# THÈSE

## Pour obtenir le grade de Docteur

**Délivré par l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier**

**Préparée au sein de l'école doctorale Sciences Chimiques Balard**

**Et de l'unité de recherche ICGM-IAM (UMR 5253)**

**Spécialité : Chimie et physicochimie des matériaux**

**Présentée par Raphaël MENARD**

# Synthèse de retardateurs de flamme phosphorés biosourcés pour résines époxy

**Soutenue le 17 novembre 2015 devant le jury composé de**

| | |
|---|---|
| M. G. CAMINO, Professeur, Politecnico di Torino, Alessandria | Rapporteur |
| Mme J. GALY, Directrice de recherche, INSA, Lyon | Rapporteur |
| Mme C. BRESSY, Maître de conférences, Université de Toulon | Examinateur |
| M. M.J. LOPEZ-CUESTA, Professeur, EMA, Alès | Examinateur |
| M. G. CAPON, Ingénieur, CREPIM, Bruay-la-Buissière | Invité |
| M. R. SONNIER, Maître assistant, EMA, Alès | Invité |
| Mme C. NEGRELL, Ingénieur, CNRS, Montpellier | Invité |
| M. L. FERRY, Professeur, EMA, Alès | Directeur de thèse |
| M. G. DAVID, Maître de conférences, ENSCM, Montpellier | Directeur de thèse |

# Avant-propos

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein d'une collaboration entre l'équipe Ingénierie et Architecture Macromoléculaire (Institut Charles Gerhardt, UMR 5253) et le Centre des Matériaux des Mines d'Alès (Ecole des Mines d'Alès) à travers un financement ARMINES.

Je souhaite tout d'abord remercier M. Patrick LACROIX-DESMAZES pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe IAM et M. José Marie LOPEZ-CUESTA pour m'avoir ouvert les portes du C2MA.

Je remercie sincèrement M. Giovanni CAMINO et Mme Jocelyne GALY pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire, Mme Christine BRESSY, M. José Marie LOPEZ CUESTA et M. Guillaume CAPON d'avoir accepté de juger mes travaux.

Je souhaite remercier tout particulièrement mes directeurs de thèse, M. Ghislain DAVID et M. Laurent FERRY pour la confiance qu'ils m'ont accordé et pour tout ce que j'ai appris à leurs cotés, ainsi que mes encadrants Mme Claire NEGRELL et M. Rodolphe SONNIER pour m'avoir formé aux différentes techniques et pour l'autonomie dans laquelle ils m'ont permis d'évoluer.

Merci à tout le personnel du C2MA et de l'IAM, tous les stagiaires, thésards, postdoc et techniciens que j'ai appris à connaitre durant ces trois années. Merci aux loulous, pour m'avoir permis de souffler un peu à leur côté. Je remercie bien sûr ma famille et mes parents plus particulièrement pour m'avoir permis d'arriver jusqu'ici. Je vous dois beaucoup et je vous dédie ce manuscrit.

Enfin, je souhaite remercier Claire pour son amour et son soutien inconditionnel qui m'ont aidé à franchir les obstacles passés et m'aide à envisager l'avenir. Merci pour tout ce tu m'apportes. *Pupic*

# Tables des matières

Introduction générale …….....1

**CHAPITRE I**

**Etude bibliographique Les retardateurs de flamme phosphorés (RFP) pour résines époxy**

I. RFP additifs…….….....8

I.1 RFP moléculaires/oligomères…….……9

I.2 RFP de type phosphine/phosphinate/phosphonate ……...……...12

I.3 RFP en combinaison avec un autre hétéroatome……...16

I.3.1. RFP azotés……...……..16

I.3.2. RFP soufrés……...…22

I.3.3. RFP halogénés……...…25

I.4 RFP ioniques

I.4.1. Sels métalliques phosphorés……26

I.4.2. Sels de mélamine……...…..28

I.5. Conclusion

II. RFP réactifs……..……..……30

II.1. Précurseurs phosphorés de fonctionnalité inférieure à deux……..……...……30

II.2. Précurseurs phosphorés de fonctionnalité supérieure à deux……..……..…35

II.2.1. Précurseurs époxy phosphorés……...…..…35

II.2.2. Agents de réticulation phosphorés……...…43

II.2.2.1. Diamines phosphorées……...……...…44

II.2.2.2. Agents de réticulation phosphorés porteurs d'autres fonctions réactives.47

