partie de la famille des polymères puisqu'ils possèdent la capacité de cumuler les propriétés de chacun des comonomères. Un grand nombre de ces copolymères a déjà été étudié et on peut les classer suivant leurs architectures : les copolymères statistiques, alternés, à blocs, greffés, en étoile ou hyperbranchés. Nous nous intéresserons plus particulièrement ici aux copolymères à architecture alternée et possédant des groupements phosphonés.

Lorsque deux monomères M_A et M_B sont copolymérisés, la composition du copolymère à un temps t est rarement identique à celle du mélange de monomères au même instant. Certains facteurs contrôlent donc l'incorporation de chaque monomère sur la chaîne en croissance. Les premières études cinétiques, effectuées par Mayo et Lewis ^[1], montrent que la vitesse d'addition du monomère dépend essentiellement de la nature du radical en bout de chaîne et non de la longueur ou de la composition de celle-ci. De ce fait, le Schéma 1 montre les quatre possibilités d'addition possibles

kij: constante de vitesse de propagation

Schéma 1 : Différentes voies de propagation en copolymérisation radicalaire

La composition du copolymère résultant dépend exclusivement des vitesses de chacune de ces
étapes. Ces constantes de vitesse peuvent être exprimées en terme de rapport de réactivité
équation 1.

$$r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}}$$
 et $r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}}$ équation 1

Ces deux rapports de réactivité caractérisent la préférence du centre actif à réagir sur un monomère de son type, plutôt que sur celui de l'autre type.

Dans le cas des systèmes *alt*ernés, chaque monomère n'a aucune tendance à réagir avec son propre radical, mais réagit de préférence avec l'autre radical.

Par conséquent : $k_{AB} \sim k_{BA} \gg k_{AA} \sim k_{BB}$. Ainsi, les deux dernières équations (Schéma 1) ne représentent qu'une minorité des réactions qui entrent en jeu. Puisque l'objectif est d'alterné au maximum les unités monomères, l'utilisation de monomère accepteur d'électron et de monomère donneur d'électrons est nécessaire. Les rapports de réactivité de chacun montrent alors que la réaction avec une unité monomère au comportement opposé est favorisée. Il s'agit en général de monomères qui ne permettent pas l'homopolymérisation dans ces conditions, ou alors en très faible proportion. Les comonomères sélectionnés présentent donc des polarités opposées et le macro-radical généré par la réaction de propagation montre ainsi alternativement une forte préférence pour l'un ou l'autre des monomères présents dans le milieu.

2. GENERALITES SUR LA COPOLYMERISATION RADICALAIRE ALTERNEE DES ETHERS VINYLIQUES :

L'homopolymérisation des éthers vinyliques est impossible par voie radicalaire. Par contre, les accepteurs se copolymérisent facilement par voie radicalaire avec des monomères déficients en électrons tel que le cyanure de vinylydène ^[2], l'alkyl α-cyanoacrylate^[3-5], l'alkyl vinyl cétone ^[6] ou l'anhydride maléique^[7, 8]. Cette réaction se fait par un complexe d'accepteur-donneur d'électron, ce qui génère un zwitterion ou un diradical tetraméthylène comme amorceur (Schéma 2) ^[9].

La question de la participation du complexe accepteur-donneur (AD) dans l'alternance des copolymères a été longtemps discutée. Bartlett et Nozaki^[10] ont proposé la première fois une telle participation pour expliquer la nature *alt*ernée de quelques copolymères dès 1946. Walling *et al*.^[11] ont postulé que l'alternance observée résulte d'un abaissement de l'énergie d'activation avec les réactions de propagation relatives aux homopropagations dues aux différences de polarité entre l'extrémité de macro-radical et le monomère qui s'ajoute.

Tsuchida et Tomono^[12] ont présenté un concept basé sur le fait que les comonomères "libres" et "complexés" peuvent participer dans des copolymérisations alternées. Des méthodes ont été développées afin de quantifier la participation de ce complexe AD dans la copolymérisation en utilisant des données cinétiques^[13, 14].

Otsu-model

Schéma 2 : Modèle d'obtention de copolymère *alt*erné par voie radicalaire

Mulliken^[15] précise que si le complexe adopte une configuration dans laquelle il y a une couverture maximale entre l' HOMO du donneur et à LUMO de l'accepteur, une stabilité des réactions de transfert de charge peut avoir lieu. Il est donc imaginable que si un AD s'ajoute à l'extrémité des radicaux d'une façon concertée, une stéréorégularité peut être induite dans la chaîne du copolymère. Le degré de stéréorégularité peut être lié à la quantité de complexe qui participe aux étapes de propagation.

Fujimori *et al.*^[16] ont mesuré la vitesse initiale de la copolymérisation radicalaire de l'anhydride maléique (A) avec le butylvinyl éther (D) dans le chloroforme à 50 °C, et ils ont mesuré la participation du complexe de transfert de charge formé par dilatométrie par la méthode de Georgiev.

La vitesse maximale est toujours reliée à la composition équimolaire dans la stabilité des radicaux. Ainsi, dans la copolymérisation de l'anhydride maléique (AM), la vitesse maximale apparait sur les compositions riches en AM quand le comonomère est le styrène [12, 17] et sur les compositions pauvres en AM quand le comonomère est un éther vinylique ou les

monooléfines^[18, 19]. Généralement, il est considéré que les deux monomères ainsi que le complexe accepteur- donneur participent à l'alternance dans la copolymérisation (Schéma 3).

A : Accepteur, D : Donneur, k : constante de vitesse, C : complexe de transfert de charge

Schéma 3 : Mécanisme de copolymérisation radicalaire de type accepteur donneur

Une autre théorie [20, 21] stipule que l'alternance en copolymérisation radicalaire est due à la différence de polarité des monomères. La formation de complexe est d'autant plus favorisée que la différence de polarité des monomères est élevée. La capacité de deux monomères à copolymériser est estimée par les paramètres d'Alfrey-Price Q et e. La valeur de e représente le caractère électro-donneur ou électro-attracteur de la double liaison, tandis que les valeurs de Q sont corrélées avec le degré de conjugaison de la double liaison vinylique du monomère avec ses substituants. Un monomère est d'autant plus donneur que la valeur de e est négative. Au contraire, plus cette valeur est positive et importante (e >0), plus le monomère est accepteur. Donc pour des paramètres e très différents, la copolymérisation présente un caractère alterné. Quant aux facteurs Q, ils permettent d'établir la facilité de copolymériser. Ainsi si ces valeurs sont du même ordre de grandeur, les monomères copolymérisent facilement.

Le tableau suivant rassemble les valeurs de Q et e de quelques monomères accepteurs et donneurs.

Tableau 1 : Valeur des paramètres Q et e pour des monomères donneurs de type éthers vinyliques et accepteurs d'électrons.

Nom	Formule	Q	e	Références
Phenyl vinylether	O Ph	0,046	-2,16	[22, 23]
Isobutyl	IsoBu	0,023	-1,77	[24, 25]
vinylether	, 0	0,003	-1,27	[26]
2-Chlorethyl vinylether	∕o^ Cl	0,017	-1,58	[27-30]
Tert-butyl vinylether	∕o tBu	0,15	-1,58	[23]
Octyl vinylether	O C8H17	0,020	-1,57	[20]
n-Butyl	C_4H_9	0,087	-1,2	[25, 31]
vinyléther		0,038	-1,5	[26]
Ethyl vinyléther	O_C ₂ H ₅	0,032	-1,17	[23, 27]
Dodecyl vinyléther	O-C ₁₂ H ₂₅	0,060	-0,68	[25, 32, 33]
		0,23	2,25	[25, 27-29, 34]
Anhydride maléique	0000	0,86	3,69	[26]
Anhydride itaconique	000	2,50	0,88	[25]
Dibutyl itaconate	C ₄ H ₉ OOC COOC ₄ H ₉	0,82	0,57	[25]
Diéthyl maléate	C ₂ H ₅ OOC COOC ₂ H ₅	0,059	1,49	[25]
N-Cyclohexyl maleimide	O N O	3,23	1,48	[35, 36]
Butyl- maleimide	O N O Bu	0,88	3,70	[37]
Maleimide		1,73	2,56	[38, 39]
	O H	0,94	1,86	[26]

Nous constatons que les monomères éthers vinyliques présentent des valeurs e négatives et les monomères comme l'anhydride maléique, les maléates et les maléimides des valeurs positives, Les valeurs Q des éthers vinyliques s'approchent de 0 et leurs valeurs de e sont négatives, ce qui explique leur incapacité à homopolymériser.

Concernant la copolymérisation radicalaire d'éthers vinyliques phosphonés, il existe très peu de travaux dans la littérature.

Kohli $et~al.^{[40-42]}$ ont synthétisé des copolymères à partir du 2-vinyloxyéthylphosphonate de diisopropyle avec une série de maléimides, afin de modifier des surfaces chimiques sélectives avec des porosités contrôlées. Dans ces études, les auteurs ont intercalé entre les couches de polymères en croissance du bichlorure de zirconium afin de créer des liaisons Zr/PO_3^{2-} entre les couches non adjacentes, Le polymère a été synthétisé dans le chloroforme à 60 °C sous azote, pendant 18 h, en utilisant 5 % d'AIBN, le polymère résultant a une masse molaire de 7200 g/mol.

En général, les monomères phosphonés présentent une faible aptitude à polymériser ou à copolymériser par voie radicalaire, En effet, l'introduction d'un groupement phosphoné (-P(O)(OR)₂) génère une augmentation de l'encombrement stérique ainsi qu'un appauvrissement de la double liaison polymérisable par effet électro-attracteur. Ainsi, la position du groupement phosphonate par rapport à l'insaturation influe sur la réactivité du monomère.

Bingôl *et al.*^[43] ont homopolymérisé le vinyl phosphonate de diméthyle (VPDM), le vinyl phosphonate de diéthyle (VPDE) et le vinyl phosphonate de diisopropyle (VPDI) en présence d'AIBN, et ont démontré par spectroscopie de masse de haute résolution par électrospray (ESI-MS) que les bouts de chaîne résultent des réactions de terminaison et de transfert au monomère pour des oligo(VPDM) et l'oligo(VPDE). Par contre, pour le poly (VPDI), il y a un transfert de H'du groupement isopropyle vers le macro-radical en croissance. Ce transfert génère un radical tertiaire qui va amorcer la polymérisation du vinyl phosphonate de diisopropyle, conduisant à une liaison P-O-C dans la chaîne principale (Schéma 4).

Schéma 4 : Mécanisme de réactions de transfert proposé par Bingôl et al. [43]

Shulyndin *et al.*^[44] ont proposé un autre mécanisme basé aussi sur la réaction radicalaire en croissance par transfert de chaîne. Ils ont affirmé que l'intra-cyclisation a lieu entre le radical et les groupements phosphonate, conduisant à la génération d'une espèce radicalaire alkyle et à la création d'un cycle à cinq. Cette réaction a tendance à faire chuter fortement les masses molaires des copolymères. En outre, l'effet stérique du groupement phosphonate retarde les réactions de propagation, ce qui favorise la formation des réactions de transfert et de terminaison. Ce type de transfert intra-chaînes est représenté ci-dessous :

Ce chapitre présente la synthèse par voie radicalaire de copolymères phosphonés ayant un caractère alterné. Dans une première partie, les éthers vinyliques phosphonés seront copolymérisés avec l'anhydride maléique, Afin d'évaluer l'effet du groupement phosphonate sur la copolymérisation, des éthers vinyliques porteurs d'autres groupements seront aussi copolymérisés avec l'anhydride maléique, ces copolymérisations seront comparées en terme de cinétique en masse par analyse infra rouge transformée de fourrier, en taux de conversion, déterminés par RMN et en masses molaires analysés par CES.

Dans une seconde partie, le 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle sera copolymérisé avec une série de monomères accepteurs tels que l'anhydride itaconique, quelques maléimides et maléates de dialkyle.

A noter que nous avons rencontré des problèmes de solubilités des copolyméres phosphonés et fluoré, ce qui a rendu leurs caractérisations difficiles.

3. Copolymérisation radicalaire des éthers vinyliques phosphonés avec l'anhydride maléique

Les éthers vinyliques et l'anhydride maléique sont connus pour former des copolymères *alt*ernés ^[18, 45, 46], et leurs incapacités à s'homopolymériser par voie radicalaire, La formation du complexe de transfert de charge, pendant la polymérisation de l'isobutyl vinyl éther et l'anhydride maléique, donne une constante de complexation de 0,033 l/mol^[16] dans le chloroforme à 50°C. Cette étude met en évidence la participation du complexe de transfert de charge au cours de la réaction de propagation. Hao *et al.*^[47] se sont intéressés à la configuration et à la distribution de l'isobutyl vinyl éther et l'anhydride maléique dans le polymère, avec une constante de complexation de 0,023 l/mol dans le méthyléthyl cétone (MEK) à 25°C. La large proportion de la configuration cis de l'anhydride maléique dans le copolymère est attribuée à la participation du complexe dans la polymérisation.

Ce travail nous permettra de mettre en évidence l'influence du phosphore sur la réactivité des éthers vinyliques et les comparer aux éthers vinyliques fluorés et carbonés. Les éthers vinyliques utilisés pour copolymériser avec l'anhydride maléique sont les suivants : le 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle (EVC₂PMe), vinyloxyméthylphosphonate de diméthyle (EVC₁PMe), vinyloxyméhylphosphonate de diéthyle (EVC₁PEt), n-butylvinyl éther (BVE) et le 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecyl vinyl éther (FAVE-8), Il faut noter qu'aucun de ces monomères n'homopolymérise dans ces conditions réactionnelles.

Les copolymères formés avec l'anhydride maléique sont synthétisés en solution, avec 3 % d'AIBN à 70 °C, pendant 20 h, avec une stœchiométrie 1/1 pour les deux monomères (Schéma 5).

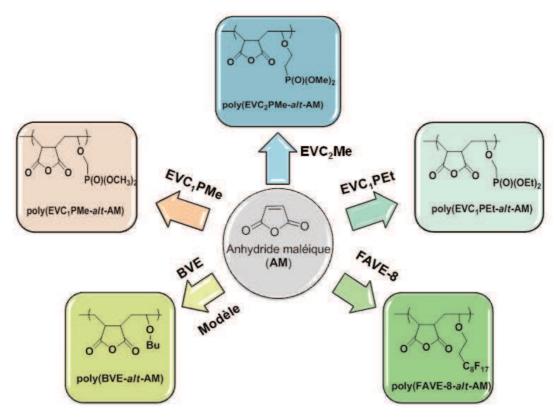


Schéma 5 : Synthèse des copolymères anhydride maléique avec différents éthers vinyliques

3.1. Copolymérisation du 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle avec l'anhydride maléique poly (EVC₂PMe -alt-AM)

Nous disposons de peu de bibliographie sur les conditions expérimentales de la copolymérisation par voie radicalaire des éthers vinyliques phosphonés et l'anhydride maléique, Negrell-guirao *et al.*^[48] ont réalisé la copolymérisation radicalaire de l'anhydride maléique avec un éther allylique phosphoné (le 5-éthyl-5-(allyloxyméthyl)-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinane) à une stœchiométrie 1/1 des deux monomères, avec 5 % molaire d'AIBN à 70 °C dans l'acétonitrile, avec un rendement de 80 %.

La synthèse du poly(EVC₂PMe-*alt*-AM) dans l'acétonitrile a donné un résultat négatif (pas de polymérisation), c'est pourquoi nous avons changer de solvant.

Schéma 6 : Copolymérisation radicalaire de l'EVC₂PMe avec l'AM

Après 20 h de réaction (Schéma 6), le polymère est analysé sans purification en RMN ¹H et a montré une conversion presque totale des deux monomères. Pour obtenir le copolymère pur, après élimination des réactifs résiduels, il est nécessaire de le précipiter dans le l'éther diéthylique. A partir de l'analyse RMN ¹H (Figure 1), on observe les pics correspondants au copolymère, les méthylènes CH₂P, CH₂ du groupement vinyle, les protons (a et b) de l'anhydride maléique qui résonnent entre 1 et 3 ppm, Les signaux massif entre 3,41 à 4,49 ppm correspondent au groupement méthyle (OCH₃)₂, CH₂ et CH lié à l'oxygène.

Le spectre RMN ³¹P montre la présence d'un pic vers 31,7 ppm correspondant au phosphore de l'éther vinylique phosphoné. (le pic du monomère EVC₂PMe résonne vers 30,6 ppm).

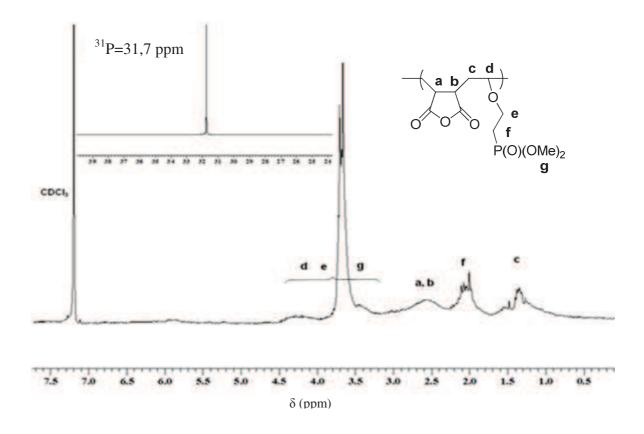


Figure 1: Spectre RMN ¹H accumulé dans le CDCl₃ deutéré du copolymère poly(EVC₂PMealt-AM) précipité dans l'éther diéthylique

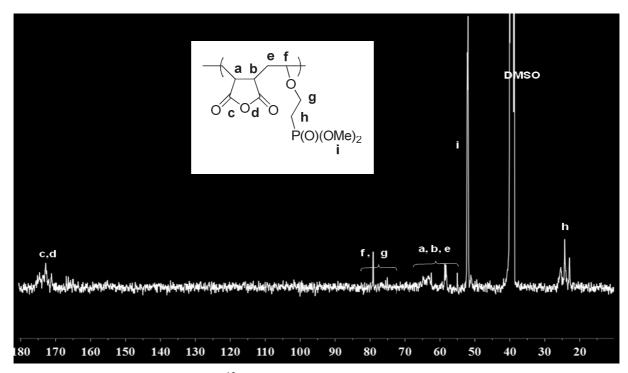


Figure 2 : Spectre RMN ¹³C accumulé dans le DMSO deutéré, du copolymère poly(EVC₂PMe-*alt*-AM) précipité dans l'éther diéthylique.

L'analyse du spectre RMN ¹³C (Figure 2) du copolymère montre la présence d'un triplet à 24,7 ppm qui correspond au carbone adjacent au phosphore P <u>C</u>H₂ (**h**), les signaux entre 50,3 et 63,4 ppm correspondent aux carbones **i**, **a**, **b**, **e**, les carbonyles <u>C</u>O (**c**, **d**) de l'anhydride maléique quant à eux résonnent entre 170,1 et 176,1 ppm.

La formation de ce copolymère ne peut être que *alt*ernée car les deux monomères n'homopolymèrise pas par voie radicalaire.

3.2. Copolymérisations radicalaires du vinyloxyméthylphosphonate de diéthyle et de diméthyle avec l'anhydride maléique poly(EVC₁PEt -alt-AM) et poly(EVC₁PMe -alt-AM)

Les copolymérisations radicalaires de l'EVC₁PMe et l'EVC₁PEt avec l'anhydride maléique ont été réalisées comme décrites dans le Schéma 7 et Schéma 8 respectivement.

Schéma 7 : Copolymérisation radicalaire de l'EVC₁PMe avec l'AM

Nous avons choisi de synthétiser d'autres copolymères à base d'éthers vinyliques phosphonés avec l'anhydride maléique, à savoir, le vinyloxyméthylphosphonate de diméthyle et le vinyloxyméthylphosphonate de diéthyle (Schéma 8), afin de comparer l'influence du groupement phosphonate sur la fonction éther. Après 20 h de réaction, les bruts réactionnels ont été purifiés dans le diéthyl éther, ensuite analysés par RMN ¹H, ³¹P.

L'analyse RMN¹H (Figure 3) du poly (EVC₁PMe-*alt*-AM) purifié dans le diéthyl éther permet de confirmer la structure attendue, les différents déplacements chimiques des protons sont regroupés dans le Tableau 2.

Schéma 8 : Copolymérisation radicalaire de l'EVC₁PEt avec l'AM.

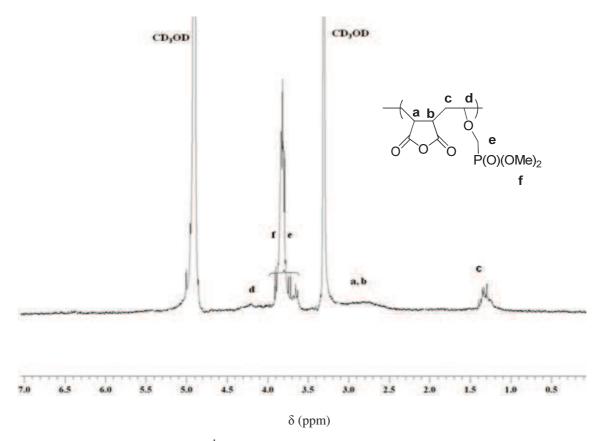


Figure 3 : Spectre RMN ¹H accumulé dans le méthanol deutéré, du copolymèrepoly (EVC₁PMe-*alt*-AM) précipité dans l'éther diéthylique

Tableau 2: Déplacements chimiques des différents protons du poly (EVC₁PMe-*alt*-AM)

Nature du proton	δ (ppm)
CH ₂ (c)	1,25-1,42
$C\underline{\mathbf{H}}_{3}\left(\mathbf{f}\right)$	
-OC <u>H</u> (d)	→ 3,58- 4,40
$O-C\underline{H}_2-P(e)$	
-C <u>H</u> -(a,b)	2,44-3,12

L'analyse RMN ³¹P du poly(EVC₁PMe-*alt*-AM) donne un pic large vers 26,5 ppm, ce shift par rapport au monomère (22 ppm) est dû au changement de l'environnement du phosphore avec la formation d'un carbone asymétrique et aussi au changement du solvant deuteré utilisé lors de l'analyse, chloroforme deutéré pour l'EVC₁PMe et le DMSO deutéré pour le copolymère poly(EVC₁PMe-*alt*-AM).

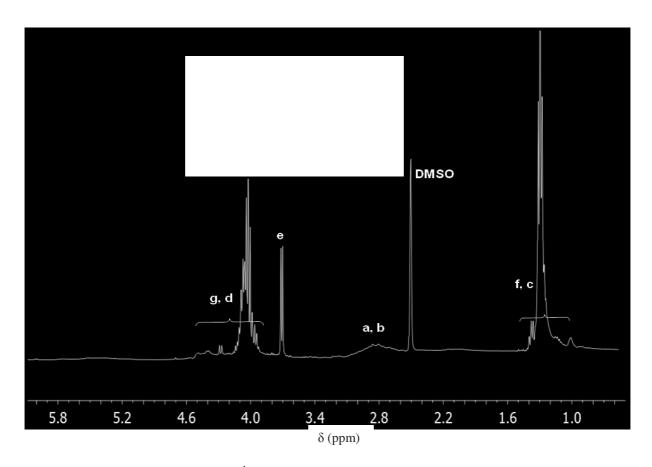


Figure 4 : Spectre RMN ¹H accumulé dans le DMSO deutéré du copolymère poly(EVC₁PEt-*alt*-AM) précipité dans l'éther diéthylique

L'analyse RMN ¹H (Figure 4) indique la présence des pics correspondant aux protons du poly (EVC₁PEt-*alt*-AM), les différents déplacements chimiques des protons et carbone sont regroupés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Déplacement chimiques des différents protons du poly (EVC₁PEt-alt-AM)

Nature du proton	δ (ppm)
$-C\underline{H}_3(f)$, $-C\underline{H}_2(c)$	1,01-1,34
$-OC\underline{H}_{2}\left(\mathbf{g}\right)$	
$-OC\underline{H}_{2}(g)$ $-OC\underline{H}(d)$	3,90-4,59
$-\mathbf{O}-\mathbf{C}\underline{\mathbf{H}}_{2}-\mathbf{P}\left(\mathbf{e}\right)$	3,70
-C <u>H</u> -(a,b)	2,62-3,11

L'analyse RMN ³¹P (Figure 5) donne un pic large vers 18,6 ppm du poly (EVC₁PEt-*alt*-AM) avec un shift par rapport au monomère éther vinylique phosphoné. Nous remarquons aussi

l'apparition d'un pic à 15,0 ppm, qui démontre l'existence d'un produit secondaire; cependant, il est difficile de déterminer la nature de ce dernier.

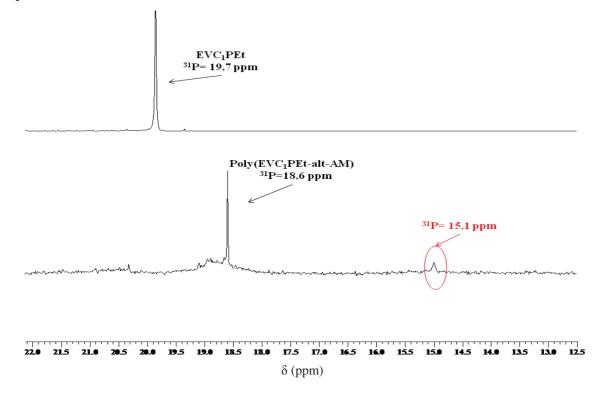


Figure 5 : Spectre RMN ³¹P accumulé dans le DMSO deutéré du copolymèrepoly(EVC₁PEtalt-AM) précipité dans l'éther diéthylique

3.3. Copolymérisations du butyl vinyl éther et 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodécyl vinyl éther (FAVE-8) avec l'anhydride maléique :

Les synthèses des copolymères (Schéma 9 et Schéma 10) ont été réalisées comme décrit auparavant, après 20 h de réaction, le taux de conversion (calculé par RMN ¹H du brut réactionnel) en polymère est presque total pour les deux couples, après précipitation du polymère fluoré dans le pentane et le polymère carboné dans le méthanol.

FAVE-8 AM
$$\frac{3 \% \text{ AIBN}}{\text{CHCl}_3, 70 °C}$$
 C_8F_{17} poly(FAVE-8-alt-AM)

Schéma 9 : Copolymérisation radicalaire du FAVE-8 avec l'AM

Schéma 10 : Copolymérisation radicalaire du BVE avec l'AM

L'analyse RMN 19 F du poly(FAVE-8-*alt*-AM) est présentée dans la Figure 6. On note des signaux avec des déplacements chimiques entre -126,2 et -113,6 ppm correspondants aux différents groupements $-C\underline{\mathbf{F}}_2$ de la chaîne latérale fluorée, à -80,9 ppm un triplet correspondant au groupement $-C\underline{\mathbf{F}}_3$.

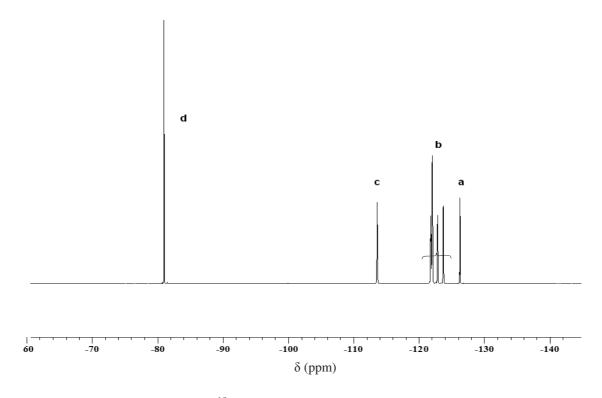


Figure 6 : Spectre RMN ¹⁹F accumulé dans l'acétone deutéré du copolymère poly(FAVE-8-*alt*-AM) précipité dans le pentane.

Quant au copolymère carboné poly(BVE-alt-AM), il a été précipité dans le méthanol pour

ouvrir le cycle de l'anhydride maléique en hémister et faciliter sa solubilité dans les solvants organiques, La Figure 7 représente son spectre RMN du proton, Nous observons la présence d'un pic large caractéristique du proton acide vers 8,05 ppm, Les $C\underline{\mathbf{H}}_2$, $C\underline{\mathbf{H}}$ et le $C\underline{\mathbf{H}}_3$ (**c**, **f**, **g**) liés à l'oxygène sont sous forme de massif entre 2,72 et 4,62 ppm, Les protons du méthylène $-C\underline{\mathbf{H}}_2$ (**h**, **i**) résonnent entre 1,21 et 1,68 ppm, les méthines (**a**, **b**) quant à eux résonnent vers 1,89- 2,39 ppm, enfin les méthyles (**j**) sont situés à 0,94 ppm.

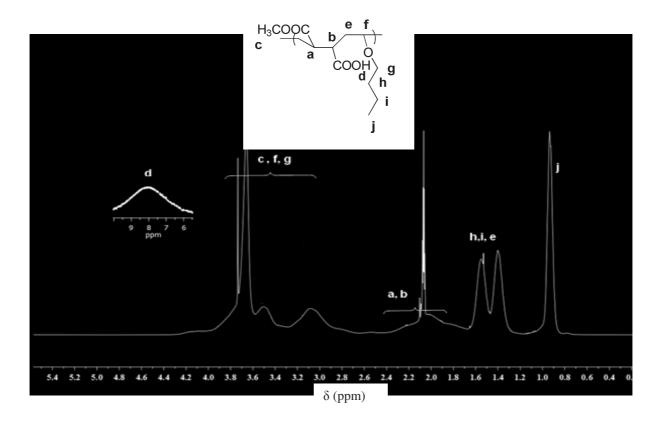


Figure 7 : Spectre RMN ¹H accumulé dans l'acétone deutéré du copolymére poly (BVE-*alt*-AM) précipité dans le méthanol

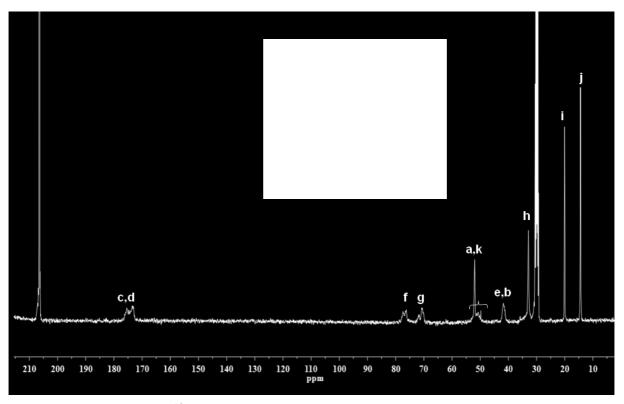


Figure 8 : Spectre RMN ¹³C accumulé dans l'acétone deutéré du copolymére poly (BVE-*alt*-AM) précipité dans le méthanol

L'analyse du spectre RMN ¹³C (Figure 8) du copolymère montre la présence de trois singulets à 14,4, 20,0 et 32,9 ppm correspondants respectivement aux carbones **j**, **i** et **h**, entre 40 à 55 ppm des signaux qui correspondent aux carbones (**a**, **k**, **e**, **b**). Les signaux des carbones **f** et **g** apparaissent entre 68,8 et 79,6 ppm, les carbonyles **C**O de l'anhydride maléique quant à eux résonnent entre 172,2 et 177,9 ppm.

3.4. Analyses CES des copolymères éthers vinyliques avec l'anhydride maléique

L'analyse CES des copolymères a été réalisée dans le DMF, PMMA comme étalon. Les différentes masses molaires sont regroupées dans le Tableau 3. Nous observons des masses molaires moyennes de 7000, 1100 et 900 g.mol⁻¹ des poly(EVC₂PMe-*alt*-AM), poly(EVC₁PEt-*alt*-AM) et poly(EVC₁PMe-*alt*-AM) respectivement. La masse molaire la plus élevée est obtenue avec le BVE (400000 g.mol⁻¹). Ce copolymère présente une masse molaire très élevée, qui montre ainsi que la copolymérisation est d'autant plus favorable aux éthers qui ne contiennent pas de groupements électro-attracteurs tels que le phosphore ou le fluor.

Dans le cas des monomères porteurs de groupements phosphonés, les masses molaires sont bien plus faibles, ce qui est du à la présence de réactions de transfert de chaîne lors des réactions de polymérisation radicalaire. Il est cependant difficile d'identifier le mécanisme exact de transfert de chaîne. Ce résultat confirme que les réactions de transfert de chaîne sont présentes et sont d'autant plus importantes selon la structure de l'éther vinylique phosphoné. Nous pouvons ainsi les classer en fonction de leur potentiabilité à conduire à des réactions de transfert.

$$EVCP_1Et > EVC_1PMe >> EVC_2PMe$$

Nous pouvons conclure que les monomères en C_1 sont plus favorables aux réactions de transfert car ils ont deux groupements attracteurs l'oxygène et le phosphore alors que le monomère C_2 a un seul groupement attracteur O ou P.

Tableau 3 : Masses molaires des copolymères synthétisés

Copolymères	Mn	Ip
	(g/mol)	
poly(EVC ₂ PMe-alt-AM)	7000	1,06
poly(EVC ₁ PMe-alt-AM)	1100	1,09
poly(EVC ₁ PEt-alt-AM)	900	1,09
poly(FAVE-8-alt-AM)	7100	1,01
poly(BVE-alt-AM)	400000	1,87

Notant que pour des problèmes de solubilité, les valeurs des Ip sont plus faibles que celles attendues, ceci s'explique par le fait que nous avons effectué un fractionnement pour préparer l'échantillon.

3.5. Suivis Cinétiques par infra rouge transformée de fourrier:

Nous avons décidé de suivre les cinétiques de copolymérisations par l'IRTF.

Le principe de l'analyse infra-rouge résolue à temps réel consiste à visualiser l'évolution d'une réaction par la modification d'une ou plusieurs bandes d'absorption correspondant aux fonctions mises en jeu. Ainsi, dans nos expériences, nous devrions observer la disparition des

bandes d'absorption d'élongation de la double liaison de l'éther vinylique ainsi que les doubles liaisons des différentes bandes caractéristiques des comonomères utilisés. Le rapport d'aire d'une bande qui évolue par rapport à une bande qui reste inchangée représente la conversion en fonction du temps. Elle est calculée selon l'expression suivante :

$$\alpha = \left(1 - \frac{\left(\frac{A(double\ liaison)}{A(\ r\'ef\'erence)}\right)t}{A(\ r\'ef\'erence)}\right)t = 0$$
* 100

A (double liaison) représente la bande d'élongation variable A (référence) représente la bande d'élongation invariable

Les bandes à observer sont les bandes d'élongation correspondant à la double liaison (C=C) du groupement éther vinylique. Cette bande apparaît comme un doublet à 1638 et 1623 cm⁻¹ elle est caractérisée par une forte intensité par rapport à la bande d'élongation du lien C=C dans les alcènes normaux. Elle apparaît fréquemment comme un doublet résultant des l'absorption des isomères de rotation (Schéma 11).

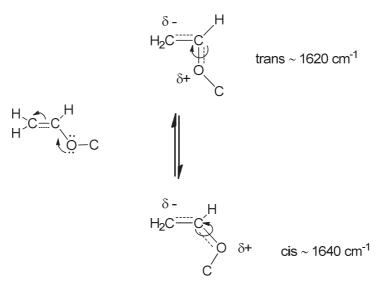


Schéma 11 : Isomères de rotation des éthers vinyliques

La coplanéite dans l'isomère trans permet une résonance maximale, réduisant ainsi plus efficacement le caractère de double liaison du lien alcène. L'encombrement stérique réduit la résonance dans l'isomère cis^[49]. Nous avons aussi suivi la bande d'élongation de la double liaison du groupement anhydride maléique (1632 cm⁻¹) Celle-ci étant superposée à celle de l'éther vinylique, nous n'avons pas pu la voir clairement.

Sur la Figure 9 et la Figure 10, nous donnons les spectres IRTF de l'EVC₂PMe, l'anhydride maléique et celui du mélange à l'instant t=0, ainsi qu'un exemple de la disparition de la bande d'absorption des doubles liaisons des groupements éther vinylique phosphoné en fonction du temps.

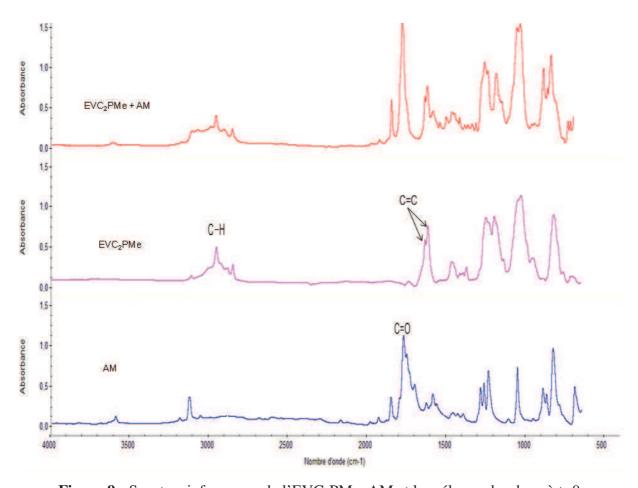


Figure 9 : Spectres infra-rouge de l'EVC₂PMe, AM et le mélange des deux à t=0

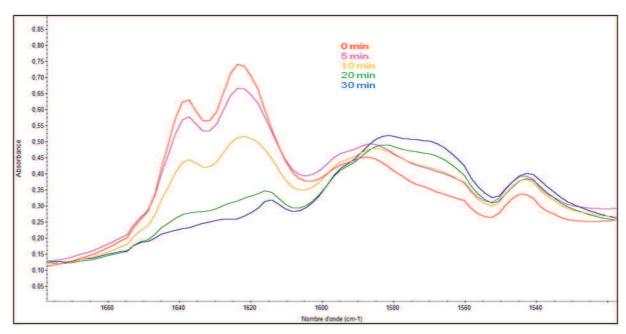


Figure 10 : Evolution de l'intensité des bandes d'absorption υc=c à 1623 et 1638 cm⁻¹ en fonction du temps

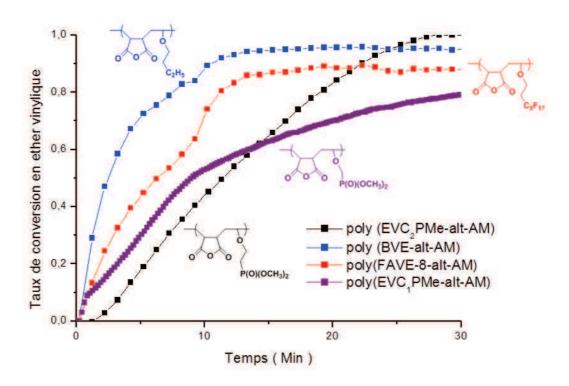


Figure 11 : Suivi de conversion en copolymérisation AD (en présence d'AIBN) à 80°C par IRTF

Cette étude nous permet de comparer la réactivité des monomères éthers vinyliques en copolymérisation avec l'anhydride maléique.

La Figure 11 représente le taux de conversion en éthers vinyliques en fonction du temps. Nous remarquons au bout de 30 min une conversion totale en monomère EVC₂PMe, tandis que pour l'EVC₁PMe, la conversion est de 70 %. Le BVE et le FAVE-8 ont quant à eux des conversions respectifs de 90 % et de 85 % au bout de 15 min sans atteindre la conversion totale même au bout de 60 min.

Nous notons que la vitesse de copolymérisation des éthers vinyliques phosphonés est plus faible que celle de l'éther vinylique carboné ou fluoré. Le groupement phosphonate semble ralentir la vitesse de copolymérisation. En outre, cet effet s'accentue quand ce groupement est plus proche de la fonction éther, cas de l'EVC₁PMe. Ce résultat démontre que l'effet électro-attracteur du groupement phosphoné est plus important sur la double liaison.

Enfin, en comparant le FAVE-8 avec l'EVC₂PMe pour lesquels l'espaceur est le même, nous notons une vitesse de réaction plus faible pour EVC₂PMe. Ce résultat peut s'expliquer par la capacité du phosphore à piéger les radicaux et ainsi à inhiber ou retarder le réaction de copolymérisation radicalaire, David *et al.*^[50] ont déjà observé ce phénomène lors de la polymérisation radicalaire contrôlée du MAPC₁.

4. Copolymérisation radicalaire du 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle avec différents monomères accepteurs

Nous avons choisi l'étude de la synthèse de copolymères à base du 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle (EVC₂PMe), éther vinylique électro-donneur, et une série de monomères électro-accepteurs, Le choix de l'EVC₂PMe est basé sur les résultats précédents : obtention de la masse molaire la plus élevée (7000 g,mol⁻¹), avec le moins de réaction de transfert de chaîne par rapport aux EVC₁PMe et EVC₁PEt.

Les copolymères formés avec le 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle sont synthétisés dans le chloroforme en présence de 3 % molaire d'AIBN à 70 °C, pendant 20 h, avec une stœchiométrie 1/1 pour les deux monomères (Schéma 12).

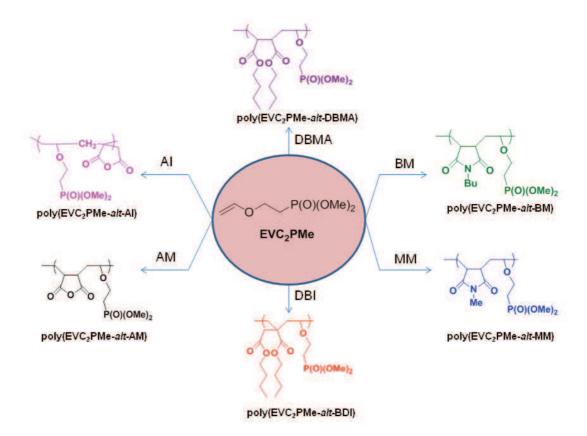


Schéma 12 : Synthèse des copolymères 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle avec différents monomères accepteurs

Cette partie du travail va permettre de comparer la réactivité des monomères accepteurs cités précédemment. Le Tableau 5 regroupe les différents résultats de taux de conversion pour les réactions de copolymérisation radicalaire. L'analyse RMN ¹H du brut réactionnel a montré une consommation presque totale chacun des deux monomères, sauf pour les copolymères à base de maléates, Au bout de 20 h, ils sont précipités dans différents solvants et analysés par RMN (¹H, ³¹P, ¹³C) et chromatographie par exclusion stérique.

Tableau 4 : Taux de conversion des différents monomères accepteurs donneurs.

Monomère (Donneur)	Co-monomère (Accepteur)	$C_0^{a)}$	$lpha_{M}^{b)}$	$lpha_{{\it C}0-{\it M}}^{c)}$
EVC ₂ PMe	AI	0,06	0,90	0,93
EVC ₂ PMe	DBMA	0,06	0,65	0,70
EVC ₂ PMe	DBI	0,06	0,74	0,93
EVC ₂ PMe	MM	0,06	0,98	0,90
EVC ₂ PMe	BM	0,06	0,97	0,99

- a) $C_0 = [amorceur]_0 / [monomère]_0$
- b) Conversion du monomère éther vinylique phosphoné obtenue par RMN ¹H après 20 h de copolymérisation,
- c) Conversion de monomères accepteurs obtenue par RMN ¹H après copolymérisation Amorceur : AIBN

Nous remarquons une consommation presque totale en EVC₂PMe quand les accepteurs sont forts. C'est le cas du méthylmaleimide, du butylmaleimide dont les conversions sont respectivement de 98 %, 97 % et 90 %. Tandis qu'avec les accepteurs faibles, tels que les dimaléates, la conversion ne dépasse pas les 75 %. Ces résultats montrent que l'association AD est plus facile avec les maléimides puisque ce sont des accepteurs forts et leurs polarités sont très différentes de celle de l'éther vinylique. Les maléates restent les moins réactifs vus leurs faibles polarités mais proche de l'éther vinylique et leur plus faible caractère électrodonneur.

4.1. Copolymérisation du 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle avec les maléimides.

Les maléimides sont connus comme des forts accepteurs d'électron et homopolymérisent et forment des copolymères *alt*ernés avec plusieurs monomères donneurs tels que le styrène^[51-58], l'α-méthylstyrene ^[59, 60], le chloroéthylvinyl éther ^[56, 61], l'isobutylène ^[62, 63], et le 2-vinylpyridine ^[55] par voie radicalaire, généralement via la formation d'un complexe, Cette *alt*ernance confère aux copolymères des propriétés uniques comme une grande stabilité thermique ^[55, 64, 65], une résistance au feu ^[66]...

4.1.1. Copolymérisation du 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle avec le butyl maléimide poly (EVC₂PMe-*alt*-BM)

Dans les mêmes conditions réactionnelles décrites auparavant, la synthèse du poly(EVC₂PMe-*alt*-AM) a été réalisé (Schéma 13).

Schéma 13 : copolymérisation radicalaire de l'EVC₂PMe avec le BM

La conversion a été calculée par RMN ¹H et donne 99 % en butyl maléimide et 97 % en éther vinylique phosphoné, Le brut réactionnel est ensuite précipité dans le diéthyl éther, les spectres RMN ¹H, ¹³C sont représentés dans les Figure 12 et Figure 13 respectivement.

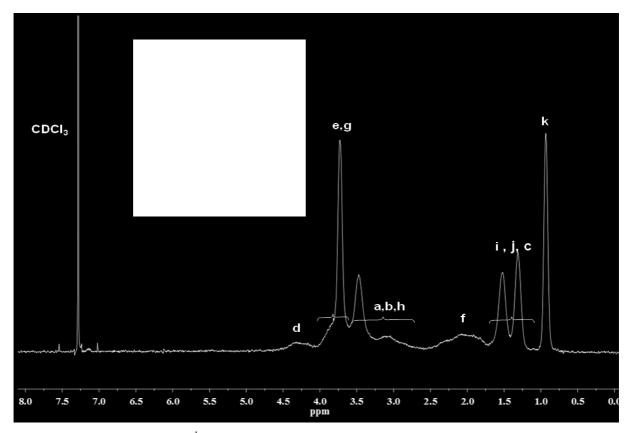


Figure 12 : Spectre RMN ¹H accumulé dans le CDCl₃ deutéré du (polyEVC₂PMe-*alt*-BM) précipité dans l'éther diéthylique.

La spectroscopie RMN ¹H montre la présence des protons **d**, **e**, **g** entre 3,52 et 4,43, les protons **a**, **b**, **h** résonnent entre 2,61 et 3,51. Le signal entre 1,71 et 2,53 correspond au proton **f**, le signal à 0,83 ppm correspond au proton **k**, quant aux protons **i**, **j**, **c**, ils résonnent antre 1,05 et 1,64.

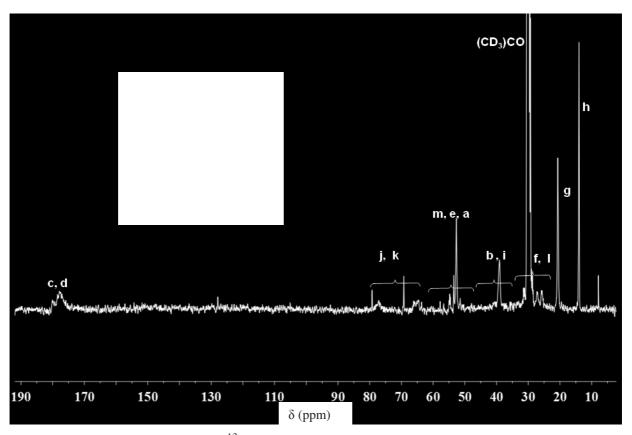


Figure 13 : Spectre RMN ¹³C accumulé dans l'acétone deutéré, du copolymére poly(EVC₂PMe-*alt*-BM) précipité dans l'éther diéthylique

Nous observons en RMN ¹³C les carbonyles du maléimide entre 175,6 à 180,0 ppm (**c**, **d**), entre 63,6 et 79,3 ppm les carbones **j** et k , les carbones **m**, **e**, **a** résonnent entre 49,8 et 58,9 . A 14,0 ppm et 20,7 ppm apparaissent les signaux des carbones **h** et **g** respectivement. Entre 24, 8 et 31,7 ppm correspondent aux les méthylènes **f** et **l**. Les carbones **b** et **i** résonnent entre 38,2 et 42,0 ppm.

4.1.2. Copolymérisation du 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle avec le méthyl maléimide poly(EVC₂PMe-*alt*-MM)

Schéma 14 : Copolymérisation de l'EVC₂PMe avec le MM

Dans les mêmes conditions expérimentales citées précédemment, nous avons synthétisé le poly(EVC₂PMe-*alt*-MM) (Schéma 14) avec un taux de conversion presque total, calculé par RMN ¹H (98 % de l'éther vinylique et 90 % du méthylmaléimide), Le brut réactionnel est ensuite précipité dans le diéthyl éther, et analysé par RMN ¹H et ¹³C (Figure 14 et Figure 15) respectivement.

L'analyse RMN ³¹P montre la présence d'un pic large vers 31,2 ppm correspondant au phosphore du copolymère.

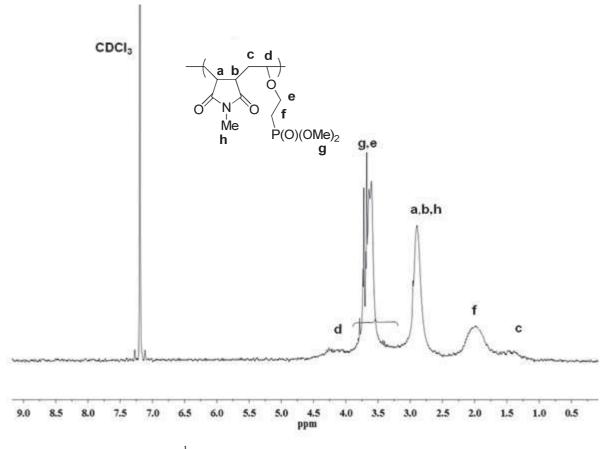


Figure 14 : Spectre RMN ¹H accumulé dans le CDCl₃ deutéré, du poly(EVC₂PMe-*alt*-MM) précipité dans l'éther diéthylique

A partir de l'analyse RMN 1 H, nous observons les signaux correspondants au copolymère, entre 1,26 et 2,39 ppm résonnent les protons \mathbf{c} et \mathbf{f} , ceux du maléimide (\mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{h}) entre 2,39 et 3,25 ppm, les signaux des protons \mathbf{e} et \mathbf{d} sous forment d'un massif entre 3,26 et 4,51 ppm avec les protons des méthyles liés au phosphore ($OC\underline{\mathbf{H}}_3$)₂(\mathbf{g}).

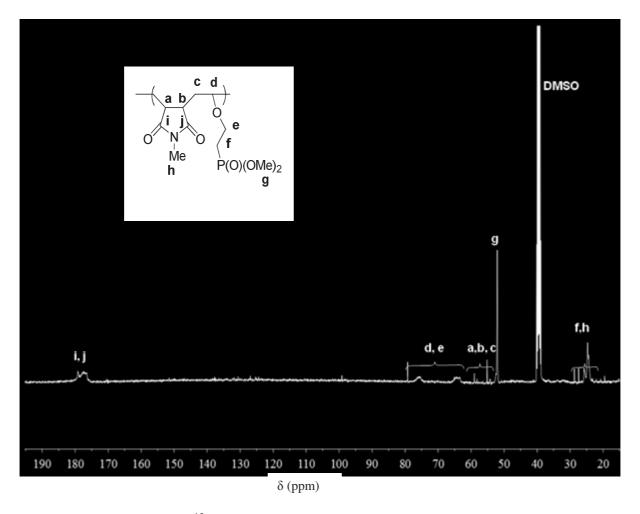


Figure 15 : Spectre RMN ¹³C accumulé dans le DMSO deutéré du poly(EVC₂PMe-*alt*-MM) précipité dans l'éther diéthylique

4.2. Copolymérisation du 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle avec les maléates :

Les maléates sont connus pour leur faible réactivité par rapport aux maléimides mais peuvent être une *alt*ernative à ces derniers puisqu'ils sont hydrolysables. Très peu d'études ont été faites sur ces accepteurs faibles en copolymérisation radicalaire conventionnelle.

4.2.1. Copolymérisation du 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle avec le dibutylmaléate poly(EVC₂PMe-alt-DBMA):

Le copolymère a été synthétisé par voie radicalaire (AIBN 3 %), à 70 °C dans le chloroforme (Schéma 15). Après 20 h de réaction, nous obtenons un brut visqueux jaunâtre avec des taux de conversion de 65 % de l'éther vinylique et 70 % de dibutyl maléate. Le brut réactionnel est ensuite solubilisé dans l'acétone et précipité dans l'eau.

Schéma 15 : Copolymérisation de l'EVC₂PMe avec le DBMA.

Les analyses RMN ¹H et ¹³C confirme la structure du copolymère, les spectres sont représentés dans la Figure 16 et la Figure 17 respectivement. L'analyse RMN ³¹P donne un signal à 31,1 ppm.

L'analyse RMN ¹H nous montre les protons du méthyle (**k**) à 0,87, les protons **i**, **j**, **c** entre 1,10 et 1,74, les methines du dibutylmaléate résonnent entre 2,40 et 3,15 ppm (**a**, **b**), les protons (**d**, **e**, **h**) et les méthyles (**g**) du groupement phosphonate l'éther entre 3,23 et 4,24 ppm, les méthylènes P-C $\underline{\mathbf{H}}_2$ et -C $\underline{\mathbf{H}}_2$ résonnent entre 1,80 et 2,31 ppm (**c**, **f**).

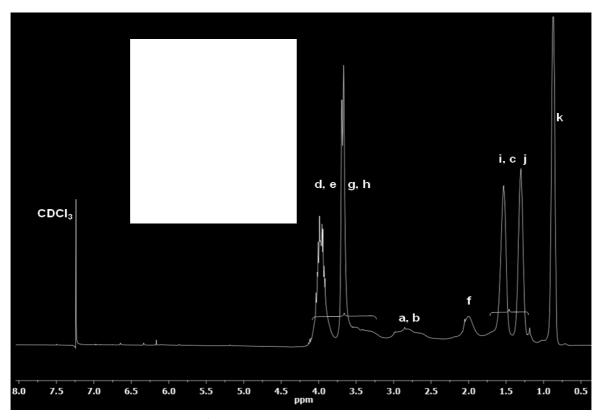


Figure 18 : Spectre RMN ¹H accumulé dans le CDCl₃ deutéré du poly(EVC₂PMe-*alt*-DBMA) précipité dans l'eau

4.2.2. Copolymérisation du 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle avec le dibutyl itaconate poly(EVC₂PMe-*alt*-DBI) :

Schéma 16 : Copolymérisation de l'EVC₂PMe avec le DBI

Selon les conditions opératoires précédemment citées, nous avons effectué la copolymérsation de l'éther vinylique phosphoné avec le dibutylitaconate en solution (Schéma 16). L'étude RMN ¹H du milieu réactionnel (sans purification), après 20 h a montré une conversion de 93 % pour le dibutyl itaconate et 75 % pour l'éther vinylique phosphoné, En effet, le

dibutylitaconate a tendance à homopolymériser par voie radicalaire et il est assez réactif malgré son encombrement^[67]. Le produit obtenu est solubilisé dans l'acétone et purifié dans l'eau, ce copolymère a été ensuite caractérisé par RMN ¹H, ¹³C et ³¹P.

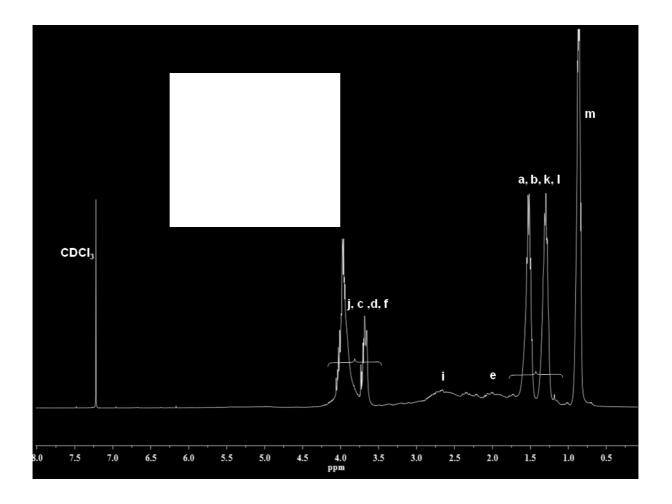


Figure 19 : Spectre RMN ¹H accumulé dans le CDCl₃ deutéré du poly(EVC₂PMe-*alt*-DBI) précipité dans l'eau

Nous observons en RMN ¹H (Figure 19) les signaux des protons correspondants aux groupements méthyles du dibutylitaconate résonnant à 0,86 ppm, les signaux des protons **a**, **b**, **k**, **l** apparaîssent entre 1,18 et 1,67 ppm, deux massifs entre 1,76 et 3,03 ppm correspondent aux protons **i** et **e**, quant aux protons **j**, **c**, **d**, **f**, ils résonnent entre 3,56 et 4,19 ppm.

La RMN ¹³C donne les principaux signaux carbones attendus avec la présence dominante du dibutylitaconate par rapport à l'éther vinylique phospphné. Un pic large à 31,1 ppm apparaît par l'analyse RMN ³¹P.

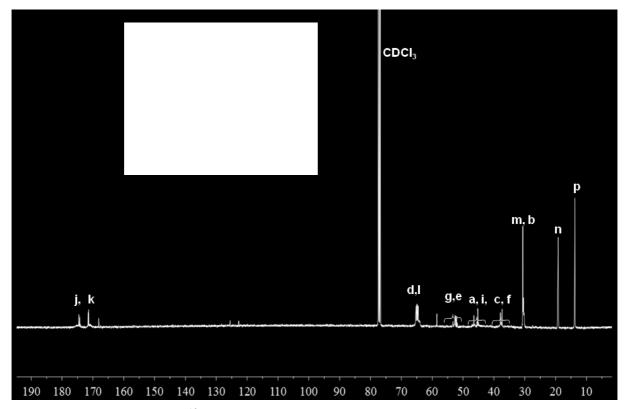


Figure 20 : Spectre RMN ¹³C accumulé dans le CDCl₃ deutéré du poly(EVC₂PMe-*alt*-DBI) précipité dans l'eau.

4.3. Copolymérisation du 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle avec l'anhydride itaconique poly(EVC₂PMe-alt-AI)

Schéma 17 : Copolymérisation radicalaire de l'EVC₂PMe avec l'AI.

L'anhydride itaconique peut homopolymériser ^[68-70] ou copolymériser avec une variété importante de monomères^[71-77] par voie radicalaire parce qu'il forme des radicaux tertiaires de forte réactivité^[73-75]. Il est plus réactif que l'anhydride maléique et représente un bon monomère pour introduire des fonctionnalités polaires dans les polymères. Il est très utilisé

dans l'industrie pharmaceutique afin d'obtenir de nouveaux principes bioactifs. En outre, il est biodégradable.