II.3. Conclusion……..…52

III. FRP biosourcés……..……..……52

III.1. RFP biosourcés à partir de triglycérides……..……52

III.2. RFP biosourcés à partir d'acides biosourcés……....54

III.3. RFP biosourcés à partir de bio-phénols……..……..57

III.4. Conclusion……...……60

**Conclusion générale de l'étude bibliographique……61**

**CHAPITRE II**

**Synthèse de retardateurs de flamme phosphorés biosourcés**

I. Introduction…….……63

II. Synthèse de RFP additifs et réactifs à partir de phloroglucinol……66

II.1. Synthèse de RFP par fonctionnalisation directe du phloroglucinol (voie 1)……66

II.1.1. Greffage d'halogénophosphate par réaction de Williamson……67

II.1.2. Greffage d'halogénophosphonate par réaction de Williamson……**73**
II.2. Synthèse de RFP additifs et réactifs par fonctionnalisation en deux étapes du phloroglucinol ……....**77**
II.2.1. Première étape de fonctionnalisation : Glycidylation du phloroglucinol……**78**
II.2.2. Seconde étape de fonctionnalisation : Fonctionnalisation des groupements glycidyles par ouverture de cycle……..……..…**82**
II.2.2.1. Introduction…….…..**82**
II.2.2.2. Ouverture de cycle oxirane par une phosphite……..**84**
II.2.2.3. Ouverture de cycle oxirane par addition nucléphile d'un thiol phosphoré……...**87**
II.2.2.3.1.. Synthèse du thiol phosphoré (SP)……**87**
II.3.3.3.2 Fonctionnalisation du phloroglucinol triépoxy par addition de Mickaël de SP..**91**
III. Synthèse de RFP réactif à partir de l'acide gallique……...…..**96**
III.1. Glycidylation de l'acide gallique par l'épichlorhydrine……**96**
III.2. Epoxydation de l'acide gallique par allylation/oxydation……**96**
III.2.1. Allylation de l'acide gallique par le bromure d'allyle……**96**
III.2.2. Oxydation de l'acide gallique tétra allylé……...…**98**
III.2.3. Fonctionnalisation de l'acide gallique tétra allylé par réaction thiol-ène……...…**99**
**IV. Conclusions et perspectives…...……..101**
V. Partie expérimentale……....**103**
V.1. Greffage d'halogénophosphate par réaction de Williamson……...…..**103**
V.2. Greffage d'halogénophosphonate par réaction de Williamson…….……**103**
V.3. Glycidylation du phloroglucinol…….…....**104**
V.4. Synthèse de P2EP1P par ouverture des fonctions glycidyle par la triéthyle phosphite…….……..**104**
V.5. Synthèse du thiol phosphoré SP……...…**104**
V.6. Synthèse de P3SP……**105**
V.7. Synthèse de P2EP1SP……...…**105**
V.8. Allylation de l'acide gallique par le bromure d'allyle……..**105**
V.9. Oxydation de l'acide gallique tétra-allylé……**106**

**CHAPITRE III**

**Ignifugation d'une résine époxy par approche additive**

Introduction ……**108**
I. Formulations des matériaux ignifugés par voie additive et caractérisations thermiques à l'échelle microscopique (mg)……...……**109**
**Synthesis of biobased phosphate flame retardants-Characterization of flame retardancy on epoxy thermosets, *Pure And Applied Chemistry*. 2014, 86 (11) 1637-1650**
II. Caractérisations thermiques et mécaniques à l'échelle macroscopique (g)……**128**
II.1 Caractérisation du comportement au feu : essais au cône calorimètre……..**128**

Conclusion……**138**

II.2. Caractérisations du comportement mécanique des matériaux ignifugés……..**138**

II.2.1. Influence du taux de phosphore……**139**

II.2.2. Influence du groupement R du phosphate incorporé……..…**141**

**Conclusion générale……....144**

**CHAPITRE IV**

**Comparaison des approches additive et réactive**

Introduction ……..……...**146**

I. Comparaison des approches additive et réactive sur le comportement thermique et au feu….**149**

**Synthesis of biobased phosphorus-containing flame retardants for epoxy thermosets Comparison of additive and reactive approaches, *Polymer Degradation and Stability.* 2015, 120, 300-312**

II. Caractérisation du comportement mécanique des matériaux ignifugés…….. **173**

**Conclusion générale……..……..…178**

**CHAPITRE V**

**Vers des matériaux époxy 100 % biosourcés ignifugés par approche réactive**

Introduction……..……**181**

I. Formulations des matériaux ignifugés par approche réactive et caractérisations thermiques à l'échelle microscopique (mg) ……184

**From bio-based phosphorus-containing epoxy monomer to fully bio-based flame-retarded thermosets, *RSC Advances*, 2015, 5, 70856-70867**

II. Caractérisation du comportement des matériaux ignifugés à l'échelle macroscopique ……..**212**

II.1. Caractérisation du comportement au feu des matériaux ignifugés (cône calorimètre)……..…**212**