Le copolymère a été synthétisé à 70 °C dans le chloroforme avec 3 % molaire d'AIBN (Schéma 17). Après 20 h de réaction, il est solubilisé dans l'acétone et précipité dans le diéthyl éther. Le polymère est de couleur marron, visqueux, le taux de conversion brut est de 90 % en éther vinylique et de 93 % en anhydride itaconique. Les analyses RMN du ¹H et ¹³C et le ³¹P se font dans le DMSO deutéré et confirment la structure du copolymère. L'analyse par RMN ³¹P donne un pic large vers 31,1 ppm.

5. SUIVI CINETIQUE PAR INFRA ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURRIER:

Nous avons réalisé les cinétiques de copolymérisation de 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle avec l'anhydride itaconique, dibutyl maléate, dibutyl itaconate, méthyl maléimide et le butyl maléimide par suivi IRTF, comme précédemment décrit.

Les résultats des différentes cinétiques de copolymérisation sont illustrés dans le graphe suivant (Figure 21), où est exprimé le taux de conversion en EVC₂PMe en fonction du temps.

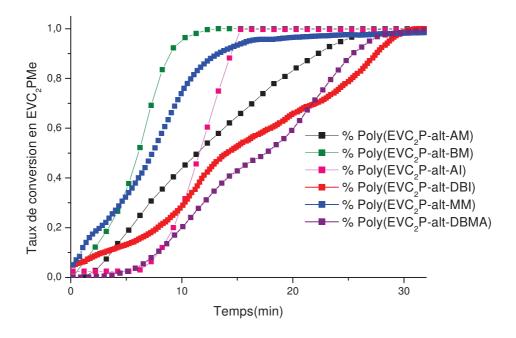


Figure 21 : Suivi de la conversion en EVC₂PMe durant la copolymérisation AD (en présence d'AIBN) à 80 °C par IRFT,

EVC₂PMe: 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle, AM: Anhydride Maleique, BM: butyl maleimide, AI: Anhydride Itaconique, DBI: Dibutyl itaconate, DBMA: Dibutyl maléate, MM: Méthylmaléimide,

Ces cinétiques mettent en évidence les vitesses des réactions de copolymérisation. Nous avons constaté des vitesses de réaction rapides, puisqu'au bout de 30 minutes, une conversion totale en EVC₂PMe avec tous les monomères accepteurs choisis est observée. De ce faite, nous pouvons dire qu'il y a formation de complexes assez forts avec des accepteurs forts comme l'anhydride maléique, l'anhydride itaconique, le méthylmaléimide et le butylmaléimide. Cependant, la différence de polarité entre les monomères accepteurs et donneurs est insuffisante pour prouver l'alternance des couples mais pour le cas de l'anhydride maléique et le 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle, des tests négatifs sur leurs homopolymérisations par voie radicalaire démontrent une alternance fortement probable. Par contre, pour les autres monomères qui s'homopolymérisent, l'alternance est probablement présente mais nous ne pouvons pas dire qu'il y a uniquement le copolymère alterné.

Une période d'inhibition a été remarqué pendant la copolymérisation de l'EVC₂PMe avec l'anhydride itaconique et le dibutylmaléate, puis une consommation rapide du monomère EVC₂PMe pour la copolymérisation avec le AI. Ces phénomènes sont dus probablement aux présences d'inhibiteurs de radicaux.

6. Analyses CES des copolymères éthers vinyliques avec l'anhydride maléique

Les masses molaires des polymères sont déterminées par CES et illustrées dans le Tableau 5. Nous constatons que les masses molaires moyennes en nombre sont faibles et ne dépassent pas 7000 g.mol⁻¹ avec des indices de polydispersité inférieurs à 2, En effet, il nous est impossible d'obtenir des masses molaires élevées avec ces systèmes, dans le chloroforme, dans le cas d'une copolymérisation radicalaire conventionnelle. Ceci est dû aux réactions de transfert des éthers vinyliques sur le polymère en croissance, sur le macroradical, ou sur le

solvant, sans négliger l'effet électro-attracteur du groupement phosphonate et l'effet de complexation du phosphore.

Ces résultats démontre que l'effet électro-attracteur des monomères est prononcé plus la masse molaire sera élevée.

Tableau 5 : Masses molaires des copolymères étalonnés dans le DMF.

Copolymères	Mn (Eq en PMMA)	Ip
	(g/mol)	
Poly (EVC ₂ PMe-alt-AM)	7000	1,06
Poly (EVC ₂ PMe-alt-DBMA)	4500	1,54
Poly (EVC ₂ PMe-alt-DBI)	3200	1,25
Poly (EVC ₂ PMe-alt-MM)	5000	1,92
Poly (EVC ₂ PMe-alt-BM)	3000	1,69
Poly (EVC ₂ PMe-alt-AI)	1700	1,24

Il est difficile de corréler entre la valeur de *e* qui représente l'effet attracteur des groupements monomères, d'une part, de la solubilité partielle de quelques copolymères et d'autre part de l'incertitude des valeurs *e* de ces monomères.

7. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé des copolymères par voie radicalaire conventionnelle des éthers vinyliques (monomères donneurs) avec différents monomères accepteurs, et particulièrement, avec des accepteurs forts, tel que les maléimides et l'anhydride maléique.

En premier lieu, nous avons synthétisé des copolymères à base d'éthers vinyliques phosphonés (EVC₂PMe, EVC₁PMe, EVC₁PEt) et de deux monomères de fonctionnalités différentes, à savoir, le n-butylvinyl éther (BVE) et le 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl vinyl éther (FAVE-8) avec de l'anhydride maléique.

Nous avons obtenu des conversions en éthers vinyliques phosphonés presque totales pour des masses molaires des copolymères allant de 1000 à 7000 g/mol.

L'étude cinétique de l'évolution de la copolymérisation en fonction en éther vinylique en fonction du temps à mis en évidence deux facteurs :

- ✓ l'espaceur entre la double liaison et le phosphonate joue un rôle sur la vitesse de réaction puisque une diminution de l'espaceur accroit l'effet électro-attracteur du phosphonate sur la double liaison de l'éther vinylique.
- ✓ La capacité du groupement phosphoné à "piéger" les radicaux, conduisant à un ralentissement de la vitesse de polymérisation.

Les traces CES ont également mis en évidence des réactions de transfert via le groupement phosphonate, Ces réactions de transfert ont été obtenues lorsque l'espaceur est en C₁.

Par la suite, nous avons copolymérisé le 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle (EVC₂PMe) avec différents monomères accepteurs. Il en résulte des conversions en EVC₂PMe presque totales. Cette étude nous a permis de remplacer certains monomères classiques tels que l'anhydride maléique et le dibutyl maléate par des monomères bio-sourcés à savoir l'anhydride itaconique et le dibutyl itaconate respectivement, tout en gardant leurs particularité d'être fonctionnalisable.

Là encore une étude cinétique a été réalisée, suivie par les analyses CES des copolymères. Les résultats montrent tout d'abord que c'est le caractère accepteur-donneur (paramètre e) qui détermine la meilleure association et la polarité à un degré moindre.

Ensuite, nous avons vu que plus l'effet éléctro-attracteur des monomères accepteur était élevé plus les masses molaire étaient élevés. Enfin, dans le cas de la copolymérisation entre EVC₂PMe et anhydride itaconique ou le dibutylmaléate, une période d'inhibition est observée qui pourrait être expliquée probablement par la présence d'inhibiteur de radicaux de l'amorceur.

8. PARTIE EXPERIMENTALE

8.1. Réactifs

Le monomère éther vinylique phosphoné a été synthétisé comme nous l'avons décrit dans le chapitre II, le 1H,1H,2H,2H-perfluorodécyl vinyl éther (FAVE-8) a été offert par Unimatec-co les autres monomères sont commerciaux fourni par Fluka (n-BVE de pureté 97 %, N-méthyl maléimide 99 %, N-butyl maléimide 98 %) *et al*drich (dibutylmaléate 96 %, dibutylitaconate 96 %) , ainsi que les différents solvants utilisés (chloroforme, pentane, diéthyl éther), ces réactifs sont utilisés sans purification préalable, La recristallisation de l'anhydride maléique se fait dans le dichlorométhane , L'azoisobutyronitrile, est recristallisé dans le méthanol,

8.2. Copolymérisations :

Les réactions de copolymérisations ont été réalisées dans un tricol menu d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique chauffante, les deux comomonères sont introduits ainsi que le chloroforme (4 équivalent par rapport aux nombre de mole totale des comonomères), dans le ballon et laisser barboter sous argon pendant 10 min, après l'arrêt du barbotage, on ajoute 3% d'AIBN, ensuite, on introduit le ballon dans un bain d'huile à 70°C. Après 20 h de réaction, le mélange est précipité dans différents solvants obtenant différents copolymères ; ils sont ensuite caractérisés par RMN ¹H ¹³C, ³¹P, CES.

Analyses RMN

Les analyses RMN ¹H, ¹³C, ³¹P et ¹⁹F ont été réalisé dans différents solvants tel que : CDCl₃, acetone- d₆, Diméthyl sulfoxide-d₆ ou le MeOH-d₄, dans un appareil spectromètre Bruker Avance 400 MHz s. Les références en ppm utilisées sont ppm/TMS, ppm/H₃PO₄ et le CFCl₃ respectivement.

✓ Synthèse du poly(EVC₂PMe-alt-MA)

RMN 1 H (400MHz, d-CDCl₃, δ): 3,41-4,49 (m, 9H, Hd, He, Hg), 1,75-2,29 (m, 2H, Hf), 2,29-3,17 (m, 2H, Ha, Hb), 1,07-1,58 (m, 2H, Hc).

RMN 13 C (400MHz, d₆-DMSO, δ): 170,1-176,1 (2C, Ci, Ch), 50,3-63,4 (5C, Ca, Cb, Cc, Cg), 72,0-97,8 (2C, Cd, Ce), 24,7 (Cf).

RMN 31 P (162 MHz,d₆-DMSO, δ): 31,7

✓ Synthèse du poly(EVC₁PMe-*alt*-MA)

RMN 1 H (400MHz, d₄-CH₃OH, δ): 3,58-4,40 (m, 9H, Hf, Hd, He), 2,44- 3,12 (m, 2H, Ha, Hb), 1,25-1,42 (m, 2H, Hc)

RMN 31 P (162 MHz, d₄-CH₃OH, δ): 26,5

✓ Poly(EVC₁PEt-alt-MA)

RMN 1 H (400MHz, d₆-DMSO, δ) : 1,01-1,34(m, 8H, Hc, Hf), 3,70 (d, 2H, He), 3,90-4,57 (m, 3H, Hg, Hd), 2,31-3,04 (m, 2H, Ha, Hb),

RMN 31 P (162 MHz, d₆-DMSO, δ) : 18,5 et 15,0

✓ Synthèse du poly(BVE-alt-MA):

RMN 1 H (400MHz, d₆-Acetone, δ): 0,94 (s, 3H, Hj), 1,21-1,68 (m, 6H, Hh, Hi, He), 1,89-2,39 (m, 2H, Ha, Hb), 2,72-4,62 (m, 6H, Hk, Hg, Hf), 8,05 (1H, Hm).

RMN 13 C (400MHz, d₆-Acetone, δ): 172,2-177,9 (2C, Cd, Cc), 68,8-79,6 (2C, Cf, Cg), 39,9-43,4 (2C, Cb, Ce), 14,4 (1C, Cj), 20,0 (1C, Ci), 32,9 (1C, Ch), 49,3-52,8 (2C, Ck, Ca).

✓ Synthèse du poly(FAVE-8-alt-MA)

RMN ¹⁹F (377 MHz, d₆-Acetone, δ):-80,9 (3F, Fc), -113,6 (2F, Fc), -126,3 (2F, Fa), (-121,8)-(-123,7) (10 F, Fb).

✓ Synthèse du poly(EVC₂PMe-alt-IA):

RMN 1 H (400MHz, d₆-DMSO, δ): 1,7-2,3 (6H, Hc, Ha, He), 2,7-4,2, (13H, Hk, Hd, He, Hb, Hc, Hd, Hf).

RMN 13 C (400MHz, d₆-DMSO, δ): 17-175 (2C, Cj, Ch), 22,8 et 24,2 (1C, Ce), 50,3-60,1 (8C, Ca, Cb, Cc, Cd, Ci, Ck).

RMN 31 P (162 MHz, d₆-DMSO, δ): 31,1

✓ Synthèse du poly(EVC₂PMe-*alt*-BM):

$$\begin{array}{c|c}
 & c & d \\
\hline
 & a & b \\
\hline
 & M & O \\
 & M & O$$

RMN 1 H (400MHz, CDCl₃, δ): 0,83 (s, 3H, Hk), 1,05-1,64 (m, 5H, Hi, Hj, Hc), 2,61- 3,51(m, 4H, Ha, Hb, Hh), 1,71-2,53 (m, 2H, Hf), 3,52- 4,43 (m, 9H, Hd, He, Hg).

RMN 13 C (400MHz, d₆-Acetone, δ): 175,6 -180,0 (2C, Cl, Cm), 49,8-58,9 (4C, Ca, Ch, Cg), 38, 2-42,0 (2C, Cb, Cc), 24,8-31,7 (2C, Cf, Cl), 14,0 (1C, Ck), 20,7 (1C, Cj).

RMN³¹P (162 MHz, d_6 -Acetone, δ): 31,0

✓ Synthèse du poly(EVC₂PMe-alt-MM):

$$\begin{array}{c|c} & c & d \\ \hline & a & b & \\ \hline & O & \\ & N & O \\ & N & \\ & Me & \\ & h & P(O)(OMe)_2 \\ & & g \end{array}$$

RMN 1 H (400 MHz, CDCl₃, δ): 1,26- 2,39 (m, 4H, Hc, Hf), 2,39-3,25 (m, 5H, Ha, Hb, Hh), 3,26-4,50 (m, 9H, Hd, He, Hg)

RMN ¹³C (400 MHz, d₆-DMSO, δ): 176,1-179,6 (2C, Ci, Cj), 24,4-28,76 (2C, Cf, Ch), 62,5-78,8 (2C, Cd, Ce), 51,0-59,4 (Ca, Cb, Cc, Cg)

RMN 31 P (162 MHz, d₆-DMSO, δ): 31,2

✓ Synthèse du poly(EVC₂PMe-alt-DBMA):

RMN 1 H (400MHz, CDCl₃, δ): 0,87 (s, 6H, Hk), 1,10-1,74 (10H, Hc, Hi, Hj), 2,40- 3,15 (2H, Ha, Hb), 3,23-4,24 (13H, Hd,He, Hg, Hh).

RMN 13 C (400MHz, CDCl₃, δ): 167,8-174,2 (2C, Cm, Cl), 13,6 (2C, Ck), 19,0 (2C, Cj), 30,4 (3C, Ci), 40,6-54,4 (5C, Ca, Cb, Cg), 58,2- 67,2 (4C, Cd, Ce, Ch) RMN 31 P (162 MHz, CDCl₃, δ): 31,1

✓ Synthèse du poly(EVC₂PMe-alt-DBI):

RMN 1 H (400MHz, CDCl₃, δ): 0,86 (s, 6H, Hk), 1,18-1,67 (m,12H, Hj, Hi, Ha, Hc), 1,76-3,03 (m, 4H, Hf, Hb), 3,56-4,19 (m, 7H, Hd, He,Hh).

RMN ¹³C (400MHz, CDCl₃, δ): 167,9-174,7 (2C, Cl, Cm), 13,6 (2C, Ck), 19,1 (2C, Cj), 30,3-30,6 (3C, Cn, Cb), 35,2-46,7 (2C, Cc, Cf), 51,2-53,6 (3C, Cg, Ce), 63,0-65,8 (3C, Ch, Cd). RMN ³¹P (162 MHz, d-CDCl₃, δ): 31,1

• Infra Rouge Transformé de Fourrier :

Les suivis cinétiques des différentes réactions de copolymérisation ont été réalisés par un spectromètre IRTF (Nicolet 6700 FT-IR) couplé un système de chauffe, cette méthode peut nous informer sur la différence de réactivité des monomères accepteurs- donneurs, la réaction se fait entre deux pastilles de KBr, les monomères sont équimolaires avec 3 % molaire

d'amorceur (AIBN), on rajoute au mélange un minimum de dichlorométhane afin de facilité l'homogénéité, il est séchée une fois poser sur la première pastille de KBr, Un système de chauffe est mis en place afin de régler la température souhaitée (80 °C), obtenu après une rampe de 10 min.

• Chromatographie exclusion stérique :

Les masses molaires des polymères sont déterminés par CES, étalonnées avec du PMMA dont les masses varient de 690 à 271400 g ,mol⁻¹ sur une pompe Varian équipé d'un détecteur indice de réfraction IR Shodex, de deux colonnes avec des pores PL-gel mix D à 70 °C et un débit de 0,8 ml,min⁻¹, l'éluant est le DMF, et dans une autre pompe étalonnée PMMA dont les masses varient de 200 à 2.000.00 g,mol⁻¹, deux colonnes avec des pores PL-gel mix C à 35°C, avec un débit de 1 ml/min.

9. REFERENCES

- 1. Mayo, F. R.; Lewis, F. M. J. Appl. Polym. Sci. **1944**, 66,1594-1601.
- 2. Stille, J. K.; Chung, D. C. Macromolecules, 1975, 8.
- 3. Cho, I.; Lee, J. Y. Macromolecules. **1983**, 16, 150.
- 4. Cho, I.; Lee, J. Y Macromolecules. **1983**, 16, 1245.
- 5. Lee, J. Y.; Cho, I. J Polym Sci Part A Polym Chem. **1987**, 25, 3089.
- 6. Cho, I.; Lee, J. Y. J Polym Sci Polym lett. **1983**, 21, 389.
- 7. Floriaczyk, T.; Sullivan, C.; Janovic, Z.; Vogl, O. Polym Bull. 1981, 5, 521.
- 8. Xi, F.; Bassett, W.; Vogl, O. J Polym Sci Polym Chem. **1983**, 21, 891.
- 9. Hall, H. K. Jr.; Pedias, A. B. Acc Chem Res. **1990**, 23, 3.
- 10. Bartlett, P. D.; Nozaki, K. J. Am. Chem. Soc. **1946**, 68, 1495.
- 11. Walling, C.; Briggs, E. R.; Wolfstirn, K. B.; Mayo, F. R. J.Am. Chem; Soc. **1948**, 70, 1537.
- 12. Tsuchida, E.; Tomono, T. Makromol. Chem. **1971**, 141, 265.
- 13. Yoshimura, M.; Mikawa, H.; Shirota, Y. Macromolecules. 1978, 11, 1085.
- 14. Georgiev, G. S.; Zubov, V. P Macromolecules. **1978**(14), 93.
- 15. Mulliken, R. S.; Person, W. B. Molecular Complexes: A Lecture and Reprint Volume, wiley interscience. **1969**.
- 16. Fujimori, K. Polymer Bulletin. **1985**, 13(5), 459-462.
- 17. Tsuchida, E.; Tomono, T.; Sano, H. Makromol. Chem. **1972**(151), 245.
- 18. Baldwin, M. G. J. Polym. Sci, Part A. **1965**(3), 703.
- 19. Zeegers, B.; Butler, G. B, J.Macromol. Sci.chem. A6, 1569.
- 20. Wailing, C.; Briggs, E.R.; Wolfstrin, K.B.; Mayo, F. R. JACS. **1948**, 70, 1537.
- 21. Boutevin, B.; Cersosimo F.; Youssef, B. Macromolecules. 1992, 25, 2842.
- 22. Brandrup, J.; Immergut, E. H. In: Polymer handbook, **1975**. 3rd ed. New York: Wiley Interscience.
- 23. Itho, T.; Iwatsuki, S. Macromol. Chem. Phys. **1997**, 198, 1997-2016.
- 24. Yang, J. Z.; Otsu, T. Polym Int. **1991**, 26, 63-68.
- 25. Young, L. J., *Tabulation of Q-e values* In: Ham G, editor.Copolymerization; New york: Wiley, **1964**. p. 845f.
- 26. Greenley, R. Z., *Polymer Handbook, Third Edition pp. 267-274, John Wiley & Sons* **1989**.
- 27. Iwatsuki, S.; Yamashita, Y. Makromol Chem. **1967**, 104, 263-274.

- 28. Iwatsuki, S.; Yamashita, Y. J Polym Sci. 1967, A5, 1753-63.
- 29. Kokubo, T.; Iwatsuki, S.; Yamashita, Y. Macromolecules. 1968, 1, 482-488.
- 30. Boutevin, B.; Cersosimo, F.; Youssef. B. Macromolecules. **1992**, 25, 2842-2846.
- 31. Kharas, G. B.; Ajbani, H. J Polym Sci. **1993**, A31, 2295-2303.
- 32. Kohli, P.; Scraton, A. B.; Blanchard, G. J. Macromolecules. **1998**, 31, 5681-5619.
- 33. Iwatsuki, S.; Yamashita, Y. Makromol Chem. 1967, 102, 232-244.
- 34. Basturkmen, M.; Rzaev, Z. M. O.; Akovali, G.; Kisakurek, D. J Polym Sci, 1995. A33: p. 7-13.
- 35. Hill, D. J. T.; Shao, P. J.; Wittaker, A. K. Polym. **2001**, 42, 4791-4802.
- 36. Schmid-Naake, G. D. M.; Leonhardt, K. Macromol. Chem. Phys. 1998, 199, 353-361.
- 37. Greenley, R. Z. Polymer hanbook, **1989**. 3rd: p. II/ 267.
- 38. Jiang, J.; Jia, X. Q.; Pang, Y. W.; Hung, J. L. J Mass Spectrum Pure Appl Chem. **1998**, A35, 781-792.
- 39. Braun, D.; Elsasser, H.; Haimer, K. Eur. Polym. J. **1997**, 33, 1819-1822.
- 40. Kohli, P.; Blanchard, G. J. Langmuir. 1999, 15(4), 1418-1422.
- 41. Kohli, P.; Blanchard, G. J. Langmuir. **2000**, 16(22), 8518-8524.
- 42. Kohli, P.; Rini, M. C.; Major, J. S.; Blanchard, G. J. J. Mater. Chem. **2001**, 11(12), 2996-3001.
- 43. Bingol, B.; Hart-Smith, G.; Barner-Kowollik, C.; Wegner, G. Macromolecules. **2008**, 41(5), 1634-1639.
- 44. Shulyndin, S. V.; Lewin Y. A.; Ivanov, B. E. Russ. Chem. Rev. **1981**, 50, 865.
- 45. Hallensleben, M. L. Makromol. Chem. **1970**, 114, 267.
- 46. Braun, D.; Schacht, M.; Elsasser, H.; Tudos, F. Macromol Rapid Commun. **1997**, 18, 335.
- 47. Hao, X.; Fujimori, K.Tucker, D.J.; Henry, P.C. Eur. Polym. J. **2000**, 36(6), 1145-1150.
- 48. Negrell-Guirao, C.; David, G.; Boutevin, B.; Chougrani, K. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. **2011**, 49(18), 3905-3910.
- 49. Silverstein, R.M.; Balser, G.C.; Morill, T.C. *Identification Spectrometrique de Composes Organiques*, **1998**.
- 50. David, G.; El Asri, Z.; Reach, S.; Castignolles, P.; Guillaneuf, Y.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B. Macromol. Chem. Phys. **2009**, 210, 631.
- 51. Barrales-Rienda, J. M. Gonzales de la Campa, J. I.; Ramos J. G. J Macromol Sci Chem. **1977**(A11), 267.

- 52. Mamedora, S. G.; Rzaev, Z. M.; Medyakova, L.V.; Rustamov, F.B.; Askerova, N.A. Polym Sci USSR. **1987**(A29), 2111.
- 53. Matsumoto, A.; Kutoba, T.; Otsu, T. Macromolecules. 1990(23), 770.
- 54. Mohamed, A. A.; Jebrael, F. H.; Elsabeé, M. Z. Macromolecules. 1986, 32, 19.
- 55. Otsu, T.; Matsumoto, A.; Kubota, T. Polym Int, **1991**, 25, 179.
- 56. Prementine, G. S.; Jones, A.; Tirrell, D. A. Macromolecules. 1989, 22, 770.
- 57. Rzaev, Z. M.; Dzhafarov, R. V.; Azerb, Khim, Z h. 1983, 6, 89.
- 58. Rzaev, Z. M.; Dzhafarov, R. V.; Chem Abstr. **1984**, 101, 231079c.
- 59. Fles, D. D.; Vukovic R.; Kuresevic, V. J Macromol Sci Chem. 1991, A28, 977.
- 60. Fles, D. D.; Vukovic R.; Ranogajes, F. J Polym Sci Polym Chem, 1989, A27, 3227.
- 61. Olson, K. G.; Bulter, G. B. Macromolecules. **1984** (17), 2486.
- 62. Rasulov, N. S., Medyakova, L.V.; Rza Polym Sci USSR, **1986** (A28), 2887.
- 63. Rzaev, Z. M., Rasulov, N. S.; Medyakova, L.V.; Leziyev, N.Y. Polym Sci USSR, **1987** (29), 540.
- 64. Ahn, K. D.; Koo D. I.; Kim, S. J. J Photopolym Sci Technol, **1991**(4), 433.
- 65. Janovic, Z.; Matusinovic T.; Malavasic T. J Macromol Sci Pure Appl Chem, 1994(A31), 319.
- 66. Bezdek, M.; Hrabek, F. J Polym Sci Polym Chem Ed, **1979**(17), 2857.
- 67. Hirano, T., Takeyoshi, R.; Seno, M.; Sato, T. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, **2002**. 40, 2415-2426.
- 68. Papanu, V. in *Applications: EP.* **1983**, Monsanto Co USA, 18.
- 69. Meier, M.; Metzger, J. O; Schubert, U. S., Chemical Society Reviews, **2007**. 36(11), 1788-1802.
- 70. Ishida, S.; Saito, S. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **1967**. 5(4), 689-705.
- 71. Yang, J.; Nakatsuka, O.; Otsu, T. Chemistry Express, **1990**. 5(10), 805-808.
- 72. Drougas, J; Guile, R. L. Journal of polymer Science, **1961**(55), 297-302.
- 73. Sharabash, M.; Guile, R. L. Journal of Macromolecular Science, Chemistry, **1976**. A10(6), 1033-1048.
- 74. Miles, A.; Cowie, J. M. G.; Bennett, R. H.; Brambley, DR. Polymer, **1991**. 32(3), 484-488.
- 75. Garrett, E.; Guile, R. L. Journal of American Chemical Society, **1951**. 73(73), 4533-4535.

Chapitre 3

- 76. Wallach, J. *Polymer Science* **2000**, CT: University of Connecticut: Storrs.
- 77. Wallach, J.; Huang, S. J. Biomacromolecules, **2000**. 1(2): p. 174-179.

CHAPITRE 4 PHOTOPOLYMERISATION RADICALAIRE ET CATIONIQUE DES ETHERS VINYLIQUES PHOSPHONES

1. INTRODUCTION

Dans le chapitre 3, la copolymérisation des éthers vinyliques synthétisés avec des monomères donneurs d'électrons a été étudiée par un procédé thermique. Elle a permis de montrer que les éthers vinyliques phosphonés étaient capables de copolymériser avec des taux de conversion interessants. Par contre les masses molaires atteintes des copolymères étaient limitées par rapport à des éthers vinyliques plus conventionnels tels que le butyl vinyl éther.

La copolymérisation des couples accepteurs / donneurs peut être également réalisée sous irradiation UV.

La photopolymérisation est un procédé qui permet la polymérisation de formulations photosensibles via une irradiation UV. Elle permet donc l'obtention de greffage, de polymérisation et de réticulation en un temps très court (de quelques dixièmes de seconde à quelques minutes)[1,2]. Le procédé UV est un procédé rapide, économe en énergie (température ambiante). Les formulations sont des formulations liquides sans solvant, ou à base aqueuse ou encore sous forme de poudres. La majeure partie des applications concernent les arts graphiques (les cadences peuvent aller jusqu'à 600 m / s), le domaine des revêtements (vernis, peintures), les adhésifs, la microélectronique, les plaques d'impression, les photorésists et la stéréolitographie, les ciments dentaires... Ce procédé offre bien plus d'avantages que le procédé thermique. La plupart des formulations sont à base de monomères ou d'oligomères de fonction acrylate et d'un photoamorceur radicalaire. Ces résines existent avec des fonctionnalités et des structures variées permettant de couvrir toute une gamme de propriétés en terme mécanique et de durabilité. Elles ont été largement étudiées et continuent d'être développées^[3]. Or le problème majeur de ces formulations est l'inhibition des réactions radicalaires par le dioxygène de l'air [4,5]. La copolymérisation via les couples accepteurs / donneurs ou la polymérisation cationique peut être une alternative à cet inconvénient majeur. Nous développerons donc dans ce chapitre une mise au point de chacune de ces deux types de polymérisation.

Dans ce chapitre, nous allons envisager la polymérisation des éthers vinyliques via une irradiation UV avec des monomères de types donneurs d'électrons. Ces deux procédés UV et thermique pourront être comparés. Nous terminerons par la polymérisation cationique des éthers vinyliques phosphorés.

2. PHOTOPOLYMERISATION DES COUPLES ACCEPTEURS D'ELECTRONS / ETHERS VINYLIQUES

La photopolymérisation des couples accepteurs / donneurs d'électrons représente une *alt*ernative à l'utilisation des résines acrylates^[6].

La copolymérisation de couples accepteurs / donneurs d'électrons est largement été développée dans le chapitre 3 et amène à un copolymère *alt*erné. Elle repose en partie sur la formation de complexe à transfert de charge (CTC) entre le monomère accepteur d'électron et le monomère donneur d'électron^[7]. Plusieurs mécanismes ont été avancés pour expliquer la copolymérisation alternée de ces couples A/D lors de l'irradiation UV. Le premier repose sur la propagation via le complexe à transfert de charge, le second est la propagation croisée entre l'addition de l'accepteur puis du donneur. Ces deux mécanismes peuvent coexister simultanément. Nous allons revenir sur chacun de ces mécanismes.

2.1. Propagation via le complexe à transfert de charge :

L'irradiation va conduire l'un des deux monomères d'un état fondamental à un état excité ou le complexe à transfert de charge dans un état également excité (Schéma 1). Le résultat est la formation d'un exciplex quelque soit la voie.

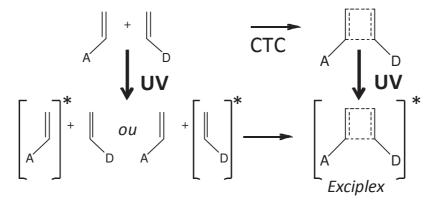


Schéma 1 : Effet de l'irradiation UV sur le couple accepteur / donneur : formation de l'exiplex

Cet exciplex conduit à différents intermédiaires tels que des zwiterrions ou des biradicaux^[8]. Suivant la « force » du complexe à transfert de charge, et donc la nature des monomères accepteur / donneur, le procédé de propagation radicalaire va pouvoir être favorisé par rapport à une polymérisation cationique ou encore la formation un cycle à 4 via la cycloaddition. Afin de favoriser la copolymérisation radicalaire, il est important que le complexe à transfert de

harge possède à l'état excité un caractère ionique le plus faible possible. Jonsson *et al.*^[6, 9] ont établi un tableau référençant des monomères de type donneur d'électron et des monomères de type accepteur d'électron (Tableau 1).

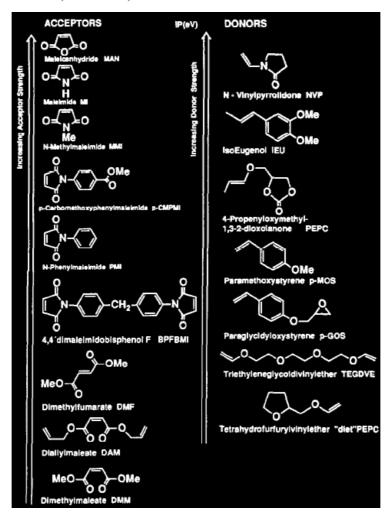


Tableau 1 : Classement des monomères accepteurs et donneurs d'électron suivant leur force.

Suivant le choix du couple accepteur / donneur, la propagation radicalaire va être favorisée. La combinaison d'un accepteur fort avec un donneur faible permet d'obtenir un copolymère sans photoamorceur via le complexe à transfert de charge, de la même manière. La combinaison d'un donneur fort avec un accepteur faible permettra la photopolymérisation sans photoamorceur. Lee *et al.*^[10] ont mis en évidence la formation du complexe à transfert de charge pour différents couples accepteur / donneur (dérivés du styrène). En effet, le photoamorçage dépend principalement des forces relatives de l'accepteur par rapport au donneur. Ainsi, les orbitales moléculaires HOMO du donneur doivent être les plus occupées combinées à une occupation la plus faible possible des orbitales moléculaires LUMO de l'accepteur conduisant ainsi à la production d'un radical sous irradiation.

Lorsque la photopolymérisation a lieu via le complexe à transfert de charge, nous avons les réactions suivantes :

$$\begin{array}{ccc} A & + & D & \xrightarrow{K_{CTC}} & [AD] \\ & & & & [AD]^{\bullet} + [AD] & \xrightarrow{k_p} & ADAD & \end{array}$$

La vitesse de propagation via le complexe de transfert de charge est :

$$V_p = k_p.[AD] \bullet .[AD] = k_p.K_{CTC}.[AD] \bullet .[A].[D] = proportionnel à [A].[D]$$

Avec Vp : Vitesse de propagation, [AD]• : la concentration en radicaux, [AD]: la concentration en complexe à transfert de charge [A]: concentration en monomère Accepteur, et [D]: concentration en monomère Donneur.

2.2. Propagation croisée :

La propagation croisée est tout simplement l'addition *alt*ernée du monomère accepteur et du monomère donneur. Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 3, les monomères de type accepteur et donneur possèdent généralement des rapports de réactivité proches de zéro. Ainsi, les deux monomères n'homopolymérisent pas et donc ont une tendance à copolymériser et à former un copolymère parfaitement *alt*erné.

Dans le cas de la propagation croisée, nous avons les réactions suivantes :

$$A \cdot A \cdot + D \xrightarrow{k_{AD}} AD \cdot$$
 $D \cdot AD \cdot AD \cdot$

La vitesse de propagation croisée est :

Vp proportionnel à [A]^{1/2}.[D]^{1/2}

Avec Vp : Vitesse de propagation, , [A]•: concentration en monomère Accepteur, et [D]•: concentration en monomère Donneur.

3. PHOTOPOLYMERISATION DE TYPE ACCEPTEUR / ETHER VINYLIQUE :

Dans le domaine de la photopolymérisation des couples accepteurs / donneurs d'électrons, les éthers vinyliques occupent une place privilégiée, et ont été largement étudiés lors de copolymérisation avec des monomères accepteurs. Nous allons donc revenir dans ce paragraphe sur toutes les études réalisées dans ce domaine.

Leur copolymérisation avec des monomères fonctionalisés maléimide a été très développée dans la littérature du fait de son efficacité et surtout de la possibilité de ne pas utiliser de photoamorceur. En effet, l'étape de photoamorçage procède par transfert d'électron du vinyl éther vers l'état triplet du maléimide^[11], et résulte à l'abstraction d'un hydrogène de l'éther vinylique par la fonction maléimide ^[12-18] comme le montre le Schéma 2. Ce mécanisme a été déterminé par FT-EPR (Fourier Transform Electron Paramagnetic Resonance)

Schéma 2 : Mécanisme d'amorçage sous irradiation UV de la fonction maléimide en présence d'un éther vinylique

Decker *et al.*^[19] ont montré qu'une stoechiométire parfaite entre les fonctions maléimides et fonctions éther vinylique était souhaitable. Par contre si la fonction éther vinylique était en excès par rapport à la fonction maléimide, la consommation de l'un et de l'autre était similaire. Il a également montré que ses systèmes A/D copolymérisaient bien par la formation d'un complexe à transfert de charge.

Au laboratoire, Pozos Vasquez *et al.* [20] ont montré également que la photoréticulation de couple accepteur / donneur (maléimide / éther vinylique) était capable de rivaliser d'un point

de vue cinétique avec une formulation à base d'acrylate et de photoamorceur. De plus, ces systèmes ont l'avantage d'être beaucoup moins sensible à de l'oxygène de l'air par rapport aux résines acrylates.

Les maléimides^[21-23] mais également des mélanges équimolaires maléimide / éther vinylique amorcer la polymérisation de monomères acrylates^[24]. Par contre, ils ne rivalisent pas en terme de cinétique avec des photoamorceurs radicalaires traditionnels

Pour ce type de copolymérisation, les monomères de type éther vinylique sont commerciaux et peuvent être difonctionnels afin d'obtenir des matériaux réticulés.

La copolymérisation des éthers vinyliques avec des monomères de type maléate a également été étudiée. Ce type de monomère ou oligomère a un caractère accepteur d'électron beaucoup plus faible que les monomères fonctionnalisés maléimide, comme il l'a été écrit dans le chapitre 3. En photopolymérisation, cette copolymérisation a été beaucoup moins étudiée car c'est une copolymérisation qui nécessite un photoamorceur, mais elle reste néanmoins intéressante, car la fonction maléate [25,26] est beaucoup plus facile à obtenir d'un point de vue de synthèse que la fonction maléimide, mais aussi est beaucoup moins toxique que les maléimides ou acrylates. D'ailleurs la fonctionnalisation par des fonctions maléate a permis d'exploiter les glycolysats de PET et d'en réaliser des revêtements pour bois [25,26].

De la même manière, Decker *et al.* [27] ont montré qu'une stœchiométrie parfaite entre les deux comonomères était nécessaire pour avoir un copolymère *alt*erné. Par contre, si les monomères éthers vinyliques étaient deux fois plus nombreux que les monomères maléates : les monomères maléates sont complétement consommés et deux fois plus rapidement que les éthers vinyliques montrant ainsi l'incapacité des éthers vinyliques à homopolymériserpar voie radicalaire. De plus, ils ont montré la nécessité pour cette copolymérisation d'être photoamorcée. La copolymérisation EV/MA reste moins sensible à l'oxygène que les systèmes acrylates.

Plus récemment, une étude systématique de l'influence de la structure de l'éther vinylique sur la copolymérisation avec différents maléates et fumarates a été réalisée par Crivello *et al.*^[28] (Tableau 2). Crivello a préparé les éthers vinyliques par l'addition de diol sur l'acétylène puis par réduction par de la potasse KOH.

Tableau 2 : Différents réactifs utilisés par Crivello et al. [28]

Maleates R10	HC=CH / CO ₂ R ¹	CH ₃ DMM	C ₂ H ₅ DEM	n-C ₄ H ₉ DBM	R^1 C_8H_{17} DOM	n-C ₁₀ H ₂₁ DDM	n-C ₁₂ H ₂₅ DDDM
Fumarates R	HC=CH	CH ₃ DMF	C ₂ H ₅ DEF	n-C ₄ H ₉ DBF	R ² C ₈ H ₁₇ DOF		
Vinyl Ethers	-0-//	-(CH ₂) ₄ - BDVE -CH ₂ CH(C) MPDV	DDV H ₃)CH ₂ -	CH ₂ E	R ³ CH ₂ CH ₂ O) -CH ₂ CH TDVE H ₂ OBPAO BPADV	COCH ₂ CH ₂ -	C ₆ H ₁₀ CH ₂ - 1,4 DVE
Photoiniti	ators	C=0 H ₃ C-C-CH ₃ OH Darocure 11	[173 Irgac	C=O OH	H₃co−c Irgacure		C=0 P=0 C=0 Irgacure 819

De manière générale, les éthers vinyliques présentent une cinétique de photopolymérisation 2 fois plus rapide avec les monomères maléates qui avec les fumarates. De plus, les groupements alkyls sur les monomères maléates et fumarates ont une influence considérable : plus la taille diminue, plus la cinétique de photopolymérisation est rapide. De même la réactivité de l'éther vinylique diminue avec la diminution de la flexibilité et de la longueur. Quant aux photoamorceurs, ce sont les formulations réalisées à partir de Darocure 1173 et d'Irgacure 184 qui présentent les plus grandes réactivités, ce qui nous conforte pour le choix du photoamorceur pour la suite de l'étude.

Haraldsson *et al.*^[29] ont étudié l'influence des protons des éthers vinyliques sur la cinétique de photopolymérisation (les structures sont donnée Figure 1)

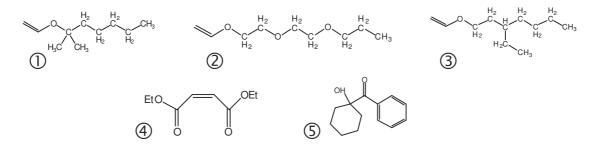


Figure 1 : ① 1,1-diméthyl hexyl vinyl éther, ② triéthylène glycol méthyl vinyl éther, ③ 2-éthyl hexyl vinyl éther, ④ Diéthyl maléate, ⑤ 1-hydroxy cyclohexyl phenyl cétone

(Irgacure® 184)

Les éthers vinyliques 1, 2 et 3 se distinguent par le nombre de protons labiles en alpha de la fonction éther et par le nombre total de protons. L'étude de la réactivité de chacun des couples a été réalisée à partir de la spectroscopie IR à transformée de fourier en temps réel. La nature des radicaux crées a été observée par un spectromètre EPR. La vitesse de copolymérisation est augmentée par un nombre plus important de protons le long de l'éther vinylique. Par contre, la présence en α de la fonction éther de protons labiles diminue de manière significative la cinétique de copolymérisation.

Il est à noter une tendance observable dans le domaine de la chimie des polymères, c'est l'apparition de monomères biosourcés. Il en est de même pour les éthers vinyliques et leur utilisation en photopolymérisation. Coqueret *et al.* [30,31] ont pu synthétiser à partir de glycérol et de D-ribose des éthers allyliques et éthers vinyliques. Ils ont donc regardé la réactivité de chacun des monomères vis-à-vis de la fonction maléate et fumarate lors de la copolymérisation accepteur-donneur. Ils les ont également comparés aux éthers vinyliques *et al*lyliques alkyls. La Figure 2 regroupe les monomères étudiés.

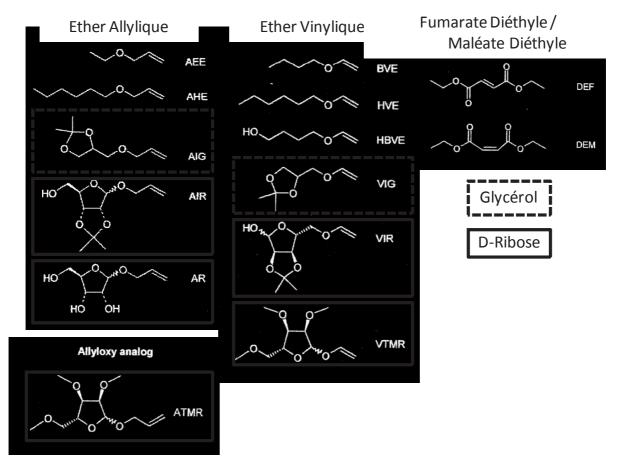


Figure 2 : Structure des monomères utilisés pour la copolymérisation accepteur / donneur sous irradiation.

Contrairement à l'équipe de Crivello, ils ont trouvé que la copolymérisation à partir de monomère fumarate était plus rapide que celle avec le monomère maléate. Par contre, comme les monomères éthers vinyliques sont bien plus réactifs que les éthers allyliques (donneurs plus faibles). Ils ont également pu mettre en avant de manière générale que les éthers vinyliques (ou éthers allyliques) synthétisés à partir de D-Ribose présentaient des cinétiques de copolymérisation plus importantes qu'avec les monomères issus de glycérol. Il est à noter que le monomère noté AR présente une vitesse de copolymérisation plus importante que les autres monomères notamment à cause la formation de liaisons hydrogène accélérant les cinétiques.

En conclusion de cette partie bibliographique, les éthers vinyliques ont été largement étudiées en photopolymérisation de couple accepteur / donneur. Leur structure montre une incidence non négligeable sur les cinétiques de copolymérisation. Quant au monomère accepteur, suivant sa capacité à accepter un électron, il va être capable d'amorcer la réaction de photocopolymérisation sous irradiation UV.

4. PHOTOPOLYMÉRISATION CATIONIQUE DES ÉTHERS VINYLIQUES:

4.1. INTRODUCTION:

Contrairement aux amorceurs classiques, tels que les acides de Lewis ou les acides de Bronsted où le cation est immédiatement présent après l'addition, les amorceurs stimulés extérieurement ne libèrent des cations aux réactions qu'en présence de lumière ou la chaleur. Ainsi, le temps entre l'addition de l'amorceur et l'amorçage, peut être de quelques secondes. La concentration des cations peut être ajustée en choisissant convenablement les intensités de la lumière et les températures, pour l'usage, respectivement, dans les systèmes photolatent et thermolatent.

Depuis quelques années, l'intérêt pour la photopolymérisation cationique des éthers vinyliques a augmenté d'une façon remarquable pour leurs grandes réactivités et leurs capacités à se polymériser sans utilisation de solvants, ce qui est avantageux pour l'environnement^[32]. En outre, ce sont des systèmes insensibles à la présence de l'oxygène contrairement à la photopolymérisation radicalaire, ce qui permet de ne pas inhiber la polymérisation, et surtout, ce genre de monomères est peu toxique, peu irritants et possède de bonnes propriétés rhéologiques^[33]. Il faut noter aussi qu'un des avantages de cette polymérisation est la continuité de la réaction même après l'arrêt de l'irradiation^[34].

La photopolymérisation cationique se fait généralement en présence de sels d'oniums, la recherche des nouveaux photoinitaieurs a connu un développement rapide depuis les travaux de Crivello *et al* [35-37] où il a utilisé de sels iodoniums et sulfoniums comme photoamorceurs en polymérisation cationique. Ces sels d'oniums (Schéma 3) de types iodonium [35], sulfoniums [37-39] *et al*koxypyridinium [39-41] sont importants parce qu'ils sont thermiquement stables, solubles dans la majorité les monomères cationiquement polymérisables et ont une efficacité à générer des espèces réactives sur la photolyse [42], ces sels absorbent dans la région entre 230 à 300 nm, ce qui limitent leurs utilisations. Des travaux récents sur la synthèse de nouveaux sels d'oniums avec des capacités d'absorptions plus large ont été réalisés, on cite par exemple Yonet *et al*. [43,44] qui ont utilisé le sel phenacylbenzoylpyridinium, un photoamorceur tautomère céto-enol qui absorbe à moins de 300 et à environ 500 nm (Schéma 4)

Schéma 3 : Quelques photoamorceurs de sel d'onium pour la polymérisation cationique

$$\begin{array}{c|c} O & \\ \hline \\ N \\ \hline \\ \end{array}$$

Schéma 4 : tautomère céto-enol du sel phenacylbenzoylpyridium $(\lambda ex > 507 nm)^{[43]}$

Ces composés génèrent des acides de Bronsted stables et forts avec des temps de vie longs, capables d'induire des procédés divers de polymérisation cationique, nous citons ci-dessous un exemple (Schéma 5) de mécanisme de la réaction de photoinitiation cationique par le sel diaryliodonium.

$$Ph_2I^+PF6^- \xrightarrow{hv} PhI^+ + Ph^- + PF_6$$

$$PhI^+ + RH \xrightarrow{\longrightarrow} PhI^+ + R + H^+$$

Schéma 5 : Mécanisme de photoamorçage cationique par le sel diaryliodonium.

On distingue deux types de photoamorceurs : directs et indirects. Les différences sont surtout dues aux types d'amorçage produits. Dans les systèmes directs, l'énergie est absorbée par le sel d'onium et ce qui mène à sa décomposition. En revanche, dans les systèmes indirects, l'énergie est absorbée par un composant additionnel qui peut soit réagir avec le sel d'onium produisant de ce fait l'espèce amorçante, soit transférer son énergie aux molécules de sel d'onium [45].

4.2. La photolyse directe :

Si l'amorceur de sel d'onium (I) absorbe la lumière, il devient dans un état excité (I*) et subit une rupture soit homolytique soit hétérolytique en donnant, respectivement, un cation radical C⁺· et un cation C⁺. Ces entités peuvent réagir directement avec les molécules du monomère en amorçant la polymérisation cationique, ou avec les molécules du solvant pour produire un acide de Bronstëd H⁺

4.3. Les systèmes indirectes :

Comme il a été mentionné précédemment, l'absorption des sels d'oniums dans le proche UV, limite leur utilisation, afin de résoudre ce problème, il existe des activations indirectes pour leur absorption vers les grandes longueurs d'ondes, de photosensibilisateurs ou transfert d'électron^[41,46,47] entre une molécule photoexcitée et le sel d'onium, l'excitation des complexes de transfert de charge^[48,49] ou encore l'oxydation des radicaux libres^[50-52].

✓ La sensibilisation par transfert d'énergie :

Le photosensibilisateur à l'état excité S* transfère son énergie au sel d'onium I.

$$S \xrightarrow{hv} S^*$$

$$S^* + I \xrightarrow{} S + I^*$$

I* subit une décomposition homolytique ou hétérolytique pour donner un cation ou un radical cation susceptible d'amorcer la polymérisation cationique.

On peut citer comme exemple les photosensibilisateurs suivants : acétone, naphtalène, acétophénone ou 1-indanone.

La photosensibilisation est due à la mobilité des molécules sensibilisées dans le système^[53]. Quand la viscosité du système augmente, la diffusion du photosensibilisateur aux molécules de l'amorceur devient difficile et l'énergie de transfert intermoléculaire diminue^[45]. Pour surmonter ces restrictions, de nouveaux sels d'allyl onium, qui contiennent des groupes photoactifs ont été mis au point, les travaux effectués avec le benzophénone^[54], allyl thiophenium^[38,55], allyl pyridinium^[55] allyl alkoxypyridium ^[56], allyl phosphonim ^[57], et les sels d'allyl anilinium^[58] ont montrés que ces sels allyliques, en présence d'un radical libre, génèrent des cations susceptibles de polymériser les monomères d'éther vinylique.

La photopolymerisation cationique vivante des éthers vinyliques est possible, Kahveci *et al.* ont photopolymerisé l'isobutyl vinyl éther en utilisant le 1-bromo-1,2,2- tris(p-

methoxyphenyl) ethylene, par transfert d'électrons et en présence de zinc, selon le mécanisme suivant(Schéma 6):

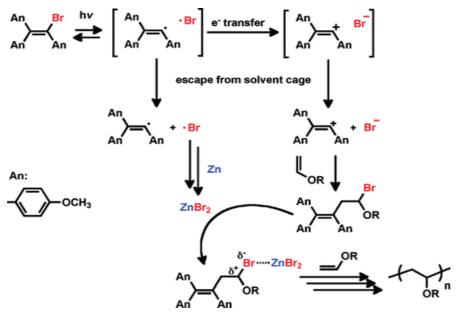


Schéma 6: Mécanisme de photopolymérisation cationique vivante^[60]

4.4. Les systèmes hydrides :

La photopolymérisation cationique des éthers vinyliques avec des époxydes^[61], des acrylates^[2] ou des thiol-enes^[62] permet de synthétiser des polymères hybrides qui combinent les principales caractéristiques des deux monomères en associant par exemple le caractère élastomère du poly(éther vinylique) et la rigidité du polyépoxyde ou du polyacrylate. On obtient ainsi à la fois un matériau dur et flexible qui présente une bonne résistance aux chocs et la rayure. Selon les proportions des deux monomères choisis, nous pouvons varier les propriétés physico-chimiques du polymère dans un large domaine et créer de nouveaux matériaux présentant les caractéristiques souhaitées selon l'application envisagée.

Nous avons cités quelques notions sur la photopolymérisation radicalaire et cationique de quelques monomères. Dans ce chapitre 4 , nous étudions dans un premier temps, les cinétiques de la photo-copolymérsiation radicalaire, à stœchiométrie de l'éther vinylique phosphoné (2-vinyloxéthylphosphonate de diméthyle, EVC₂PMe) avec des monomères accepteurs suivants : Anhydride maléique (AM), anhydride itaconique (AI), le dibutyl maléate (DBMA), dibutyl itaconate (DBI), méthylmaléimide (MM), butylmaléimide (BM), en utilisant le Darocure® 1173 comme photoamorceur radicalaire, en second temps, la

photopolymérisation cationique de l'EVC₂PMe, le Butyl vinyl éther et le FAVE-8, en variant la quantité d'Irgacure® 250 comme photoamorceur.

5. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Pour l'étude de la photopolymérisation de chacun des couples, deux types de dispositifs UV sont utilisés :

- **a-** Le banc UV (lampe semi industrielle) qui permet de photopolymeriser d'un nombre de passage.
- **b-** Le guide UV onmicure qui est associé directement à l'IRTF (module ATR) et nous permet de suivre in situ les cinétiques de photopolymérisation en fonction de l'irradiation.
- 5.1. Photopolymérisation radicalaire des couples accepteurs donneur à partir de 2vinyloxyéthylphosphonate de (EVC₂PMe)

5.1.1. Couple 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle et l'anhydride maléique

Nous allons réaliser la photopolymérisation des couples accepteurs/donneurs en présence ou non de Darocure® 1173 dont la formule est la suivante :

2-hydroxy-2-méthyl-1-1 phenyl-propan-1-one

a- Banc UV:

Dans un premier temps, la cinétique de la photocopolymérisation de ce couple a été étudiée par irradiation sous banc UV (décrit dans la description dans la partie expérimentale). Les monomères ont été mélangés avec 2 % molaire de Darocure® 1173. On observe la variation du spectre IR en fonction du nombre de passages:

Après calcul du taux de conversion par la formule précédemment décrite dans le paragraphe 3.5. du chapitre 3, on obtient l'évolution suivante (Figure 3) :

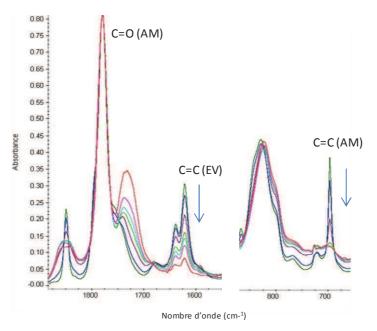


Figure 3 : Spectres IR du mélange EVC₂PMe/AM après différents passages sous banc UV.

b- FTIR (ATR) couple guide UV omnicure :

Afin de connaître l'influence de la présence de photoamorceur et de l'irradiation, nous avons procédé par irradiation directe d'une lampe UV sur le mélange placé sur un module ATR de l'infra-rouge, ainsi il a été possible de suivre la cinétique de photopolymérisation.

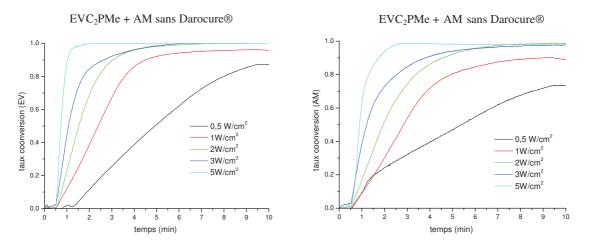


Figure 4: Taux de conversion en EVC₂PMe et l'AM

La figure 4 présente le taux de conversion calculé à partir de la double liaison EV (gauche), soit à partir de la double liaison AM (droite). On remarque que les taux de conversion calculés à partir de la double liaison de l'EVC₂PMe ou soit à partir de celle de l'AM donnent

la même évolution de manière générale ce qui prouve la copolymérisation, elle doit être alternée, puisque l'anhydride maléique n'homopolymérise pas. La seconde remarque concerne la réactivité de ce couple sans photoamorceur. C'est un couple considéré comme accepteur fort / donneur faible, dans ce cas, l'addition de photoamorceur n'est pas nécessaire. Le tableau 3 rassemble le taux de conversion atteint après 9 minutes d'irradiation et la vitesse de photopolymérisation. Cette dernière correspond au maximum de la pente du taux de conversion en fonction du temps.

Tableau 3: Résultats des cinétiques de photopolymérisation de l'EVC₂PMe et AM

		Ether Vinylique		Anhydric	de maléique	Moyenne	
Darocure® 1173	Puissance (W/cm ²)	Vitesse (mol l ⁻¹ min ⁻¹)	Taux conversion	Vitesse (mol l ⁻¹ min ⁻¹)	Taux conversion	Vitesse (mol l ⁻¹ min ⁻¹)	Taux conversion
	0,5	0,15	0.86	0,21	0,73	0,18	0,80
	1	0,24	0.95	0,20	0,89	0,22	0,92
Sans	2	0,47	1.00	0,34	0,99	0,40	1,00
	3	0,85	1.00	0,83	0,98	0,84	1,00
	5	2,25	1.00	1,65	0,99	1,90	1,00
	0,5	0,21	0,86	0,12	0,69	0,17	0,80
	1	1,76	1,00	1,06	0,95	1,42	0,97
0,5%	2	3,10	1,00	0,93	0,97	2,01	0,98
0,0 /0	3	2,84	1,00	1,16	0,98	2,00	0,99
	5	5,91	1,00	1,72	0,98	3,80	0,99
	0,5	0,82	0,99	0,73	0,97	0,77	0,98
	1	1,07	0,98	0,70	0,85	0,85	0,99
1%	2	2,93	1,00	1,94	0,98	2,43	0,99
•	3	3,19	1,00	1,94	0,98	2,56	0,99
	5	7,74	1,00	3,31	0,98	5,52	0,99

Globalement, plus le taux de photoamorceur est important, plus la vitesse de photopolymerisation est importante. Plus la puissance d'irradiance est importante, plus la vitesse est importante à taux de photoamorceur constant.

5.1.2. Couple 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle et le méthylmaléimide (EVC₂PMe/MM)

a- banc UV

Nous avons procédé de la manière que précédemment : tout d'abord, la photopolymerisation a été réalisée sous banc UV. La cinétique de photopolymérisation a été suivie en fonction du nombre de passages. Les différents spectres IR sont regroupés dans la Figure 5.

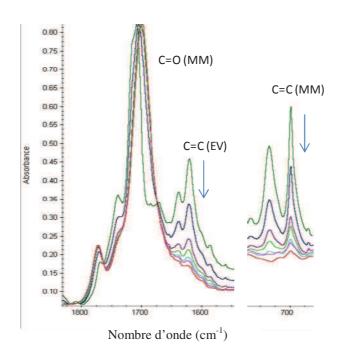


Figure 5 : Spectres IR du mélange EVC₂PMe/MM après différents passages sous banc UV.

De la même manière, le taux de conversion est tracé pour chacune des doubles liaisons de chaque fonction (EVC₂PMe) et (MM) en fonction du temps (Figure 6).

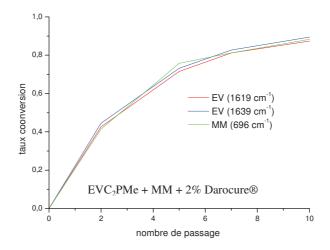


Figure 6 : Taux de conversion en EVC₂PMe et MM en fonction du nombre de passage

Le taux de conversion calculé à partir de la disparition de la double liaison de l'éther vinylique (1619 et 1639 cm⁻¹) et celui calculé à partir du méthyl maléimide sont parfaitement similaire. La copolymérisation a bien lieu sans homopolymérisation.

b- FTIR (ATR) couple guide UV omnicure :

Pour différents taux de photoamorceur et puissances d'irradiation, nous suivons la cinétique de photopolymérisation du mélange EVC₂PMe/MM par spéctrométrie FTIR en temps réel. Ci-dessous sont présentées (Figure 7) les cinétiques de photopolymérisation pour les mélanges sans darocure 1173.

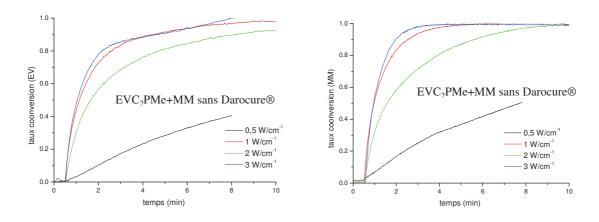


Figure 7 : Cinetique de photopolyméraisation du couple EVC₂PMe/MM en fonction du temps sans Darocure® et à différentes puissance

On constate que les taux de conversion calculés soit à partir de l'EVC₂PMe (à gauche), soit à partir du MM (à droite) donne à peu près les mêmes allures de courbes.

A partir de ces courbes, nous pouvons extraire le taux de conversion obtenu après 9 minutes d'irradiation et la vitesse de photocopolymérisation. Les données calculées sont regroupés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Résultats des cinétiques de photopolymérisation de l'EVC₂PMe et MM

Darocure® 1173	Puissance (W/cm ²)	Ether Vinylique		Méthyl	Maléimide	Moyenne	
		Vitesse (mol l ⁻¹ min ⁻¹)	Taux conversion	Vitesse (mol l ⁻¹ min ⁻¹)	Taux conversion	Vitesse (mol l ⁻¹ min ⁻¹)	Taux conversion
	0,5	0,07	0,40	0,96	0,51	0,52	0,46
J	1	0,77	0,98	1,11	0,99	0,92	0,98
Sans	2	0,63	0,93	0,65	0,99	0,64	0,96
	3	1,13	1,00	1,61	0,99	1,37	0,99
	0,5	0,39	0,97	1,09	0,99	0,74	0,98
0,5%	1	0,97	0,95	1,08	0,99	1,02	0,97
	2	5,76	1,00	6,04	0,99	5,90	0,99
	3	1,46	1,00	1,20	0,99	1,33	0,99
	0,5	0,21	0,99	0,25	0,99	0,23	0,99
1%	1	2,23	0,99	2,40	0,99	2,61	0,99
	2	2,81	0,99	3,20	0,99	3,00	0,99
	3	8,00	0,99	7,41	0,99	7,70	0,99
2%	0,5	1,49	0,86	3,63	1,00	2,56	0,93
{	1	1,51	1,00	1,61	1,00	1,56	1,00
	2	2,07	1,00	2,99	1,00	2,53	1,00

Très rapidement, le taux maximum est très vite atteint quelles que soient les conditions. Nous pouvons dire que ce couple est également très réactif du fait de la nature du maléimide.

5.1.3. Couple 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle et le butylmaléimide (EVC₂PMe/BM)

a- Banc UV

Lorsque l'irradiation de ce couple se fait par le banc UV, nous voyons très bien la très nette diminution des doubles liaisons éther vinylique et celle du maléimide (Figure 8).

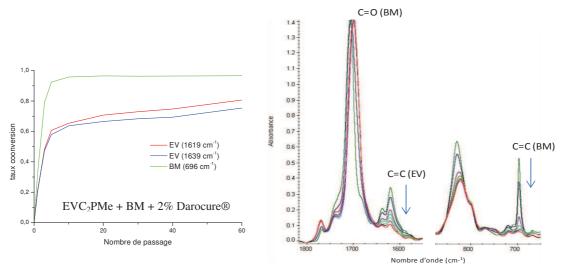


Figure 8 : Taux de conversion en EVC₂PMe et BM (à droite), Spectes IR (à gauche) du couple EVC₂PMe/BM du nombre de passage

On peut constater que très rapidement la copolymérisation atteint son maximum vers 5 passages

b- FTIR (ATR) couple guide UV omnicure :

Pour différents taux de photoamorceur et puissance d'irradiation, nous suivons la cinétique de photopolymérisation du mélange EVC₂PMe/BM par spectrométrie FTIR en temps réel. Cidessous sont présentées les cinétiques de photopolymérisation pour les mélanges sans Darocure® 1173 (Figure 9).

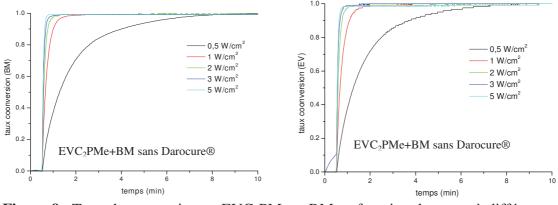


Figure 9 : Taux de conversion en EVC_2PMe et BM en fonction du temps à différentes puissances et sans Darocure®

On peut constater l'efficacité de la photocopolymérisation de ce couple, seule l'irradiation de 0,5 W/cm² donne une conversion progressive, il faut atteindre seulement 1 W/cm² pour obtenir une polymérisation totale en moins de 30 secondes. Le tableau 5 regroupe les vitesses, taux de conversion ainsi que leurs moyennes à différents taux de Darocure® 1173.

Tableau 5 : Résultats des cinétiques de photopolymérisation de l'EVC₂PMe et BM

		Ether Vinylique		Butyl N	Maléimide	Moyenne	
Darocure® 1173	Puissance (W/cm ²)	Vitesse (mol l ⁻¹ min ⁻¹)	Taux conversion	Vitesse (mol 1 ⁻¹ min ⁻¹)	Taux conversion	Vitesse (mol 1 ⁻¹ min ⁻¹)	Taux conversion
	0,5	0,84	1,00	0,74	1,00	0,79	1
	1	3,40	1,00	4,08	1,00	3,00	1
Sans	2	6,45	1,00	6,33	1,00	6,39	1
	3	8,00	1,00	10,60	1,00	9,30	1
	5	10,43	1,00	13,41	1,00	11,92	1
	0,5	2,31	0,92	3,10	0, 98	2,70	0,92
	1	4,46	0,97	6,41	0,98	5,43	0,97
0,5%	2	7,32	0,89	10,95	0,98	9,13	0,93
	3	4,41	0,98	5,30	0,92	4,85	0,95
	5	11,39	1,00	15,66	0,98	13,52	0,99
	0,5	0,36	0,73	0,74	0,96	0,55	0,84
	1	3,26	0,88	4,56	0,97	3,91	0,92
1%	2	3,41	0,86	4,66	0,97	4,03	0,91
	3	15,67	1,00	18,64	0,98	17,15	0,99
	5	28,23	1,00	33,33	0,98	30.78	0.99
	0,5	3,27	1,00	3,38	1,00	3.32	1
2%	1	19,87	1,00	24,84	1,00	22.35	1
	2	35,45	1,00	14,14	1,00	24.79	1

5.1.4. Couple 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle et dibutylmaléate (EVC₂PMe/DBMA)

a- Banc UV

Lorsque l'irradiation de ce couple se fait par l'intermédiaire du banc UV, nous voyons très bien la très nette diminution des doubles liaisons éther vinylique à 1620 et 1639 cm⁻¹. La

double liaison du DBMA possède une bande d'absorption à 1641 cm⁻¹, elle est confondue avec l'une de l'éther vinylique. De ce fait, pour la suite de l'étude, nous suivrons uniquement la bande à 1639 cm⁻¹ (Figure 10).

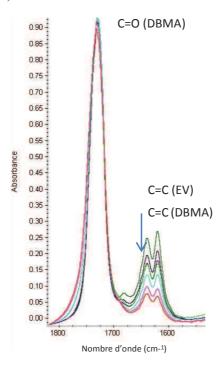


Figure 10: Spectres IR du mélange EVC₂PMe/DBMA après irradition UV **b-** FTIR (ATR) couple guide UV omnicure :

Lorsque l'on étudie ce couple par FTIR en temps réel, de ce couple sans photoamorceur, il y a une légère photocopolymérisation. Il faut combiner une puissance de lampe assez importante pour obtenir un taux de conversion de 0,4 (Figure 11). Les vitesses de réaction sont rassemblées dans le tableau 6.

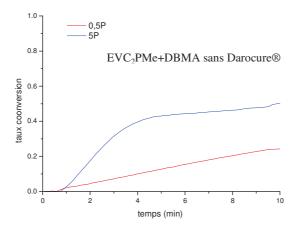


Figure 11: Taux de conversion du couple EVC₂PMe/DBMA sans Darocure®.

Tableau 6 : Résultats des cinétiques de photopolymérisation de l'EVC₂PMe et DBMA

Puissance Darocu re® 1173		0%		1%	2%		
	Vitesse (mol l ⁻ min ⁻¹)	Taux conversion	Vitesse (mol 1 ⁻¹ min ⁻¹)	Taux conversion	Vitesse (mol 1 ⁻¹ min ⁻¹)	Taux de conversion	
0,5	0,025	0,24	1,38	0,90	1,66	0,89	
1	/	/	1,96	0,90	2,84	0,91	
2	/	/	2,31	0,95	3,30	0,93	
3	/	/	2,72	0,99	/	/	
5	0,15	0,46	2,73	1,00	/	/	

/ : non réalisé

En effet, le DBMA est un accepteur faible, lorsqu'il copolymérise avec un donneur faible : la présence d'un photoamorceur est absolument nécessaire pour ce couple.

5.1.5. Couple 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle et l'anhydride itaconique (EVC₂PMe/AI)

a- Banc UV:

Lorsque la copolymérisation de ce couple, en présence de 2 % de Darocure®, est effectuée par irradiation au moyen du banc UV, on obtient l'évolution des spectres IR et le taux de conversion des deux monomères sont regroupés dans la Figure 12.

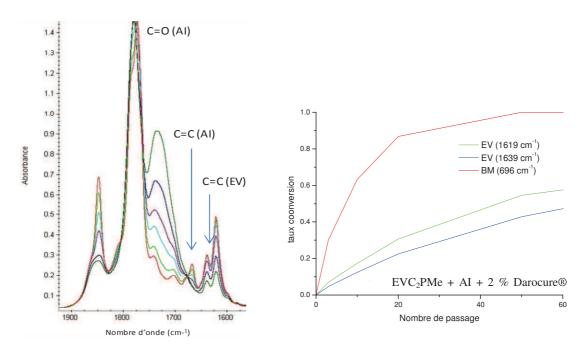


Figure 12: Taux de conversion en EVC₂PMe et AI (à gauche), Spectes IR du couple EVC₂PMe/AI du nombre de passages

b- FTIR (ATR) couple guide UV omnicure :

Nous pouvons constater qu'il existe un décalage entre la conversion calculée à partir de la liaison de l'AI et celles calculées à partir des deux bandes d'absorption de l'éther vinylique. Il y a certainement homopolymérisation de l'AI, en combinaison à la copolymérisation.

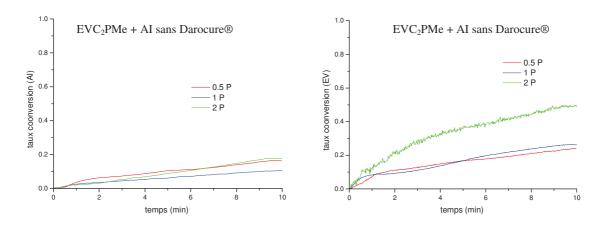


Figure 13 : Taux de conversion du couple EVC₂PMe/AI en fonction du temps, à différentes puissance

Le suivi des cinétiques est réalisé in situ au moyen d'un FTIR équipée d'un faisceau UV. Sans photoamorceur (Figure 13), la copolymérisation est très faible. Il y a une très légère différence des taux calculés à partir de l'AI et de l'EVC₂PMe

Le tableau 7 rassemble les taux de conversion calculés à partir des comonomères pour différents taux de photoamorceur et différentes puissance d'irradiation.

Tableau 7 : Résultats des cinétiques de photopolymérisation de l'EVC₂PMe et AI.

		Ether Vinylique		Anhydride itaconique		Moyenne	
Darocure® 1173 (%)	Puissance (W/cm ²)	Vitesse (mol 1 ⁻¹ min ⁻¹)	Taux conversion	Vitesse (mol 1 ⁻¹ min ⁻¹)	Taux conversion	Vitesse (mol 1 ⁻¹ min ⁻¹)	Taux conversion
	$\begin{array}{c} 0,5 \end{array}$	0,05	0,18	0,08	0,24	0,06	0,21
Sans	1	0,02	0,09	0,03	0,24	0,02	0,16
	2	0,01	0,18	0,09	0,48	0,05	0,33
	0,5	0,08	0,39	0,12	0,51	0,10	0,45
0,5	1	0,14	0,28	0,14	0,29	0,14	0,28
	2	0,19	0,38	0,15	0,61	0,17	0,49
	0,5	0,24	0,13	0,09	0,66	0,16	0,39
1	1	0,26	0,83	0,30	0,61	0,28	0,72
	2	0,41	0,84	0,31	0,77	0,36	0,80
	0,5	0,42	0,77	0,03	0,08	0,22	0,42
2	1	1,00	0,63	0,17	0,48	0,58	0,55
	2	1,72	0,93	0,37	0,76	1,04	0,84

Ce tableau montre très clairement que la copolymérisation de ce couple n'est pas systématique. La tendance que l'on peut mettre en avant est certainement la faible réactivité du système : les vitesses sont très faibles, ne dépassant pas 2 min⁻¹ et le taux de conversion total n'est jamais atteint.

5.2. Influence du monomère accepteur sur la copolymérisation de l'EVC₂PMe

Afin d'avoir une meilleure lisibilité sur l'influence de la nature de monomère donneur (EVC₂PMe), nous allons faire une synthèse des résultats de chacun des couples étudiés précédemment. Les taux de conversion en fontion de l'EVC₂PMe et les monomères accepteurs sont regroupés dans la Figure 14.

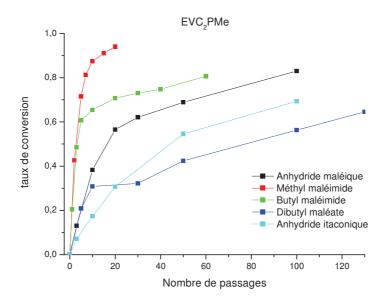


Figure 14 : Comparaison des taux de conversion calculés à partir de l'éther vinylique phosphoné

Il y a une différence nette entre les taux calculés à partir de la bande d'absorption de la double liaison de l'accepteur et celui calculé à partir de la bande de l'éther vinylique phosphoné. Ces copolymérisations ont lieu en présence de 2 % de photoamorceur et les mélanges ont été irradiés par l'intermédiaire du banc UV, la puissance de lampe est importante puisque ce banc est considéré comme semi-industriel. D'après la figure précédente, on peut dire que l'homopolymérisation du monomère donneur est présente, mais elle n'empêche pas la copolymérisation.

Lors du suivi cinétique des différents couples en FTIR en temps réel, pour chacun des couples, des tableaux ont résumé les données (vitesse et taux de conversion) en fonction du taux d'amorceur et d'irradiation. La moyenne des vitesses a été réalisée entre celle déterminée à partir de l'éther vinylique et celle calculée à partir du monomère accepteur. Elle a pour but de donner des tendances entre les différents couples. Pour les puissances d'irradiations 0,5, 1 et 2 W/cm².

De manière générale, on peut observer que l'ordre suivant au niveau des vitesses de photocopolymérisation pour l'éther vinylique phosphoné:

BM > MM > AM > DBMA >> AI

Cet ordre des monomères accepteurs d'électrons respecte le tableau donné par Jonsson (voir

5.3. Influence de la nature de l'éther vinylique

Nous avons décidé de regarder l'influence de la nature de l'éther vinylique sur la copolymérisation avec l'anhydride maléique comme monomère accepteur. Les éthers vinyliques choisis sont les suivants :

- Butylvinyl éther (BVE)
- -(1H,1H,2H,2H-perfluorodecylvinyl éther (FAVE-8)
- -2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle

Ils se distinguent par leur caractère donneur.

Pour chacun des couples, le suivi cinétique a été effectué au moyen de la lampe UV couplée à l'infra rouge.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 8. La vitesse et le taux de conversion sont à la fois calculés à partir des bandes d'absorption de la double liaison de l'éther vinylique et celle de l'anhydride maléique comme précédemment.

Une moyenne est faite sur les valeurs trouvées à l'issue de ces calculs et permet de montrer une tendance.

Tableau 8: Résultats des cinétiques de photopolymérisation des différents éthers vinyliques et anhydride maléique

		EVC ₂ PMe		Anhydride maléique		Moyenne	
Darocure® 1173	Puissance (w/cm ²)	Vitesse (mol 1 ⁻¹ min ⁻¹)	Taux conversion	Vitesse (mol 1 ⁻¹ min ⁻¹)	Taux conversion	Vitesse (mol 1 ⁻¹ min ⁻¹)	Taux conversion
	0,5	0,15	0.86	0,21	0,73	0,18	0,80
Sans	1,0	0,24	0.95	0,20	0,89	0,22	0,92
	2,0	0,47	1.00	0,34	0,99	0,40	1,00
	0,5	0,82	0,99	0,73	0,97	0,77	0,98
1 %	1,0	1,07	0,98	0,70	0,85	0,85	0,99
	2,0	2,93	1,00	1,94	0,98	2,43	0,99
		I	BVE	Anhydride maléique		Mo	oyenne
C	0,5	3.35	1,00	1.79	0,72	2,57	0,86
Sans	2	6.38	1,00	4.76	0,98	5,57	0,99
	0,5	1.56	1,00	0.58	1,00	1,07	1,00

1 87	1	14.11	1,00	14.81	1,00	14,46	1,00
1 %	2	26.80	1,00	8.13	1,00	17,46	1,00
Darocure® 1173	Puissance (W/cm ²)	FA	VE-8	Anhydrid	e maléique	Mo	yenne
	0,5	0,12	0,75	0,11	0,87	0,12	0,81
sans	1,0	0,71	0,92	0,43	0,92	0,81	0,92
	2,0	1,56	0,96	0,76	0,95	1,28	0,95
	0,5	1,16	0,59	0,19	0,77	0,67	0,63
1%	1,0	15,11	1,00	24,72	0,97	19,91	0,98
	2,0	20,60	1,00	40,72	0,99	30,65	0,99

On peut remarquer que pour chacun des couples, l'addition du photoamorceur accélère considérablement la réaction. Cet effet est encore plus marqué pour les deux co-monomères FAVE-8 et BVE. De même, une augmentation de puissance d'irradiation augmente considérablement l'efficacité de la photopolymérisation (vitesse et conversion). On peut arriver au classement suivant :

$BVE > FAVE-8 >> EVC_2PMe$

L'éther vinylique phosphoné peut donc copolymériser au même titre que les autres éthers vinyliques avec des monomères accepteurs d'électrons. Par contre, la nature du groupement phosphonate a plutôt un effet négatif vis-à-vis de la copolymérisation par rapport aux autres éthers vinyliques.

5.4. Photopolymérisation cationique de l'EVC₂PMe

Après avoir montré la faisabilité d'utiliser l'EVC₂PMe comme un éther vinylique « classique » en tant que monomère donneur d'électrons lors d'une copolymérisation de type accepteur/donneur. Nous allons étudier la photopolymérisation cationique de l'éther vinylique phosphoné et la comparer à celles d'autres éthers vinyliques.

L'éther vinylique phosphoné a été mélangé avec différents taux de photoamorceur cationique : l'irgacure 250. Ce dernier est très utilisé pour la photopolymérisation des éthers vinyliques, il a l'avantage d'être liquide. C'est un sel d'iodonium (Iodonium (4-

methylphenyl)[4-(2-methylpropyl)phenyl]-,hexafluorophosphate).

Structure chimique de l'Irgacure® 250

a- Banc UV:

Le suivi cinétique de ces réactions a été fait par irradiation via la lampe semi-industrielle. L'évolution de la conversion en fonction du nombre de passage est donnée dans la figure 15.

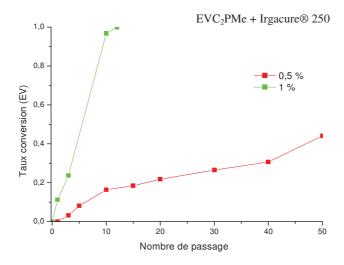


Figure 15 : Influence du taux d'Irgacure® 250 sur la photopolymérisation cationique de l'EVC₂PMe

Nous constatons que la vitesse de la photopolymérisation augmente avec le taux de photoamorceur. 1 % d'Irgacure® 250 suffit pour atteindre un taux de conversion total.

a- FTIR (ATR) couple guide UV omnicure :

Par la suite, la photopolymérisation cationique de l'éther vinylique phosphoné a été comparée à celles des autres éthers vinyliques utilisés précedemment : le BVE et le FAVE-8 avec 2 taux de photoamorceur (0,5 et 1% d'Irgacure® 250). Elles ont été suivies cette fois par FTIR avec le module ATR et par irradiation directe. Les courbes des taux de conversion en fonction du

temps sont données sur les graphiques Figure 16.

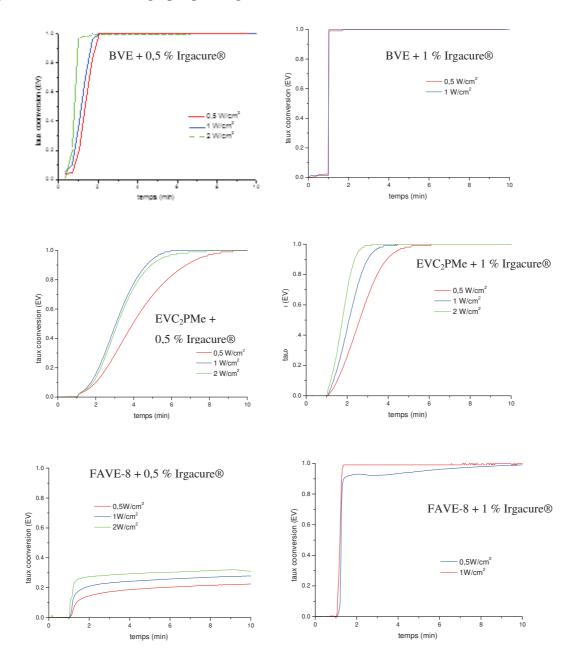


Figure 16 : Suivi cinétique des polymérisations cationiques des 3 éthers vinyliques

Le Tableau 9 résume les données cinétiques c'est à la vitesse de réaction ainsi que le taux de conversion atteints après 9 minutes d'irradiation.

Tableau 9 : Résultats des cinétiques de photopolymérisation cationique des différents éthers vinyliques

	EVC ₂ PMe		BVE		FAVE-8		
Irgacure® 250	Puissance (W/cm ²)	Vitesse (mol l ⁻¹ min ⁻¹)	Taux conversion	Vitesse (mol l ⁻¹ min ⁻¹)	Taux conversion	Vitesse (mol l ⁻¹ min ⁻¹)	Taux conversion
	0,5	0,19	1,00	0,68	1,00	0,18	0,80
0,5 %	1,0	0,26	1,00	0,87	1,00	0,22	0,92
	2,0	0,30	1,00	1,42	1,00	0,40	1,00
	0,5	0,31	1,00	18,81	1,00	6,07	1,00
1,0 %	1,0	0,46	1,00	-	-	3,95	1,00
	2,0	0,62	1,00	27,92	1,00	-	-

Il est à noter que c'est le BVE qui est l'éther vinylique le plus réactif. Avec 1 % d'Irgacure® 250, la réaction est quasi-instantanée. Par contre, l'éther vinylique fluoré ne photopolymérise correctement qu'à partir de 1% de photoamorceur. L'éther vinylique phosphoné, quant à lui présente des cinétiques relativement lentes, 1% reste le taux de photoamorceur le plus adéquate. La puissance d'irradiation permet d'augmenter la vitesse de photopolymérisation dans tous les cas. Il faut noter que la photopolymérisation cationique des éthers vinyliques est meilleure que la photopolymérisation radicalaire.

6. CONCLUSION

Nous avons montré au cours de ce chapitre que les éthers vinyliques étaient utilisés en photopolymérisation de deux manières différentes, en photopolymérisation radicalaire avec un co-monomère de type accepteur d'électrons et en photopolymérisation cationique. La partie bibliographique a pu montrer l'importance de ces deux types de polymérisation sous UV. Nous avons donc utilisé ces deux modes de photopolymérisation pour l'éther vinylique phosphoné (EVC₂PMe) précédemment synthétisé.

Lors de la polymérisation alternée de type accepteur donneur, nous avons montré que l'EVC₂PMe copolymérisait plus facilement avec un monomère accepteur fort tel que le butyl maléimide, sans aucun ajout de photoamorceur. Par contre sa copolymérisation avec des monomères accepteurs faibles nécessite impérativement l'utilisation d'un photoamorceur radicalaire. Lorsque l'on compare sa réactivité par rapport à d'autres monomères éthers vinyliques, il est clair qu'il présente une réactivité moindre par rapport aux autres éthers

vinyliques. Nous retrouvons cette tendance en photopolymérisation cationique. Le phosphore joue un rôle essentiel dans cet effet : il diminue l'effet donneur d'électrons de l'éther vinylique.

7. MATERIELS ET METHODES

On utilise deux types de sources UV

➤ Omnicure 2000

Le suivi cinétique par FTIR(ATR)-UV nous a donné accès aux valeurs de taux de conversion et à la vitesse maximale de polymérisation VPmax (mol l⁻¹ min⁻¹). Cette étude est réalisée sur un spectromètre Nicolet FTIR-ATR couplé à une lampe Omnicure 2000 UV (250-450 nm) (Figure 17).

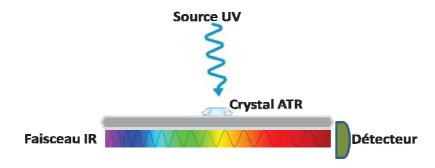


Figure 17 : Schéma du dispositif FT-IR(ATR) couplé à une lampe UV

Le spectrophotomètre va permettre d'obtenir une série de spectres IR tout au long de la réaction. Il est piloté à l'aide d'un logiciel informatique « OMNIC ». C'est grâce à cette interface que nous pouvons communiquer avec l'appareil et régler les paramètres d'acquisition de l'étude qui sont les suivants:

• Résolution : 32 cm⁻¹

Nombre de balayage par spectre : 4

• Pas d'échantillonnage : 2 s

• Acquisition du logiciel : cinétique

- Protocole expérimental :

Une goutte de produit est déposée sur la cellule IR-ATR, recouverte d'un film de polypropylène. Ce dernier évite l'action de l'oxygène de l'air qui conduirait à l'inhibition des

radicaux, et il permet également le dépôt d'une couche de formulation fine et reproductible. Après 30 secondes de stabilisation du système, l'acquisition de spectres se fait toutes les 1 à 5 secondes sur une moyenne de 4 scans pendant 10 minutes (9 minutes d'irradiation).

> Appareil Fusion UV

Afin de photopolymériser les formulations dans des conditions similaires à celles rencontrées dans l'industrie, on a utilisé une seconde source d'irradiation UV provenant d'un appareil FUSION UV. Ce banc UV est equipé d'un convoyeur LC-6 Benchtop à vitesse de défilement variable. Le rayonnement est concentré à l'aide d'un réflecteur. On règle la durée d'exposition et donc la dose d'énergie lumineuse reçue par l'échantillon en agissant sur la vitesse de défilement du convoyeur de 8 m.min⁻¹. La formulation est déposée entre deux pastilles de KBr.

La lampe UV utilisée est une lampe de type H (FUSION F300S), de puissance 120 W/cm² et de largeur 168 mm (soit une puissance électrique totale de 1800W). Il s'agit d'une lampe à vapeur de mercure. L'excitation des atomes est produite par un rayonnement micro-onde. Cette technologie permet une plus grande stabilité de la lampe et une durée de vie de la lampe supérieure à 5000 heures. La Figure 18 montre le spectre d'émission de la lampe donnée par le fournisseur.

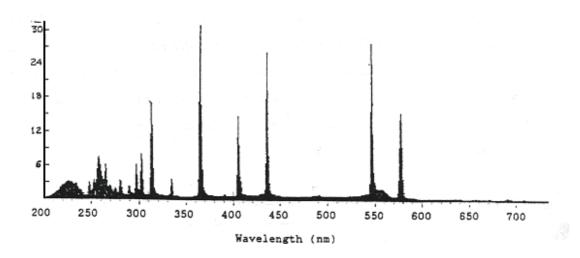


Figure 18: Spectre d'émission correspondant à la lampe FUSION F300.

> Exploitation des résultats

Sous exposition UV, la disparition de la bande d'absorption de la double liaison réactive a été suivie par spectroscopie IR-TR. La Figure 19 rassemble le mode d'exploitation des données.

Au préalable, on suit la hauteur de la bande d'absorption en fonction du temps. On peut alors tracer le taux de conversion $\alpha(t)$ donné par la relation:

$$\alpha(t) = 1 - \frac{H(t)/H(t)ref}{H(0)/H(0)ref}$$

H(t): hauteur de la bande d'absorption à l'instant t.

H(0): hauteur de la bande d'absorption à t=0.

Ref: correspond à la bande d'absorption de référence invariante

On accède ainsi au taux de conversion et à la réactivité de la formulation (proportionnelle à la pente maximum de la courbe).

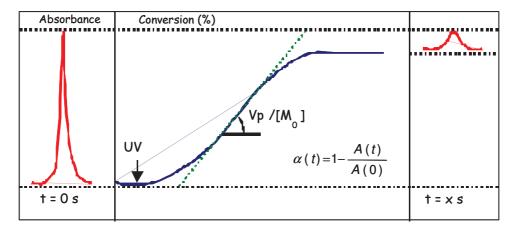


Figure 19 : Courbe de conversion en fonction du temps

8. REFERENCES

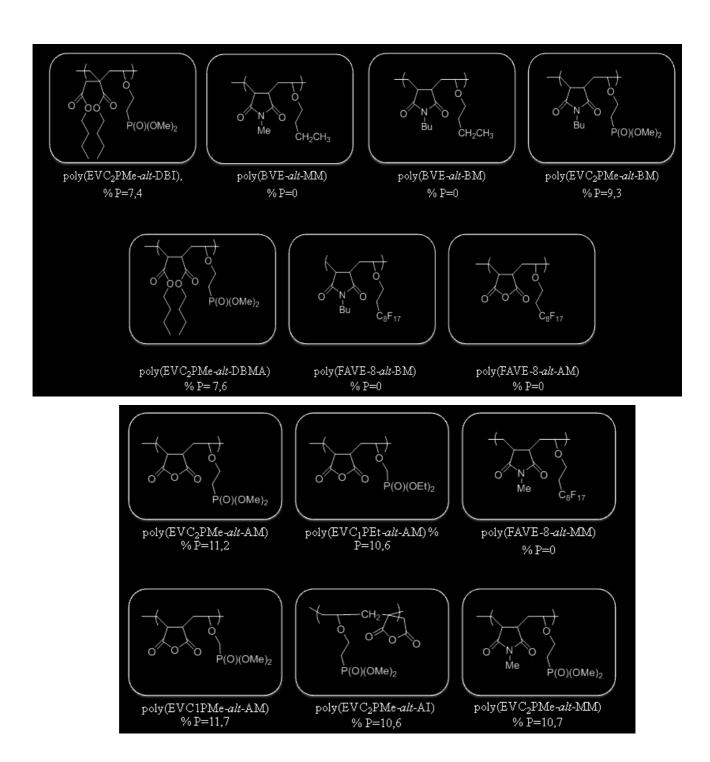
- 1. Decker, C. **1997**, Wiley-VCH Verlag GmbH.
- 2. Decker, C. Polym. Int. **2002**, 51 (ACS), 1141-1150.
- 3. Khudyakov, I.V.; Turro, N.J. **2006**, Research Signpost.
- 4. Jonsson, S.; Bao, R.; Reguxing Shuzhi. **2004**, 19 (ACS), 1-6.
- 5. Miller, C.W. *et al.* Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.). **1997**, 38 (ACS), 258-259.
- 6. Jonsson, E.S.S.; Erik, P.; Hultgren, J.; Sheng, D.; Hoyle, C. E. Prog. Org. Coat. **1996**, 27, 107-122.
- 7. Rzaev, Z.M.O. Prog. Polym. Sci. **2000**, 25 (ACS), 163-217.
- 8. Hall, H.K.Jr.; Padias, A.B. Account Chemical Research. 1990, 23, 6.
- 9. Jonsson, E.S. et al. "Polymeric Materials: Science & Engineering, Proceedings of
- the American Chemical Society Division of Polymeric Materials: Science & Engineering.". **1995**, 72, 3.
- 10. Lee, C.; Hall, H.K. Jr. Macromolecules. **1989**, 22 (ACS), 21-25.
- 11. Von, S.J. et al. Radiat. Phys. Chem. **1999**, 55 (ACS), 609-613.
- 12. Decker, C. et al. Macromol. Chem. Phys. **1999**, 200(ACS), 1005-1013.
- 13. Hoyle, C.E. *et al.* ACS Symp. Ser. **1997**, 673(ACS), 133-149.
- 14. Hoyle, C.E. *et al.* Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.). **1999**, 40 (ACS), 934-935.
- 15. Yang, D. et al. 1999. American Chemical Society.
- 16. Yang, D. et al. in RadTech 2000: RadTech International North America.
- 17. Jonsson, S. *et al.* Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. **1997**, 131 (ACS), 276-290.
- 18. Morel, F. *et al.* Polymer. **1999**, 40 (ACS), 2447-2454.
- 19. Decker, C., et al. Macromol. Chem. Phys. **2000**, 201(13), 1493-1503.
- 20. Pozos Vazquez, C., thèse de doctorat, *Chimie des Matériaux*. **2007**, Montpellier. p. 190.
- 21. Decker, C.; Bianchi, C. Polym. Int. **2003**, 52 (ACS), 722-732.
- 22. Dias, A.A.; Jansen, J.F.G.A.; Van. D.M. Surf. Coat. Int. **2000**, 83(ACS), 502-507.
- 23. Hoyle, C.E. et al. Macromolecules. 1999, 32 (ACS), 2793-2795.
- 24. Pietschmann, N. Macromol. Symp. **2002**, 187 (ACS), 225-234.

- 25. Auvergne, R. et al. Chem. Phys. **2007**, 208 (ACS), 690-701.
- 26. Auvergne, R. et al. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2007, 45(ACS), 1324-1335.
- 27. Decker, C.; Decker D. Polymer. **1997**, 38(9), 2229-2237.
- 28. Crivello, J.V.; McGrath, T.M. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2010**, 48(ACS), 4726-4736.
- 29. Haraldsson, T.; Johansson, M.; Hult A. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2010**. 48(ACS), 2810-2816.
- 30. Pichavant, L.; Guillermain, C.; Coqueret, X. Biomacromolecules. **2010**, 11(ACS), 2415-2421.
- 31. Pichavant, L. et al. Biomacromolecules. **2009**, 10(ACS), 400-407.
- 32. Fouassier, J.P.; Rabek, J.F. Radiation curing in polymer science and technology, Elsevier. 1993. I
- 33. Yagci, Y. Macromol. Symp. **2006**, 240, 93-101.
- 34. Crivello, J.V.; Lam, J.H.W. Macromolecules. **1977**, 10(6), 1307-1315.
- 35. Crivello, J.V.; Lam, J.H.W. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **1978**, 16, 2441-2451.
- 36. Crivello, J.V.; Lam, J.H.W. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **1979**, 17, 977-999.
- 37. Denizligil, S.; Yagci, Y.; McArdle, C. Polymer. **1995**, 36(16), 3093-3098.
- 38. Yagci, Y.; Kornowski, A.; Schnabel, W. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **1992**, 30, 1987-1991.
- 39. Yagci, Y. Endo, T. Adv. Polym. Sci. 1997, 127, 59-86.
- 40. Yağci, Y.; Lukáč, I.; Schnabel, W. Polymer. **1993**, 34(6), 1130-1133.
- 41. Kasapoglu, F.; Yagci, Y. Macromol. Rapid Commun. 2002, 23, 567-570.
- 42. Yonet, N.; Bicak, N. Yagci, Y. Macromolecules. **2006**, 39, 2736-2738.
- 43. Yonet, N. et al. Polym. Int. **2007**, 56, 525-531.
- 44. Yagci, Y.; Reetz, I. Prog.Polym.Sci. **1998**, 23, 1485-1538.
- 45. Crivello, J.V.; Bulut, U. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2005**, 43, 5217-5231.
- 46. Yagci, Y. et al. J. Chem. Soc. 1994, 90, 287-291.
- 47. Hizal, G.; Yagci, Y.; Schnabel, W. Polymer. **1994**, 35, 2428-2431.
- 48. Hizal, G., Emiroglu, S.; Yagci, Y. Polym. Int. **1998**, 47, 391-392.
- 49. Yagci, Y.; Ledwith, A. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **1988**, 26, 1911-1918.
- 50. Abulrasoul, F.A.M.; Ledwith, A.; Yagci, Y. Polymer. 1978, 19, 1219-1222.

- 51. Yagci, Y.; Schnabel, W. Macromol. Symp. **1992**, 60, 133-143.
- 52. Botcher, A. et al. Polymer. 1989, 32, 2289.
- 53. Yurteri, S.; Onen, A.; Yagci, Y. Euro. Polym.J. 2002, 38, 1845-1850.
- 54. Yagci, Y.; Onen, E. J. Polym.Sci.Polym.Chem. **1996**, 34, 3622.
- 55. Reetz, I., Bacak, V. Yagci, Y. Polym. Int. **1997**, 43, 27.
- 56. Bottcher, A. et al. Polymer. 1991, 32, 2289.
- 57. Onen, A.; Yagci, Y. macromolecules. **2001**, 34, 7608-7612.
- 58. Kahveci, M.U.; Yagci, Y. Macromolecules. **2011**, 44(14), 5569-5572.
- 59. Dougherty, J.A.; Vara, F.J.; Anderson, L.R. in *Radcure'* 86. **1986**. Baltimore, Maryland.
- 60. Wei, H. et al. Macromolecules. **2007**, 40(24), 8788-8793.

CHAPITRE 5 APPLICATIONS DES COPOLYMERES ETHER VINYLIQUES PHOSPHONES SYNTHETISES EN IGNIFUGATION

Les figures suivantes regroupent les noms et les structures des différents copolymères utilisés dans ce chapitre, ainsi que les pourcentages molaires en phosphore.



1. INTRODUCTION:

Les retardateurs de flamme (RF) sont des additifs qui peuvent être incorporés à des taux variés dans les polymères sensibles à la température et susceptibles de s'enflammer en présence d'une source de chaleur et au contact de l'air, ils sont ajoutés afin d'améliorer leurs comportements au feu, et selon leurs natures, ils interviennent à différents niveaux de la combustion ou de la pyrolyse. Ils agissent principalement en phase solide ou gazeuse par action physique (refroidissement par décomposition endothermique, formation d'une couche protectrice ou dilution des gaz par libération de gaz non combustibles, piégeage des radicaux-inhibition de flamme). Parmi les RF couramment utilisés, on peut citer les composés organiques contenant du phosphore, des halogènes, de l'azote, du silicium, des composés inorganiques tels que l'hydroxyde d'aluminium, l'hydroxyde de magnésium, les borates, les oxydes métalliques, des nanoparticules telle que la montmorillonite...

Les RF à base du phosphore ont suscité un intérêt particulier depuis les lois interdisant l'utilisation de quelques RF halogénés, tel que le polybromobiphényles (PBB) et les polybromodiphényléthers (PBDE), présentés comme toxiques, bioaccumulables, et persistants dans l'environnement^[1].

Les composés phosphorés sont connus pour leurs capacités à agir en phase gazeuse et en phase condensée. L'acide phosphorique^[2] et les phosphates d'acide se condensent facilement pour donner des structures de type pyrophosphate avec libération d'eau.

L'acide phosphorique et l'acide pyrophosphorique catalysent les processus de déshydratation pour engendrer des carbocations conduisant à des insaturations. A haute température, les acides pyrophosphoriques se transforment en acide métaphosphorique (PO₃H)n. les anions phosphates (pyro et polyphosphates) participent ensuite à la formation de la couche carbonée ou char. Les composés phosphorés de type phosphates, phosphonates, phosphinates, phosphines ou phosphore rouge P₄ peuvent aussi agir en phase condensée et promouvoir la formation d'une couche carbonée agissant comme barrière pour bloquer la production et la diffusion de gaz vers la flamme et pour protéger la surface du polymère de la chaleur et de l'air. Dans cette étude, nous nous intéressons plus particulièrement aux RF possédants des fonctions phosphonates, ils ont une bonne efficacité sous forme cyclique tels que les dioxaphosphorinanes et spirocycliques de pentaérythriol. Ces derniers présentent de hauts

taux de phosphore et leurs faibles volatilités^[3, 4] La famille d'Antiblaze fait parti des additifs phosphonates commerciaux les plus connus, utilisés sur les fibres PET.

Au sein de notre laboratoire et en collaboration avec l'école des Mines d'Alès, Negrell *et al.* ont développé des copolymères, télomères phosphonés, par exemple, la famille des dioxaphosphorinanes en tant que retardateurs de flamme dans le but d'égaler des produits commerciaux (Antiblazes ou Pekoflame), tout en évitant leurs phénomènes de migration en surface. Les dioxaphosphorinanes synthétisés montrent des taux de résidu et des températures de dégradation supérieures au Pekoflame. Ils ont synthétisé aussi d'autres copolymères avec des groupements phosphonates tels que les allyl ether phosphonés. Les essais au microcalorimètre mettent en évidence l'influence positive des fonctions phosphonate sur la quantité de chaleur dégagée par rapport aux dioxaphosphorinanes. Il est à noter que ces derniers ont un taux de carbone bien supérieur.

Vahabi *et al.*^[6] ont réalisé des modifications chimiques du PMMA, en copolymérisation radicalaire du MMA avec le méthacrylate de diméthyl méthylphosphonate (MAPC1) et le 2-méthylacrylate de propyle du 3-(bis N,N-[(O,O-diméthylphosphono)méthylène] amine (MANP₂C₃). Ils ont constaté que le copo(MMA-MAPC1) est plus efficace en phase gazeuse et en phase condensée que le copolymère aminobisphosphoné (copo(MMA-MANP₂C₃)), sur ce copolymère aminophosphoné, la présence de l'azote ne confère pas des propriétés ignifuges plus importantes. Cela a été expliqué par la structure du copolymère aminophosphoné, l'azote n'est pas lié directement au phosphore et sa structure pince ne permet pas d'interagir avec l'entité ester de la partie MMA contrairement au copo(MMA-MAPC1) où l'entité monophosphonée est disponible pour interagir avec le groupe ester du MMA. Ces résultats expérimentaux ont été confirmés par des calculs théoriques basés sur le travaux de Lyon *et al.*^[7]. Plus de détails sur cette théorie seront abordés dans ce chapitre.

Dans cette partie du travail et en collaboration avec l'équipe des Mines d'Alès, nous nous sommes intéressés à tester les propriétés retardateurs de flamme des copolymères éthers vinyliques phosphonés préalablement synthétisés ainsi que de quelques copolymères dont les synthèses et les caractérisations sont détaillées en annexe 1. Le but est de comparer le comportement de ces copolymères au feu vis-à-vis de leurs structures chimiques.

2. RESULTATS ET DISCUSSIONS

2.1. Analyses thermogravimétriques

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées sous azote à 10 °C / min de 25°C jusqu'à 750 °C sur des copolymères préalablement synthétisés (chapitre 3, annexe).

2.1.1. Etude ATG et DTG des différents copolymères éthers vinyliques phosphonés et anhydride maléique :

La Figure 1 représente les thermogrammes ATG et DTG des poly(EVC₂PMe-*alt*-AM), poly(EVC₁PMe-*alt*-AM), poly(EVC₁PEt-*alt*-AM). Nous remarquons une seule décomposition principale pour le poly(EVC₂PMe-*alt*-AM), deux pour poly(EVC₁PEt-*alt*-AM), et trois pour poly(EVC₁PMe-*alt*-AM). Les paramètres de stabilité thermique sont regroupés dans le Tableau 1. A 10 % de perte de masse, les températures de dégradation sont inférieures à 250 °C. La dégradation principale du poly(EVC₂PMe-*alt*-AM) commence à 250 °C jusqu'à 750 °C. Un résidu important (37 %) est obtenu. Une dégradation secondaire du poly(EVC₁PEt-*alt*-AM) démarre à 180 °C jusqu'à 230 °C, la principale décomposition commence à 230 °C jusqu'à 750 °C avec un taux de résidu de 25 %. Quant au poly(EVC₁PMe-*alt*-AM), la première étape de dégradation commence de 80 jusqu'à 200 °C, la deuxième, entre 200 °C à 400 °C, la dernière entre 400 °C et 750 °C, en notant une baisse de taux de résidu par rapport aux copolymères précédents (17 %). Dans la littérature, il est connu que les retardateurs de flamme (RF) phosphorés se dégradent relativement à basse température^[8].

Le poly(EVC₂PMe-*alt*-AM) paraît le RF le plus intéressant dans cette série de copolymères pour l'application en ignifugation parce qu'il est plus stable thermiquement et a un résidu plus important. La comparaison entre ces trois copolymères nous indique qu'il est intéressant d'utiliser un nombre de carbones espaceur supérieur à 1 entre la fonction phosphonate et le groupement éther. D'autre part, nous constatons qu'une augmentation du nombre de carbones alkyle du groupement phosphonate améliore le taux de résidu. Néanmoins, nous ne pouvons pas confirmer si la masse molaire du polymère joue un rôle sur la nature de la décomposition, sur la recombinaison des radicaux qui peut se produire au-delà d'une certaine température et

sur le taux de résidu. (M poly(EVC₂PMe-alt-AM) = 7000 g/mol, M poly(EVC₁PMe-alt-AM)=1100 g / mol, M poly(EVC₂PEt-alt-AM) = 900 g/mol)

Pour ces trois copolymères, les différentes dégradations englobent l'élimination des méthyles liés au groupement phosphonate ('P-O-CH₃) par scission de la liaison P-O, les radicaux 'P(O)(OCH₃)₂ sont libérés préférentiellement en phase gazeuse comme capteur de radicaux et du méthanol, en revanche les radicaux 'P(O)(OEt)₂ ont tendance à libérer d'éthylène. Les résidus se forment par réaction de condensation menant à des ponts anhydride phosphonique^[9], ainsi que la formation des radicaux actifs sous forme de phosphore volatil comme le PO₂', PO', HPO' qui pourraient avoir un intérêt en phase vapeur comme inhibiteurs d'oxygène^[10].

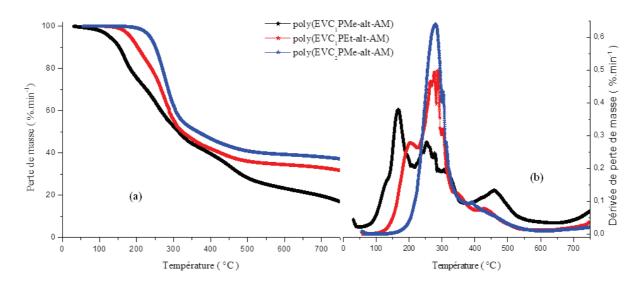


Figure 1 : Thermogrammes sous azote du poly(EVC₂PMe-*alt*-AM), du poly(EVC₁PMe-*alt*-AM) et du poly(EVC₁PEt-*alt*-AM) (a) et leurs dérivées (b)

La présence du groupement phosphonate permet de former des radicaux qui permettent de réagir également en phase condensée, en formant une couche protectrice^[8].

Tableau 1: Paramètres de stabilité thermique du poly(EVC₂PMe-*alt*-AM), du poly(EVC₂PMe-*alt*-AM) et du poly(EVC₂PMe-*alt*-AM)

Rf	% P	T onset	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	Résidu (%)
	poids	(°C)			à 750°C
Poly(EVC ₂ PMe-alt-AM)	11,2	180	250	360	37
Poly(EVC ₁ PMe-alt-AM)	11,7	85	154	309	16,9
Poly(EVC ₁ PEt-alt-AM)	10,6	100	145	273	25

Tonset=Température au début de la décomposition

 $T_{10\%}$ = Température à 10% de perte en masse

T_{50%}= Température à 50% de perte en masse

2.1.2. ATG du poly (EVC₂PMe-alt-AM) avec le poly(EVC₂PMe-alt-AI):

Nous nous sommes intéressés à comparer deux copolymères phosphonés porteurs de groupement phosphonate, à savoir, le poly(EVC₂PMe-*alt*-AM) et le poly(EVC₂PMe-*alt*-AI). Les thermogrammes (a) et les dérivées (b) de ces deux copolymères sont mesurés sous atmosphère azote, à 10°/min et représentés sur la Figure 2.

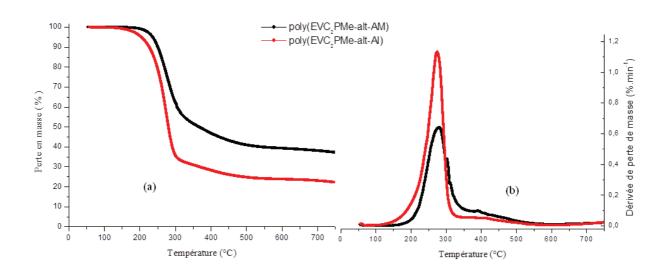


Figure 2 : Thermogrammes sous azote du poly(EVC₂PMe-*alt*-AM) et du poly(EVC₂PMe-*alt*-AI) (a) et leurs dérivées (b)

D'après les thermogrammes (Figure 2), nous remarquons une similitude dans le comportement des deux copolymères avec un seul saut. Une perte de masse de 50 % à 280°C et un taux de résidu de 22% à 750 °C sont obtenus pour le poly(EVC₂PMe-*alt*-AI), par contre, une amélioration est noté avec le poly(EVC₂PMe-*alt*-AM) avec un taux de résidu de 37% et une perte de masse de 50 % à 360 °C. Cette différence de vitesse de dégradation est probablement due à la masse molaire plus élevée du poly(EVC₂PMe-*alt*-AM) (7000 g/mol), poly(EVC₂PMe-*alt*-AI) (1700 g/mol), et à la nature de la structure pendante du cycle (anhydride itaconique).

La formation d'un taux de résidu important des copolymères phosphonés permet de conclure qu'ils réagissent en phase condensée.

Ensuite, nous nous sommes intéressés à d'autres copolymères accepteur-donneur. Le choix de ces copolymères à partir du monomère 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle s'explique par 1'apport de 1'espacement entre la fonction éther et le groupement phosphonate vis-à-vis de la stabilité thermique. Nous avons aussi fait varier les monomères accepteurs, afin de comparer l'effet de ces derniers sur la stabilité thermique et le taux de résidu résultant. Les thermogrammes sont mesurés sous atmosphère azote à 10 °C/min jusqu'à 750 °C, les résultats obtenus, ainsi que les paramètres de stabilité thermique sont représentés dans le Tableau 2 et la Figure 3

Tableau 2 : Paramètres de stabilité thermique des différents copolymères éthers vinyliques phosphonés

Rf	% P	T onset	T _{10%}	T _{50%} (°C)	Résidu (%)	Masse
		(° C)	(° C)		à 750°C	molaire
						g/mol
Poly(EVC ₂ PMe-alt-AM)	11,2	180	250	360	37	7000
Poly(EVC ₂ PMe-alt-AI)	10,6	129	226	280	22	1700
Poly(EVC ₂ PMe-alt-MM)	10,7	197	277	388	12	5000
Poly(EVC ₂ PMe-alt-BM)	9,3	230	340	409	17	3000
Poly(EVC ₂ PMe-alt-DBMA)	7,6	150	250	326	15	4500
Poly(EVC ₂ PMe-alt-DBI)	7,4	146	275	338	7	3200

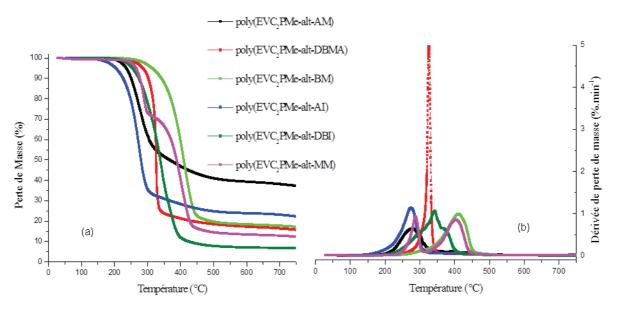


Figure 3 : Thermogrammes sous azote des différents copolymères éther vinyliques phosphonés (a) et leurs dérivés (b)

Les résultats sur l'ensemble des copolymères montrent une seule dégradation à faible température commençant vers 230 °C pour tous les copolymères, sauf pour le poly(EVC₂PMe-*alt*-MM) qui présente deux étapes de dégradations. Les taux de résidu sont différents, et varient de 7 à 37 % à 750 °C: nous constatons que le poly(EVC₂PMe-*alt*-BM) est le plus stable thermiquement avec un taux de résidu de 17 %.

Quant aux poly(EVC₂PMe-*alt*-DBMA) et poly(EVC₂PMe-*alt*-DBI), les taux de résidu sont obtenus avec 15 % et 7 % respectivement. La structure de ces deux copolymères riches en carbone influence négativement le taux de résidu.

Nous avons remarqué qu'il y a une diminution du taux de résidu, quand nous avons utilisé des structures pendantes comme l'anhydride itaconique et le dibutylitaconate, par rapport à l'enchainement des structures dans les copolymères (anhydride maléique et le dibutylmaléate).

Le tableau 2 montre qu'à des taux de phosphore égaux, les taux de résidu sont différents. Par exemple, pour le poly(EVC₂PMe-*alt*-AI) et poly(EVC₂PMe-*alt*-MM), les taux de phosphore sont de l'ordre de 10 %, alors que les taux de résidu sont de 22 et 12 % respectivement.

En comparant les différents copolymères, nous constatons que la nature des groupements voisins (anhydride, maleimide, maléate) du groupement phosphonate joue un rôle important sur la stabilité thermique et le taux de résidu. Les maléimides sont les plus stables

thermiquement, les anhydrides se dégradent les premiers et forment plus de résidu, les maléates, avec leurs nombres de carbones plus élevés forment moins de résidus que les autres copolymères.

Un autre paramètre rentre en jeu pour cette série de copolymères accepteur-donneur, c'est celui de la masse molaire et son influence supposé sur le taux de résidu. On note que le taux de résidu augmente avec l'augmentation de la masse molaire. Cela s'applique sur des couples de la même famille, poly(EVC₂PMe-*alt*-AM) (7000 g.mol⁻¹) et poly(EVC₂PMe-*alt*-AI) (1700 g.mol⁻¹), poly(EVC₂PMe-*alt*-MM) (5000 g.mol⁻¹) et poly(EVC₂PMe-*alt*-BM) (3000 g.mol⁻¹), poly(EVC₂PMe-*alt*-DBMA) (4600 g.mol⁻¹) et le poly(EVC₂PMe-*alt*-DBI) (3200 g.mol⁻¹).

2.1.3. Analyses thermogravimétriques des copolymères à base de l'anhydride maléique et de différents éthers vinyliques:

Dans cette partie, nous avons voulu comparer les ATG des copolymères éthers vinyliques phosphonés, à savoir, le poly(EVC₂PMe-*alt*-AM) et le poly(EVC₂PMe-*alt*-MM), à des copolymères fluorés et carbonés.

Les ATG ont été réalisées dans les mêmes conditions, citées précédemment, les thermogrammes (a) et les dérivées (b) sont représentés dans les Figure 4 et Figure 5.

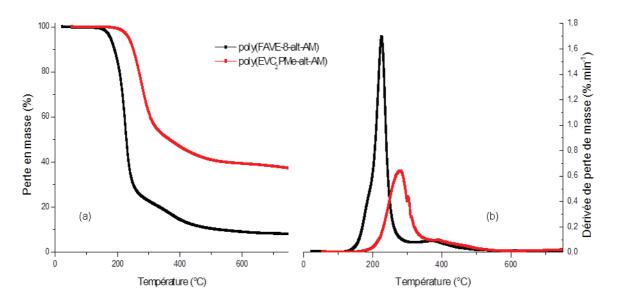


Figure 4 : Thermogrammes (a) et dérivées (b) sous azote du poly(EVC₂PMe-*alt*-AM) et du poly (FAVE-8-*alt*-AM)

Le poly(FAVE-8-*alt*-AM) est moins stable thermiquement que le poly(EVC₂PMe-*alt*-AM), une perte en masse de 50 % à 228 °C est obtenue, avec un taux de résidu de 8 % à 750 °C. Cette comparaison met en évidence que les copolymères fluorés réagissent principalement en phase gazeuse contrairement au poly(EVC₂PMe-*alt*-AM) qui réagit probablement dans les deux phases.

Le même résultat (Figure 5) a été obtenu en comparant le poly (EVC₂PMe-*alt*-MM) aux poly(BVE-*alt*-MM)) et poly(FAVE-8-*alt*-MM). Le poly(BVE-*alt*-MM) est plus stable que le poly(EVC₂PMe-*alt*-MM) et le poly(FAVE-8-*alt*-MM). Cela est du à sa masse molaire plus élevée mais son résidu à 750 °C est le plus faible, il ne dépasse pas 2 %.

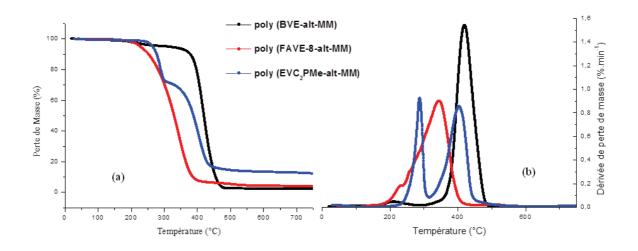


Figure 5 : Thermogrammes (a) et dérivées (b) sous atmosphère d'azote du poly(EVC₂PMe-8alt-MM), du poly(BVE-alt-MM)) et du poly(FAVE-8-alt-MM)

Nous disposons de très peu de bibliographie sur le comportement des copolymères éthers vinyliques phosphonés, l'analyse par ATG nous a donné des informations sur la stabilité thermique des copolymères et sur leurs taux de résidu, ce qui confirme que les copolymères à base de groupement phosphonate réagissent essentiellement dans la phase condensée.

Le choix des retardateurs de flamme dépend principalement de la nature de la structure du copolymère ^[6, 11]. En effet, un polymère qui contient un groupement phosphonate n'est pas suffisant pour avoir de bonnes propriétés thermiques et un taux de résidu élevé. La nature des groupements voisins mis en jeu et probablement les masses molaires plus élevées doivent permettre d'avoir des taux de résidu plus important que les polymères à petites masses molaires. L'analyse ATG ne nous permet pas de déterminer les groupements qui peuvent

réagir dans la phase gazeuse. Pour cela, nous nous sommes intéressés au couplage ATG-IR. Les spectres IRTF lors de l'acquisition au cours de la dégradation du polymère peuvent nous confirmer d'une part, si les groupements phosphonates réagissent aussi dans la phase gazeuse et d'autre part, de mieux comprendre la dégradation de certains copolymères.

2.2. Couplage spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier et ATG:

2.2.1. Etude ATG- IRTF du poly(EVC₂PMe-*alt*-AM):

Comme il a été mentionné précédemment, nous avons utilisé le couplage ATG-IR afin de connaitre la nature des gaz dégagés au cours de la dégradation thermique.

Le spectre infra-rouge (Figure 6) du poly(EVC₂PMe-*alt*-AM) à 250 °C relève l'existence de plusieurs liaisons telles que les C=O, P=O, P-O-C, CH₃, CH₂, CH dés 250 °C, ainsi que la formation de l'eau. Cette eau est obtenue par réaction des radicaux H et OH·^[12], responsable de l'activité d'une flamme, cette réaction est catalysée par des composés phosphorés volatils.

Les composés phosphorés libèrent aussi les radicaux volatils sous forme de P', P'₂, PO'₂, HPO' en moindre quantité que le PO', qui réagissent aussi en phase vapeur comme inhibiteurs d'oxygène^[10].

Nous observons dès 250 °C la perte du méthanol, bande à 3240 cm⁻¹, résultant de la décomposition du P-O-C, la formation du CO_2 (2326 et 2363 cm⁻¹) et le CO à 2100 cm⁻¹, la formation de l'acide phosphonique PO-H à 3655cm⁻¹, d' H_2O à 3807 cm⁻¹ et de formaldéhyde (2975, 1718, 1078 cm⁻¹).

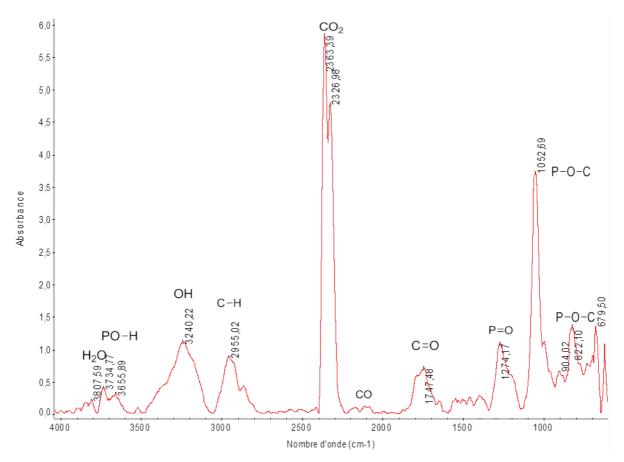


Figure 6 : Spectre IRTF du poly(EVC₂PMe-*alt*-AM) à 250°C

Les liaisons citées précédemment se libèrent tout au long de la dégradation du polymère (Figure 7), ce qui confirme les résultats de l'ATG. La décomposition se fait en une seule étape. En comparant les spectres, nous notons la présence de toutes les bandes précédemment cités jusqu'à 900 °C avec un changement d'intensité, sauf pour les deux températures 750 °C et 900 °C. On remarque la disparition des deux bandes du CO₂ et une grande diminution de la bande P-O-C à 1054 cm⁻¹ au profit de la formation de l'acide phosphonique et l'eau (entre 3600 à 3840 cm⁻¹).

Les résidus correspondent à des associations de groupements phosphonés en acide pyrophosphonique $(H_4P_2O_7)$ puis en acide métaphosphorique $(PO_3H)n$ [13, 14].

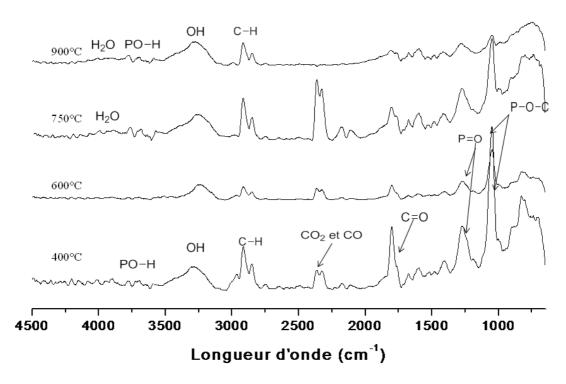


Figure 7 : Spectres IRTF relevés lors de la dégradation thermique du poly(EVC₂PMe-*alt*-AM) entre 400 °C et 900 °C

Il est intéressant de noter que des résultats similaires ont été obtenus pour le poly(EVC₂PMealt-AI).

2.2.2. Analyse ATG-IRTF de poly(EVC₂PMe-alt-BM):

Ensuite, nous avons réalisé la même analyse pour le poly(EVC₂PMe-*alt*-BM) afin d'essayer de comprendre le comportement du poly(EVC₂PMe-*alt*-BM) lors de l'analyse ATG.

La Figure 8 représente les spectres IR à des températures entre 250 à 900 °C. Nous remarquons la présence d'une bande large de 3525 à 3054 cm⁻¹ correspondant probablement à la formation de l'acide pyrophoshorique et l'eau, avec une bande faible P-O-C et P=O, ce qui nous laisse supposer que l'acide pyrophosphorique est formé dès 250 °C.

Nous notons aussi que le squelette butyle lié à l'azote est bien présent par des bandes moyennes entre 1500 et 1200 cm⁻¹, une bande intense vers 1710 cm⁻¹ qui correspond à la

bande C=O, la présence d'une bande large entre 3450 à 3020 cm⁻¹ probablement lié au groupement OH d'un alcool et NH d'une amine, résultant de la formation de l'ammoniac. On note à 900 °C la présence de la bande C=O, PO-H, CH, P=O. Il est connu que la présence de l'azote accélère la formation d'acide polyphosphorique, intervenant comme agent déshydratant, menant à la formation d'une couche carbonée qui protège le substrat^[15], ce qui est connu sous le nom de synergie azote-phosphore, les composés azotés ont tendance à empêcher les composés phosphorés de s'échapper par pyrolyse en phase gazeuse.

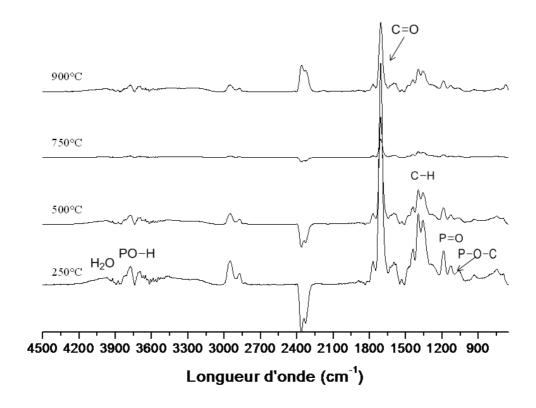


Figure 8 : Spectres IRTF relevés lors de l'évolution thermique du poly(EVC₂PMe-*alt*-BM),entre 250 °C et 900 °C

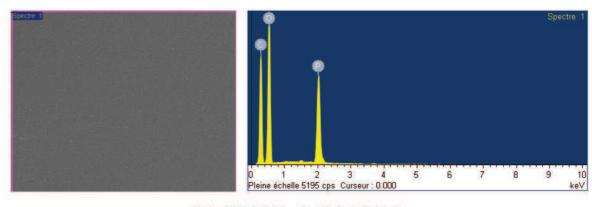
La série de spectres IR (Figure 8) montre la présence de toutes les bandes caractéristiques du poly(EVC₂PMe-*alt*-BM) avec des différences sur la bande P-O-C et P=O qui sont moyennement intenses, la présence d'une bande plus large du groupement OH, probablement due au méthanol et la présence NH₃ qui résulte de l'hydrolyse de la liaison P-N dans un milieu acide^[16].

Ces spectres IR des copolymères poly(EVC₂PMe-*alt*-AM) et poly(EVC₂PMe-*alt*-BM) confirment que les fonctions phosphonates réagissent dans la phase gazeuse, mais il est difficile de comprendre les mécanismes de dégradation et la nature des recombinaisons radicalaires.

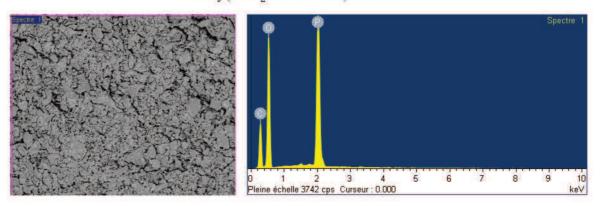
2.3. Microscopique électronique à balayage MEB couplée à l'analyse chimique EDX.

Afin de déterminer le taux de phosphore résiduel dans le poly(EVC₂PMe-*alt*-AM) et poly(EVC₂PMe-*alt*-AI), nous avons effectué des isothermes par analyse thermogravimétrique à 200, 400, 500, 600, 700 et 900 °C sur des échantillons de copolymère. Ensuite, le résidu obtenu est broyé entre deux lames de verre pour obtenir l'homogénéité du résidu, puis, étalé et compacté sur un support pour être analysé au MEB équipé d'une EDX.

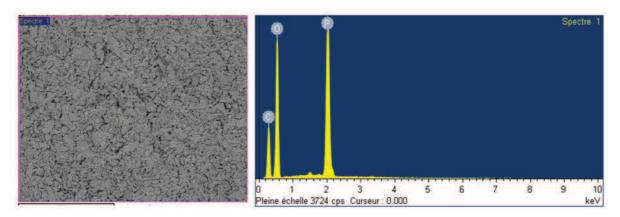
Les résultats de ces analyses sont regroupés dans la Figure 9 pour le poly (EVC₂PMe-*alt*-AM).



Poly(EVC₂PMe-alt-AM) à 200°C



Poly(EVC₂PMe-alt-AM) à 400°C



Poly(EVC₂PMe-alt-AM) à 600°C

Figure 9 : Analyse MEB à gauche, EDX à droite du poly(EVC₂PMe-*alt*-AM) à 200, 400 et $600\,^{\circ}\text{C}$

L'image MEB du poly(EVC₂PMe-*alt*-AM) à 200 °C montre un produit uniforme et dense, à 400 °C et 600 °C, des résidus poreux, ce qui confirme la formation de la couche barrière de protection efficace contre le transfert d'oxygène et de la chaleur entre la flamme et le matériau, ce qui est appelé usuellement un matériau intumescent ^[17]. A partir d'une certaine température critique, ce genre de matériau gonfle et en résulte une structure expansée en surface qui protège le substrat de l'action de la flamme ou du reflux de chaleur. Cette barrière physique formée ralentit les transferts de masse et de chaleur entre la phase gazeuse et la phase condensée, cela entraîne une diminution de la vitesse de dégradation du polymère et par conséquent une réduction de la vitesse de libération des gaz de pyrolyse qui alimentent la flamme.

L'analyse EDX, regroupée dans le Figure 10, confirme l'existence d'un taux de phosphore identique dans les deux copolymères jusqu'à 700 °C. Au-delà de cette température, on note une diminution du taux de phosphore pour le résidu du poly (EVC₂PMe-*alt*-AI) et une augmentation pour le résidu du poly(EVC₂PMe-*alt*-AM) qui est au-delà de 30 %.

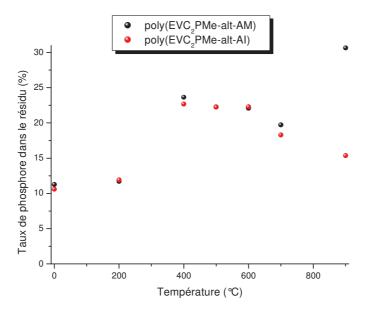


Figure 10 : Pourcentages du phosphore à différentes températures dans les copolymères poly(EVC₂PMe-*alt*-AM) et poly(EVC₂PMe-*alt*-AI)

2.4. Microcalorimétrie :

Cette technique permet d'estimer le comportement au feu et l'inflammabilité des polymères avec quelques milligrammes seulement. L'intérêt de cette étude par microcalorimétrie est d'élaborer un bilan sur l'efficacité de ces copolymères en ignifugation. Pour cela nous allons essayer d'élucider les différents mécanismes de dégradation, en utilisant aussi les résultats obtenus par ATG. D'autre part, nous allons vérifier la validité de la théorie de Lyon [7, 18] sur ces polymères. Cette théorie stipule que chaque polymère est considéré comme une somme de différents groupements chimiques et chaque groupe contribue selon sa nature et sa proportion aux trois grandeurs suivantes : HRC, l'énergie totale libérée (par gramme de matière initiale) nommée THR et le taux de résidu. Les interactions entre les groupements sont négligées et pour un matériau global, les grandeurs résultantes sont donc la somme pondérée des contributions des groupements chimiques. Néanmoins, quand il y a des interactions, la théorie pourait être mise en défaut^[11].

2.4.1. Etude du comportement au feu au microcalorimètre

L'analyse microcalorimétrique consiste à mettre quelques milligrammes de copolymère dans un creuset, qui sont ensuite pyrolysés dans un four pour analyse.

✓ Etude du poly(EVC₂PMe-alt-AM), du poly(EVC₁PMe-alt-AM) et du poly(EVC₁PEt-alt-AM)

Nous avons choisi de commencer à vérifier la théorie de Lyon pour les trois copolymères suivants : poly(EVC₂PMe-*alt*-AM), poly(EVC₁PMe-*alt*-AM) et poly(EVC₁PEt-*alt*-AM). Les résultat ainsi que les différentes grandeurs sont regroupés dans la figure 11 et le Tableau 3

Tableau 3 : Grandeurs caractéristiques déterminées par microcalorimètre et ATG

RF	Masse	$T(^{\circ}C)^{a)}$	THR	EHC	Résidu ^{d)}	SumHRC ^{e)}
	molaire		$(kJ/g)^{b)}$	$(kJ/g)^c$	(%)	
	(g/mol)					
poly(EVC ₂ PMe-alt-AM)	278	232	11	17	37	141
poly(EVC ₁ PMe-alt-AM)	264	210	8	10	17	132
poly(EVC ₁ PEt-alt-AM)	292	219	10	13	25	133

- a) Température au pic
- b) Total Heat Release ou Chaleur totale dégagée
- c) EHC= $\frac{THR*100}{100-\%r\acute{e}sidu}$: Energie de combustion des gaz
- d) Résidu obtenu par ATG à 750°C
- e) sumHeat Release Capacity ou somme des capacités de débit calorifique des pics déconvolués

Les décompositions des trois copolymères se font en deux étapes, avec des températures au pic différentes. Ces chromatogrammes montrent une dégradation plus précoce du poly(EVC₁PMe-*alt*-AM) et poly(EVC₁PEt-*alt*-AM) par rapport au poly(EVC₂PMe-*alt*-AM). Les résultats des grandeurs EHC, sum HRC, THR mettent en évidence la différence entre les trois copolymères et notamment le rôle du groupement méthylène entre le groupement phosphonate et le groupement éther (poly(EVC₂PMe-*alt*-AM)). D'autre part, l'alkyle du groupement phosphonate a aussi une influence sur ces grandeurs.

Cependant, les bons retardateurs de flamme se caractérisent par des HRC et THR les plus faibles possibles et la température au pic la plus grande possible. D'après les résultats, nous constatons que la chaleur totale dégagée (THR) et la capacité de débit calorifique (HRC) sont plus élevés pour le poly(EVC₂PMe-*alt*-AM) et le poly(EVC₁PEt-*alt*-AM), par rapport au poly(EVC₁PMe-*alt*-AM), ce qui confirme que la présence d'un seul carbone en plus peut augmenter la chaleur totale dégagée. Par contre, il favorise la formation de résidu.

La température au pic la plus élevée dans le cas de ces trois copolymères est celle du poly(EVC₂PMe-*alt*-AM), ainsi que le taux de résidu par rapport aux deux autres copolymères, les THR, sumHRC sont assez proches. On peut en conclure que le meilleur résultat obtenu est celui du poly(EVC₂PMe-*alt*-AM).

L'étude théorique de Lyon, permet de calculer le HRC ou le THR global et de déterminer la contribution du groupement phosphonate, éther vinylique et anhydride maléique.

Le calcul du THR théorique global se fait par l'addition des valeurs théoriques de chaque groupement qui sont extraites des calculs réalisés par Lyon *et al* ^[7, 18]:

$$THR*M = THR_1*m_1 + THR_2*m_2 + THR_3*m_3 + \dots$$

Avec M, m₁, m₂,m₃ les masses molaires de la molécule complète et des groupes 1, 2 et 3 et HRC, HRC₁, HRC₂ et HRC₃, les HRC de la molécule complète et des groupes, prenant l'exemple du copolymère poly(EVC₂PMe-*alt*-AM) :

THR théorique= (THR anhydride maleique*98+THR phosphonate*97+ THR(CH₃) *2*15+THR (CH₂) *2*14+THR(CH₂O)*30+THR(CH)*13)/278=10,10KJ/g

Cette valeur est très proche de la valeur expérimentale 10,7 K.J/g. La théorie est en accord avec les valeurs expérimentales

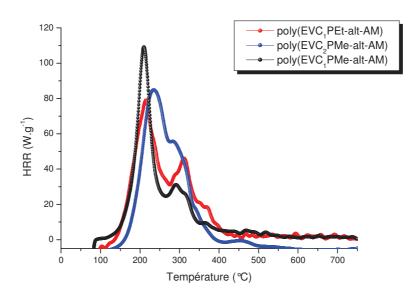


Figure 11 : Courbes de HRR pour des polymères poly(EVC₂PMe-*alt*-AM), poly(EVC₁PMe-*alt*-AM) et poly(EVC₁PEt-*alt*-AM)

En utilisant cette théorie, nous avons calculé les différentes grandeurs, les résultats sont regroupés dans le Tableau 4:

Tableau 4 : Calcul théorique du THR et HRC par la théorie de Lyon ainsi que les résultats expérimentaux

RF	THRthéo	sumHRCthéo	THRexp	sumHRCexp	
	(kJ/g)	(J/g.k)	(kJ/g)	(J/g.k)	
poly(EVC ₂ PMe-alt-AM)	10	156	11	141	
poly(EVC ₁ PMe-alt-AM)	9	110	8	132	
poly(EVC ₁ PEt-alt-AM)	11	198	10	133	

Les calculs des THR théorique des trois copolymères sont proches des valeurs expérimentales. Par contre, nous remarquons un décalage entre HRC théorique et HRC expérimental qui est dû à la décomposition plus complexe de ces copolymères (deux pics de décomposition en HRR).

✓ <u>Etude des différents copolymères possédant un groupement phosphonate de</u> diméthyle :

Nous avons synthétisé plusieurs copolymères éthers vinyliques porteurs de groupement phosphonate de diméthyle, (cités dans le chapitre 3). Nous avons voulu connaître leur comportement au feu. Ces produits montrent majoritairement des décompositions complexes sous forme de plusieurs pics où l'on doit prendre en compte la sumHRC. Les courbes de HRR obtenues au microcalorimètre ainsi que les grandeurs caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 5 et la Figure 12.

Tableau 5 : Grandeurs caractéristiques déterminées par microcalorimètre et ATG pour les copolymères éthers vinyliques phosphonés

RF	Masse molaire (g/mol)*	$T^{\circ}C^{a)}$	THR $(kJ/g)^{b)}$	sumHRC (J/gK) ^{c)}	EHC(k J/g ^{d)}	Résidu (%) ^{e)}
poly(EVC ₂ PMe-alt-AM)	278	232	11	141	17	37
poly(EVC ₂ PMe-alt-AI)	292	226	13	149	17	22
poly(EVC ₂ PMe-alt-BM)	333	438	17	234	21	17
poly(EVC ₂ PMe-alt-MM)	291	256	18	356	20	12
poly(EVC ₂ PMe-alt-DBMA)	407	344	18	378	29	15
poly(EVC ₂ PMe-alt-DBI)	422	360	20	221	21	7

^{*}masse molaire d'unité polymère

- a) Température au pic
- b) Total Heat Release ou Chaleur totale dégagée
- c) sumHeat Release Capacity ou somme des capacités de débit calorifique des pics déconvolués
- d) Energie de combustion des gaz
- e) Résidu obtenu par ATG à 750°C

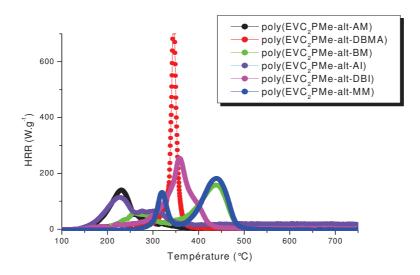


Figure 12 : Courbes de HRR des différents copolymères éthers vinyliques phosphonés

Les courbes HRR des copolymères phosphonés montrent des décompositions sous forme de deux ou plusieurs pics sauf pour le poly(EVC₂PMe-*alt*-DBMA) qui est sous forme d'un seul pic.

Dans cette étude, les copolymères ont la fonction éther vinylique porteuse du groupement phosphonate de diméthyle en commun, et d'autres fonctions, telles que les esters ou les maléimides.

En comparant les résultats obtenus, nous constatons que :

- L'anhydride maléique et l'anhydride itaconique contribuent beaucoup moins à la flammabilité que les autres fonctions associées, comme les maléimides.
- La présence d'un carbone en plus au sein des copolymères poly (EVC₂PMe-*alt*-DBI) et poly(EVC₂PMe-*alt*-AI) influence négativement les paramètres HRC, THR, sans négliger le fait que ces fonctions sont pendantes, ce qui peut influencer les mécanismes de décomposition.
- La présence de l'azote au sein des copolymères qui contiennent des groupements maléimides, influence négativement leurs comportements au feu. Les valeurs de sumHRC et de HRR sont plus éleveés et le taux de résidu est plus faible que les copolymères à base d'anhydrides maléique et itaconique.

Les paramètres influençant l'inflammabilité d'un polymère sont de l'ordre, 1) le HRC, ou la sumHRC, 2) la température (par rapport au temps d'ignition), 3) le THR et 4) le taux de

résidu, valeur donnée par ATG comme caractéristique physique (charbonnement du matériau). Les HRC et THR doivent être les plus faibles possibles et la température au pic la plus grande possible. Si nous suivons cet ordre, nous pouvons conclure que les copolymères les plus intéressants dans cette comparaison sont les poly(EVC₂PMe-*alt*-AI) et poly(EVC₂PMe-*alt*-AM), leurs taux de résidu sont les plus élevés par rapport aux autres polymères. Par contre, leurs températures au pic de dégradation sont plus faibles. La présence du cycle maléimide augmente les paramètres principaux qui sont le sumHRC et le THR et diminue le taux de résidu. Un résultat identique est obtenu pour les polymères poly(EVC₂PMe-*alt*-DBMA) et le poly(EVC₂PMe-*alt*-DBI) qui présentent une température au pic à 344 et 360 °C respectivement.

✓ Etudes des copolymères poly(EVC₂PMe-alt-AM) et poly(FAVE-8-alt-AM) :

Il est connu que les retardateurs de flamme à base de groupement halogéné sont efficaces en ignifugation et particulièrement en phase gazeuse et que le microcalorimétre utilisé dans les conditions standard sous estime l'efficacité des RF halogénés. En effet, ceux-ci ont tendance en conditions d'incendie à réduire l'efficacité de combustion (rendre la combustion incomplète). Or les tests standards au microcaloromètre assurent la combustion complète.

Cette étude consiste à comparer le poly(EVC₂PMe-*alt*-AM) au poly(FAVE-8-*alt*-AM), afin de connaître l'intérêt d'incorporer le phosphore dans un polymère. Les résultats des courbes HRR, ainsi que les différentes grandeurs (THR, HRC,....), ainsi que le taux de résidu déterminé par ATG sont illustrés dans le tableau 5 et la Figure 13

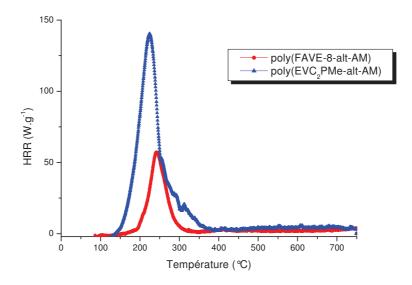


Figure 13 : Courbes de HRR de poly(EVC₂PMe-*alt*-AM) et du poly(FAVE-8-*alt*-AM)

Tableau 5 : Paramètres de stabilité thermique pour le poly(EVC₂PMe-*alt*-AM) et le poly(FAVE-8-*alt*-AM)

RF	Masse molaire (g/mol)*	T°C ^{a)}	THR $(kJ/g)^{b)}$	sumHRC (J/gK) ^{c)}	EHC (kJ/g) ^{d)}	Résidu (%) ^{e)}
Poly(EVC ₂ PMe-alt-AM)	278	232	11	141	17	37
Poly(FAVE-8-alt-AM)	588	225	4	65	4	2

^{*}masse molaire d'unité polymère

- a) Température au pic
- b) Total Heat Release ou Chaleur totale dégagée
- c) sumHeat Release Capacity ou somme des capacités de débit calorifique des pics déconvolués
- d) Energie de combustion des gaz
- e) Résidu obtenu par ATG à 750°C

Les analyses au microcalorimètre montrent des résultats attendus. Les valeurs de THR, sumHRC et EHC du poly (FAVE-8-alt-AM) sont plus faibles que celle du poly(EVC₂PMe-alt-AM). Par contre sa température au pic est un peu plus élevé que le polymère phosphoné. Le taux de résidu déterminé par ATG est 18 fois supérieur pour le poly(EVC₂PMe-alt-AM)

par rapport au copolymère fluoré. Le FAVE-8 sera donc meilleur en phase gazeuse mais ne permet aucune action en phase condensée.

De plus, les retardateurs de flamme phosphonés dégagent plus de chaleur que les RF fluorés, cependant, ils ont l'avantage d'agir dans les deux phases (gazeuse et condensée) avec une efficacité plus grande en phase condensée. La synthèse des terpolymères à base de monomère phosphoné et fluoré peut être envisagé afin de former des RF réagissant efficacement en phase gazeuse et condensée.

✓ Etudes des copolymères poly(EVC₂PMe-alt-BM), poly(FAVE-8-alt-BM) et poly(BVE-alt-BM) :

Le même résultat a été observé en remplaçant cette fois l'anhydride maléique par le butylmaleimide. Nous avons effectué des analyses au microcalorimètre des copolymères poly(EVC₂PMe-*alt*-BM), poly(FAVE-8-*alt*-BM) et poly(BVE-*alt*-BM), les résultats sont regroupés dans le Tableau 7 et la Figure 14Figure . Nous constatons que le THR le plus faible est celui du copolymère fluoré, ensuite celui du poly(EVC₂PMe-*alt*-BM), en dernier, le copolymère poly(BVE-*alt*-BM) riche en carbone influençant négativement l'inflammabilité du polymère où la chaleur totale dégagée est de 26 kJ/g, alors que pour le poly(EVC₂PMe-*alt*-BM) et le poly(FAVE-8-*alt*-BM), elle est respectivement de l'ordre de 17 et 12 kJ/g. La température au pic et le taux de résidu les plus importants correspondent au polymère phosphoné.

Tableau 7: Grandeurs caractéristiques déterminées par microcalorimètre et ATG sur le poly(EVC₂PMe-*alt*-BM), poly(BVE-*alt*-BM) et poly(FAVE-8-*alt*-BM)

Rf	Masse	$T^{\circ}C^{a)}$	THR(kJ/g) ^{b)}	sumHRC	ЕНС	Résidu
	molaire			$(J/gK)^{c)}$	$(kJ/g)^d$	$(\%)^{e)}$
	(g/mol)*					
poly(EVC ₂ PMe-alt-BM)	333	438	17	234	21	17
poly(BVE-alt-BM)	253	409	26	405	26	1
poly(FAVE-8-alt-BM)	643	436	12	257	12	2

^{*}masse molaire d'unité de polymère

- a) Température au pic
- b) Total Heat Release ou Chaleur totale dégagée

- c) sumHeat Release Capacity ou somme des capacités de débit calorifique des pics déconvolués
- d) Energie de combustion des gaz
- e) Résidu obtenu par ATG à 750 °C

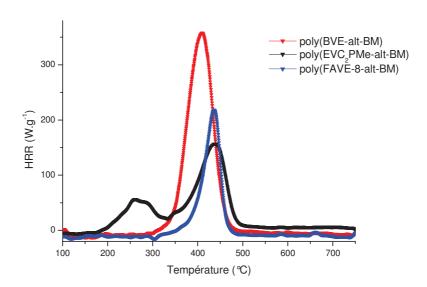


Figure 14 : Courbes de HRR du poly(BVE-*alt*-BM), du poly(EVC₂PMe-*alt*-BM) et du poly(FAVE-8-*alt*-BM)

3 CONCLUSION:

Les différentes techniques utilisées pour cette étude nous ont permis de mettre en évidence les performances ignifuges des retardateurs de flamme à base des copolymères éthers vinyliques porteurs de groupement phosphonate. L'analyse ATG montre des différences de dégradations et des taux de conversion, en effet, les RF à base des anhydrides forment des taux de résidu important (37 % à 750 °C) pour le poly(EVC₂PMe-*alt*-AM), quant au polymère les plus stables thermiquement sont plutôt ceux à base du butylmaléimide (à 10% de dégradation, la température est de 230°C).

A des taux de phosphore équivalent, le taux de résidu peut varier en fonction de la structure chimique. En effet, le poly(EVC₂PMe-*alt*-MM) et le poly(EVC₂PMe-*alt*-AI) ont des taux de

phosphore identique et des taux de résidu différents, donc il est difficile d'évaluer l'influence du taux de phosphore sur le taux de résidu.

La nature des structures voisines du groupement phosphonate influence aussi les résultats des taux de résidu.

La comparaison entre les copolymères porteurs de groupement phosphonés, fluorés et carbonés nous a permis de confirmer de le fluore réagit en phase gazeuse plutôt qu'en phase condensée.

L'analyse IRTF couplé à l'ATG nous a renseigné sur les bandes qui peuvent apparaître lors de la dégradation des copolymères (poly(EVC₂PMe-*alt*-AM), poly(EVC₂PMe-*alt*-AI)). La présence des bandes caractéristiques du groupement phosphonate a été observée, ce qui prouve que le phosphore réagit en phase gazeuse. Ensuite, cette étude a été complété par l'analyse MEB-EDX qui nous a permit de confirmer l'analyse ATG et conclure que les RF's éthers vinyliques phosphonés réagissent en phase condensée.

Les résultats obtenus lors de l'étude au microcalorimétre montrent des différences de comportement une fois encore entre les RF phosphonés et fluorés. Les RF fluorés dégagent moins de chaleur que les RF phosphonés, ce qui nous permet d'envisager de synthétiser des terpolymères et combiner entre les caractéristiques de chacun des RF.

Les RF's éthers vinyliques phosphonés étudiés se caractérisent par des nombres de carbones assez faible se qui leurs donne des capacités en ignifugation importante.

La théorie de Lyon est vérifiée pour la grandeur caractéristique THR déterminée par microcalorimétrie.

4. TECHNIQUES D'ANALYSES UTILISES ET CONDITIONS OPERATOIRES

4.1. Analyses thermogravimétriques

La thermogravimétrie est une technique d'analyse permettant de visualiser les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps selon un programme de masse d'un échantillon en fonction de la température et une atmosphère contrôlée. Ainsi, cette technique caractérise la décomposition et la stabilité thermique, et peut déterminer les cinétiques des différents processus physico-chimiques de dégradation de l'échantillon.

L'analyseur thermogravimétrique est un Pyris 1TGA de marque Perkin Elmer, contrôlé par ordinateur avec le logiciel Pyris ; les composants principaux sont le four et la microbalance. Le four standard peut atteindre 1000 °C. La microbalance permet des détections de masse de l'ordre de 0,1 µg ; un échantillon de masse 10±2 mg est déposé dans une nacelle en alumine, maintenue à une suspente en NiCr ; l'incertitude de la mesure est de ±2 °C. afin de protéger la balance de tout gaz corrosif, un débit d'azote (gaz de purge) de 70 ml. min⁻¹ est maintenu au cours de chaque analyse. Le débit d'azote ou d'air est de 20 ml. min⁻¹ dans l'enceinte du four. Le programme de température appliqué pour l'analyse thermique des composites polymères et des poudres est de 10 °C.min⁻¹ de l'ambiante à 900 °C sous azote.

4.2. Microcalorimètre:

La vitesse de dégagement de chaleur (*Heat Release Rate*) d'un matériau pendant la dégradation est le paramètre le plus important pour déterminer la dangerosité d'un incendie. Plusieurs méthodes ont été développées pour mesurer ce paramètre. Ces méthodes exigent des échantillons de l'ordre de 40 grammes, et les résultats sont fortement dépendants de la source d'inflammation, de l'épaisseur de l'échantillon, de l'orientation de l'échantillon et de la ventilation [19].

Le test de micro-calorimétrie de combustion nous permet de déterminer les mêmes paramètres dans des conditions différentes en utilisant une quantité très faible de matériau (entre 1 et 2 mg), indépendamment de l'épaisseur de l'échantillon. L'échantillon est pyrolysé selon une rampe en température linéaire dans une chambre balayée sous azote, puis les gaz issus de cette pyrolyse sont oxydés dans une seconde chambre en présence d'un mélange d'oxygène et d'azote 20/80. Plusieurs paramètres importants sont obtenus à partir de ce test, tels que le HRR (vitesse de chaleur dégagée), le THR (chaleur dégagée totale) et le HRC (Heat Release Capacity). Cet appareil a été développé au laboratoire « Federal Aviation Authority » (FAA) aux Etats-Unis. Le microcalorimètre du laboratoire est de marque FTT. La quantité de matériau utilisée pour chaque test est comprise entre 2 et 4 mg et la vitesse de chauffe est de 1 K.s⁻¹.

Le fonctionnement de cet appareil est schématisé ci-dessous (Figure 15 et Figure 16). L'échantillon est placé dans un creuset (en céramique). Un tube monte le creuset et l'insère dans la chambre de pyrolyse. La montée en température est contrôlée à une vitesse régulière.

Les produits de pyrolyse sont balayés par l'azote et envoyés dans la seconde chambre où ils sont mélangés avec l'oxygène à l'entrée du compartiment de combustion (Figure 15). Les gaz de combustion sont filtrés pour éliminer le CO₂, l'eau et les gaz acides. Ensuite les gaz passent à travers un débitmètre et un analyseur d'oxygène.

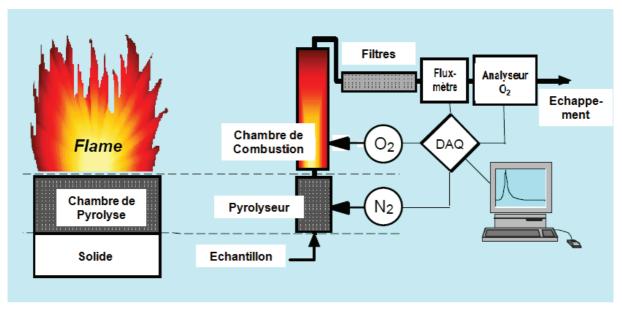


Figure 15 : Représentation schématique de microcalorimètre de combustion.

La déconvolution des signaux de consommation d'oxygène est effectuée tout au long de l'essai et permet de déterminer les paramètres HRR (vitesse de dégagement de la chaleur, W.g⁻¹), HRC (la capacité de dégagement de la chaleur, J.g⁻¹.K⁻¹), et THR (la chaleur dégagée totale, kJ.g⁻¹). Le taux de charbonnement est également déterminé en % (masse résiduelle/masse initiale). Dans le cas où la décomposition du produit est complexe avec la présence de plusieurs pics, nous nous intéressons à la somme des HRC de tous les pics déconvolués (sumHRC). Les meilleurs résultats sont obtenus pour une température au pic la plus grande possible et des valeurs pour les THR, HRC et pHRR les plus faibles possibles. Les résultats obtenus sont traités grâce au logiciel «PCFC Curve Fit » (Figure 17).

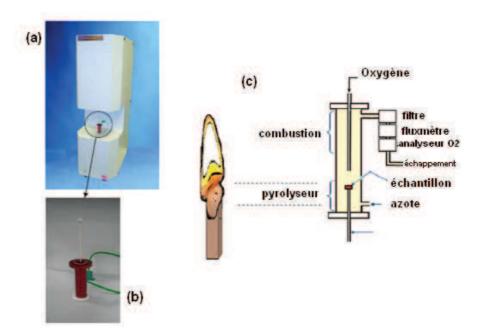


Figure 16 : a, b) Différentes parties du PCFC de la compagnie Fire Testing Technology (FTT), c) schématisation de fonctionnement de la partie combusteur du PCFC et similarité avec un essai réel de combustion.

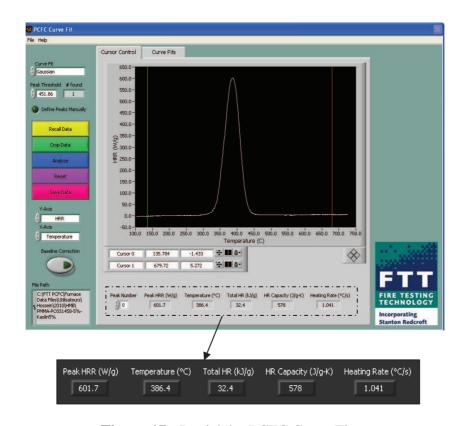


Figure 17: Logiciel « PCFC Curve Fit ».

Les gaz issus de ces combustibles sont mélangés avec l'oxygène et brûlés (oxydés) à haute température, et la chaleur de la combustion est mesurée via le taux de consommation d'oxygène.

Malgré tous les avantages de PCFC, il présente quelques limites. Par exemple les effets physiques, au cours de la combustion, ne sont pas considérés dans leur globalité (gouttage, intumescence, effets barrière,..).

4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse chimique EDX

La microscopie éléctronique à balayage (MEB) est une technique d'observation qui utilise un faisceau d'électrons pour obtenir les informations sur la cible, celui-ci étant synchronisé avec celui d'un écran cathodique sur lequel l'image va se former, technique identique à celle utilisée en télévision. Le MEB utilisé est un Microscope électronique à balayage environnemental et haute résolution (Quanta 200 Feg) de l'Ecole des Mines d'Alès. Le fonctionnement du MEB est basé sur l'analyse des interactions électrons- matière soumis à un bombardement d'électrons. Le bombardement d'électrons focalisé sur l'échantillon va affecter un volume appelé « poire d'interaction ». Dans cette poire d'interactio, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes physiques comme la production d'électrons rétrodiffusés, d'électrons secondaires ou de rayons X.

Les électrons rétrodiffusés nous renseignent sur les différentes phases de l'échantillon en contraste de numéro atomique. Les électrons secondaires nous renseignent sur la topographie de l'échantillon. Et enfin, le rayonnement X nous renseigne sur la composition chimique élémentaire de l'échantillon.

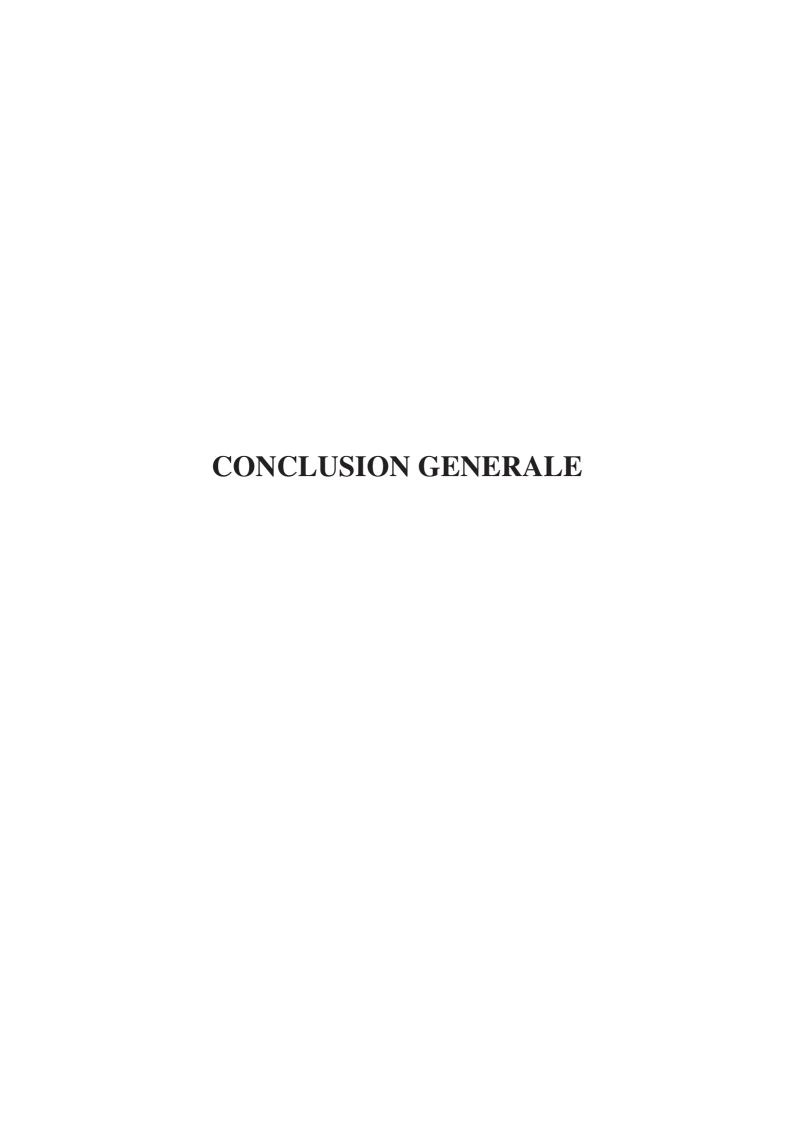
4.4. Couplage ATG-infrarouge

Afin d'identifier la nature des gaz au cours de la dégradation thermique, l'ATG est couplée au spectromètre infrarouge. Les gaz émis sont transmis au spectromètre IR par un tube chauffé (à 200 °C) avec un débit de 20 ml.min⁻¹ d'azote. Les paramètres d'enregistrement sont compris entre 650 et 5000 cm⁻¹ pour la gamme spectrale, de 1 cm⁻¹ pour une résolution de 8 scans du miroir mobile de l'interféromètre.

Les gaz émis sont transmis au spectromètre IR par un tube chauffé à 200°C avec un débit de 20 ml/min d'azote. Les paramètres d'enregistrement sont compris entre 400 et 5000 cm⁻¹ pour la gamme spectrale, de 1cm⁻¹ pour une résolution de 8 scans du miroir mobile de 1'interféromètre.

5. REFERENCES

- Brignon, J.-M.; Martinez, E.; Sureau, S. eds. *Bromo Diphenylethers*. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France ed. INERIS. 2006.
- 2. Weil, E.D. et al. Fire & Mater. 1992, 16, 159.
- 3. Hoang, D.; Kim, J.; Jang, B.N. Polymer Degradation and Stability. **2008**, 93, 2042.
- 4. Wang, L.S. et al. Fluid Phase Equilibria. 2007, 258, 99.
- 5. Negrell-guirao, C., Synthèse de monomères, télomères et (co)polymères allyliques phosphonés et leurs applications en ignifgation. **2010**, Universite Montpellier II: Montpellier.
- 6. Vahabi, H. *et al.* European Polymer Journal. **2012**, 48(3), 604-612.
- 7. Lyon, R.E. *et al.* Polymer. **2009**, 50(12), 2608-2617.
- 8. Laoutid, F. *et al.* Material science and Engineering. **2009**, R63, 100.
- 9. Perrin, R.; Elomaa, M.; Jannasch, P. Macromolecules. 2009, 42, 5146.
- 10. Duquensne, S.et al. Polymer Degradation and Stability. **2004**, 85, 883.
- 11. Sonnier, R. et al. Polymer. **2012**, 53(6), 1258-1266.
- 12. Brossas, J. in *Techniques de l'ingénieur*. p. 1-11.
- 13. Chou, W. J. *et al.* Polymer. **2009**, 50(21), 5094-5102.
- 14. Wang, G.A.; *et.* Polymer Degradation and Stability. **2006**, 91(12), 3344-3353.
- 15. Chesney, L. Techniques de l'ingénieur, Essais de réaction au feu.
- 16. Garrison, A.W.; Boozer, C.E. J. Am. Chem. Soc. **1968**, 90, 3486-3494.
- 17. Le bras, M. Bourbigot, S. *Fire retardancy of polymers, the use of intumescence*. The royal society of chemistry pub. Cambridge UK, **1998**: p. 64.
- 18. Walters, R.N.; Lyon, R.E. Journal of Applied Polymer Science. 2003, 87(3), 548-563.
- 19. Lyon, R.E.; Walters R.N. J. Ana. Appl. Pyrolysis. **2000**, 71, 27-46.



CONCLUSION GENERALE

Les éthers vinyliques phosphonés ont été très peu étudiés de par leurs difficultés de synthèse mais restent des monomères intéressants du point de vue de leur capacité à copolymériser par voie radicalaire ou à polymériser de manière cationique.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé le 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle par la transétherification de l'éthylvinyl éther catalysé par un complexe d'acétate de palladium/phénanthroline, nous avons réussi à avoir un rendement très élevé. Par la même réaction de transéthérification, nous avons synthétisé d'autres éthers vinyliques en faisant varier le nombre de carbone entre la fonction éther et le groupement phosphonate et /ou le groupement alkyle. Toutefois, la formation d'acétals a été observée quand un seul carbone séparait le groupement phosphonate à la fonction éther. Les alcools utilisés sont préalablement synthétisés soit par la réaction de pudovik, soit par télomérisation d'acétate d'alkyle.

Afin de polymériser les éthers vinyliques porteurs de groupement phosphonés, ils ont été copolymérisés avec de monomère accepteur d'électrons reposant sur la copolymérisation alternée Accepteur/Donneur. Les éthers vinyliques ne peuvent homopolymériser de manière radicalaire. Cette étude fait l'objet du chapitre 3. Une série de copolymères a été réalisée à partir de quelques éthers vinyliques synthétisés l'EVC₂PMe, l'EVC₁PMe, l'EVC₁PEt, le BVE et le FAVE-8 avec l'anhydride maléique comme monomère accepteur. Notre choix s'est porté sur l'anhydride maléique à cause de son incapacité a homopolymérisé par voie radicalaire et de son caractère accepteur d'électrons. Des polymères de masses molaires relativement faibles ont été obtenu entre 900 à 7000 g/mol pour les polymères phosphonés, contrairement au copolymère formé avec le Butylvinyl éther. L'influence négative du groupement phosphonate sur la copolymérisation semble évidente, des réactions de transfert de chaîne sont présentes lors des réactions de polymérisation et sont d'autant plus importantes selon la nature du groupement phosphonate et le nombre de carbone éspaceur entre la fonction la fonction éther et le groupement phosphonate. Le suivi cinétique par infra-rouge à transformée de fourrier à temps réel nous a permis de constater que la vitesse de copolymérisation des éthers vinyliques phosphonés est plus faible que celle de l'éther carboné ou fluoré. Cette dernière est d'autant plus faible lorsque le groupement phosphonate est proche de la fonction

éther (cas du poly(EVC₁PMe-*alt*-AM). Le phosphore a tendance à retarder les réactions de copolymérisation en piégeant les radicaux.

Par la suite et dans le même contexte, nous avons choisi d'étudier la copolymérisation du 2-vinyloxyéthylphosphonate de diméthyle avec différents monomères accepteurs ,à savoir, l'anhydride itaconique, le dibutylmaléate, le dibutylitaconate, le méthylmaléimide et le butylmaléimide). D'après l'étude cinetique suivie par l'infra-rouge à temps réel, nous avons constaté des vitesses de réactions rapides avec des conversions totales, en effet, l'éther vinylique phosphoné forme des complexes forts avec les monomères accepteurs forts d'électrons. Une étude plus approfondie est envisageable afin de comprendre les nombreux phénomènes que nous avons constaté, les réactions de transfert en présence du groupement phosphonate, son rôle vis-à-vis de complexe de transfert de charge....

La voie thermique de polymérisation nous a permis de synthétiser de nouveaux copolymères d'éthers vinyliques avec succès. Mais nous nous sommes orientés vers une méthode plus respectueuse de l'environnement : la photopolymérisation.

Cette étude a fait l'objet du 4^{ème} chapitre, nous avons réalisé les mêmes séries de copolymères reposant sur les monomères accepteurs / EVC₂PMe. Les copolymérisations ont été réalisées à partir de deux modes d'irradiation différents : sous banc UV (semi-industriel) et à l'aide d'une lampe UV. Les comonomères ont été irradiés en présence ou non de photoamorceur (Darocure® 1173). Nous avons constaté que ces copolymérisations sont possibles même sans photoamorceur, les vitesses de réaction augmentent avec la quantité de photoamorceur et la puissance de la lampe. La conversion complète est rapidement atteinte en particulier pour les comonomères maléimides. En revanche, l'EVC₂PMe forme un couple assez faible avec le dibutylmaléate, l'ajout du photoamorceur est donc nécessaire dans ce cas.

Dans un second temps, nous avons photopolymérisé par voie cationique l'EVC₂PMe en présence d'Irgacure® 250 (photoamorceur cationique), au moyen des deux modes d'irradiation. Une quantité faible de ce photoamorceur est nécessaire pour que la réaction soit totale. Ensuite nous avons comparé cet éther vinylique phosphoné à d'autres éthers vinyliques tels que le BVE et le FAVE-8, nous avons comparé les cinetiques de leur photopolylmérisation cationique. Elles nous ont permis de montrer que le BVE est le monomère qui photopolymérise plus rapidement que les autres monomères phosphoné (EVC₂PMe) et fluoré (FAVE-8). Pour ces derniers monomères, il est nécessaire d'ajouter 1% d'Irgacure® 250. Les taux maximum de conversion sont généralement atteints après quelques

secondes. Le groupement phosphonate semble ralentir les réactions de photopolymérisation, le même phénomène qui a été observé en polymérisation thermique.

Dans le chapitre 5, nous avons testé les copolymères phosphonés ainsi que des copolymères carbonés et fluorés comme agents ignifugeants par des techniques d'analyses ; l'analyse thermogravimétrique, le microcalorimètre, Infra-Rouge couplé à ATG, MEB-EDX.

L'analyse thermogravimétrique nous a permis de déterminer les polymères les plus stables et les plus aptes à former des couches protectrices grâce à la quantification des taux de résidu à 750°C. Le poly (EVC₂PMe-alt-AM) semble le meilleur au point de vue taux de résidu (37%), en revanche, les polymères à base de maleimide restent les plus stables thermiquement. L'analyse Infra-rouge couplée à l'ATG nous a permis de suivre l'ordre et type de liaisons qui peuvent apparaître lors de la décomposition des copolymères. Le même comportement de dégradation entre les polymères à base anhydride itaconique et maleique a été observé tout d'abord la formation du méthanol, du CO₂ et de l'eau ainsi que la présence des liaisons P=O et P-O-C tout au long de la dégradation. Ainsi, on peut conclure que le phosphore réagit aussi en phase gazeuse. Les essais au microcalorimètre donnent des estimations sur le comportement de ces retardateurs de flamme. Ils mettent en évidence l'influence positive du groupement phosphonate sur la chaleur dégagée lors de la combustion par rapport aux copolymères contenant des groupements fluoré ou carboné. Cette technique met également en évidence l'influence négative du nombre de carbone élevé sur la quantité de chaleur dégagée. Plus le nombre de carbone est faible, plus les quantités de chaleurs obtenues sont faibles.

Nous avons pu comparer certains paramètres, à savoir, les THR, HRC théoriques et expérimentales, la théorie de Lyon est bien vérifiée pour le poly(EVC₂PMe-*alt*-AM), poly(EVC₁PMe-*alt*-AM) et poly(EVC₂PEt-*alt*-AM).

En conclusion, cette thèse est une ouverture vers des études fondamentales, principalement à la polymérisation cationique et d'autres applications telles que la chimie du ciment, et bien d'autres applications puisque les copolymères à base d'éthers vinyliques peuvent être des *alt*ernatifs aux acrylates ou les méthacrylates dans plusieurs domaines.

ANNEXE

Synthèses des copolymères:

Les réactions de copolymérisations ont été réalisées dans un tricol menu d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique chauffante, les deux comomonères sont introduits ainsi que le chloroforme (4 équivalent par rapport aux nombre de mole totale des comonomères), dans le ballon et laisser barboter sous argon pendant 10 min, après l'arrêt du barbotage, 3 % d'AIBN est rajouté, ensuite, le ballon est introduit dans un bain d'huile à 70 °C. Après 20 h de réaction, le mélange est précipité dans différents solvants obtenant différents copolymères ; ils sont ensuite caractérisés par RMN ¹H et ¹³C.

❖ Poly(BVE-*alt*-BM):

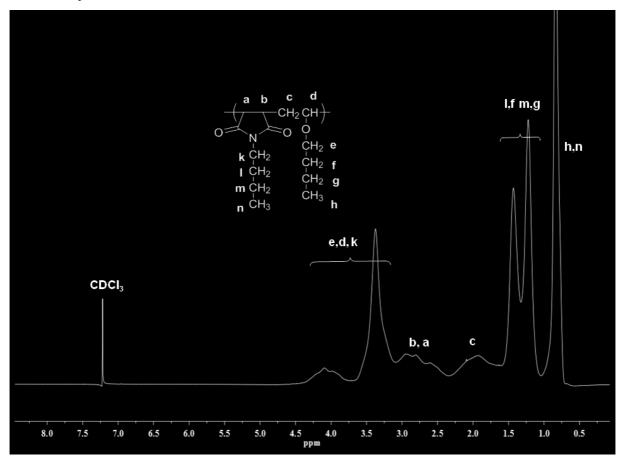


Figure 1 : Spectre RMN ¹H du poly(BVE-alt-BM) accumulé dans le CDCl₃

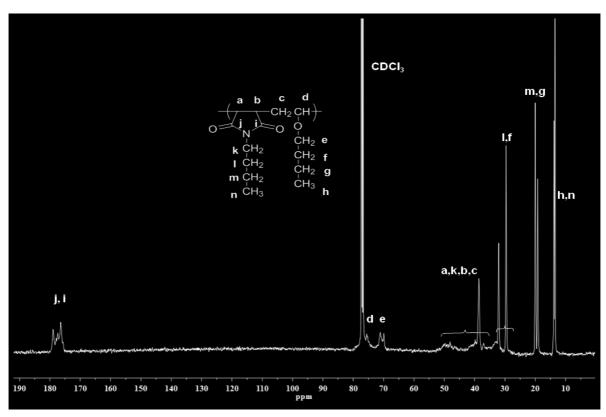


Figure 2 : Spectre RMN ¹³C du poly(BVE-alt-BM) accumulé dans le CDCl₃

RMN 1 H (400MHz, CDCl₃, δ): 0,83 (s, 3H, Hk), 1,05-1,64 (m, 5H, Hi, Hj, Hc), 2,61- 3,51(m, 4H, Ha, Hb, Hh), 1,71-2,53 (m, 2H, Hf), 3,52- 4,43 (m, 9H, Hd, He, Hg). RMN 13 C (400MHz, CDCl₃, δ): 175,6 -180,0 (2C, Cl, Cm), 49,8-58,9 (4C, Ca, Ch, Cg), 38, 2-42,0 (2C, Cb, Cc), 24,8- 31,7 (2C, Cf, Cl), 14,0 (1C, Ck), 20,7 (1C, Cj).

❖ Poly(BVE-alt-MM):

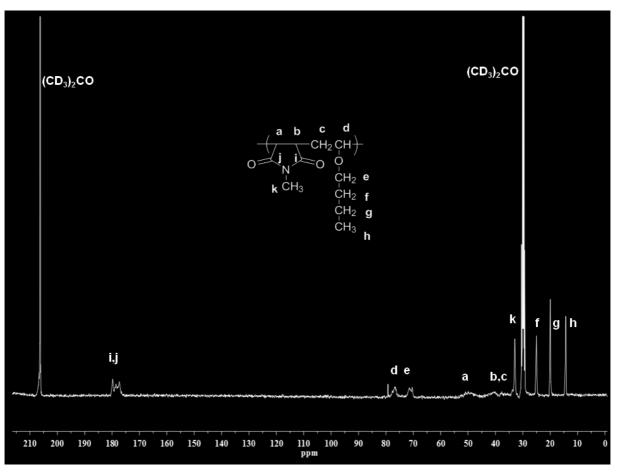


Figure 3 : Spectre RMN ¹³C du poly(BVE-alt-MM) accumulé dans l'acétone deutéré

RMN 13 C (400MHz, d₆-acétone, δ): 175,6 -180,0 (2C, Ci, Cj), 33,6-53,0 (4C, Ca, Ck, Cb, Cc), 20,1 (2C, Cg), 14,2 (1C,Ch), 69,6-80,2 (2C, Ce, Cd), 24,8 (1C, Cf)

❖ poly(FAVE-8-*alt*-MM):

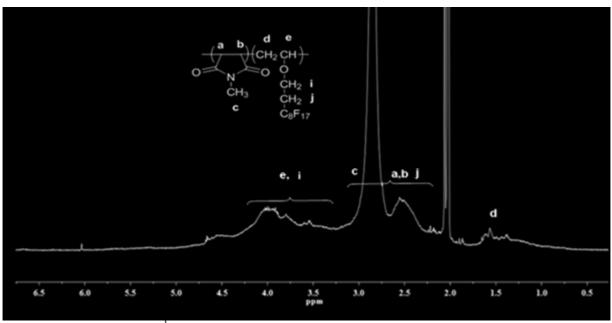


Figure 2 : Spectre RMN ¹H du poly(FAVE-8-alt-MM) accumulé dans le acétone deutéré.

RMN 1 H (400MHz, d₆-acétone, δ): 0,93-1,67 (m, 2H, Hd), 2,05-3,19 (m, 5H, Hc, Ha, Hb), 3,21-4,74 (m, 5H, He, Hi, Hj).

❖ Poly(FAVE-8-alt-BM):

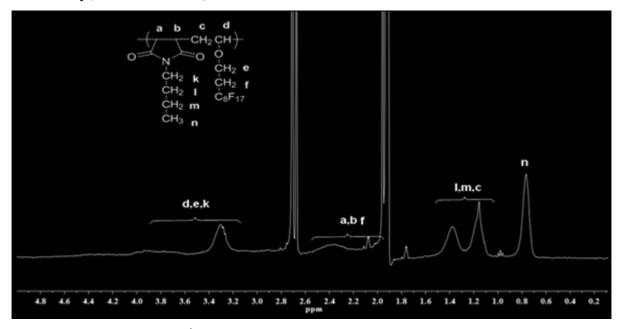


Figure 2 : Spectre RMN 1 H du poly(FAVE-8-*alt*-BM) accumulé dans le acétone deutéré. RMN 1 H (400MHz, d₆-acétone, δ): 0,69-,84 (m, 3H, Hn), 1,03-1,57 (m, 6H, Hc, Hm, Hl), 2,01- 2,58 (m, 2H, Ha, Hb), 3,15-4,43 (6H, Hd, He, Hf).