Conclusion……**217**

II.2. Caractérisation du comportement thermomécanique des matériaux ignifugés (DMA) ……..**217**

II.2.1. Influence des monomères biosourcés constituant la matrice époxy sur les propriétés mécaniques des matériaux…….….**218**

II.2.2. Influence du RFP biosourcé P2EP1P sur les propriétés mécaniques des matériaux…….….**221**

**Conclusion……...……225**

**Conclusion générale……...……..…226**

**Conclusions et perspectives**

Conclusion générale ……**229**

Perspectives …….…**233**

Matériels et méthodes……..….…**236**

Production scientifique ……...…….…**241**

Annexes……...…….**242**

Références ……...…….**251**

# Introduction générale

Depuis plus de 70 ans, les matériaux polymères remplacent peu à peu les matériaux traditionnellement employés et nous entourent constamment sous diverses formes : produits de commodité (emballage, textile), polymères techniques (composites, matériel électronique) ou de spécialités (fibre optique). L'utilisation massive des matériaux polymères dans de multiples domaines d'applications est due à leurs diverses propriétés en fonction de leur structure chimique, à leur facilité de mise en forme et à leur coût de production relativement faible. Les résines époxy constituent une part grandissante du marché des polymères thermodurcissables pour leurs exceptionnelles propriétés mécaniques, thermiques, d'adhésion et leur inertie chimique. Celles-ci leur vallent d'être très largement utilisées dans l'industrie des revêtements (sols, peintures), des composants électroniques ou encore des composites structuraux pour l'aéronautique, l'automobile… Cependant, en dépit de leurs évidentes qualités, les résines époxy présentent un caractère fortement inflammable qui entraine de graves conséquences en cas d'incendie et fait de chaque matériau époxy un combustible en cas de départ de feu. Ce risque potentiel d'incendie ne cesse d'augmenter avec la multiplication et la miniaturisation des équipements électriques. En France, on a recensé en 2013[1] plus 300 000 incendies de diverses natures dont environ 140 000 concernent des feux d'habitation et de véhicules et ont occasionné 362 décès et plus de 1500 médicalisations. On compte également des pertes matérielles considérables[2] (environ 25 milliards d'euros pour l'Europe) dues aux incendies provoqués par l'inflammation de matériaux polymères. La lutte contre ce phénomène constitue donc un enjeu de sécurité publique.

L'ignifugation de matériaux époxy a pour objectif de retarder, de ralentir, de contrôler ou rendre plus difficile leur combustion. Pour cela et afin que ces matériaux époxy puissent répondre aux normes incendie en vigueur et nous accompagner tant dans nos habitations que dans tous nos moyens de transport, ils sont formulés avec des composés retardateurs de flamme (RF) dont la majorité était jusqu'il y a peu des charges minérales ou des composés organiques halogénés. Malgré leur efficacité, ces composés possèdent certains inconvénients majeurs. Les charges minérales nécessitent d'importants taux d'incorporation (jusqu'à 50 $_{w}$%) et réduisent très fortement les propriétés mécaniques du matériau fini, limitant ainsi son domaine d'application. Les plus faibles taux d'incorporation requis par les composés halogénés ainsi que leur dispersion

à l'échelle moléculaire permettent de limiter l'impact sur les propriétés mécaniques des matériaux. Cependant ces composés dégagent des fumées[3] corrosives et toxiques lors de leur dégradation thermique. Ils possèdent de plus une toxicité intrinsèque et un caractère bioaccumulatif[4] qui présentent un risque environnemental et sanitaire. Ces RF halogénés sont pour la grande majorité des additifs de faible masse molaire possédant une mobilité au sein du réseau thermodurcissable qui conduit au fil du temps à une concentration en RF hétérogène et un caractère ignifugé temporaire. De plus, la volatilité de ces RF halogénés permet aux molécules ayant migré jusqu'à la surface du matériau de passer dans l'atmosphère par voie gazeuse. C'est pour lutter contre ces risques, que dans les années 2000, l'UE a mis en place de nouvelles réglementations telles que REACH[5] ou roHS[6] visant à limiter voire bannir l'usage de certaines substances telles que les polybromodiphényle éthers (PBDE).

La substitution de ces composés halogénés est donc devenue un sujet d'intérêt pour les industriels du secteur comme pour la recherche académique. Les RF phosphorés (RFP) se présentent comme une alternative viable pour leur plus faible toxicité, leurs exceptionnelles propriétés ignifugeantes dues à deux modes d'action potentiels combinés.

La combustion est une réaction d'oxydo-réduction dans un mélange gazeux constitué d'éléments réducteurs (produits gazeux de décomposition du polymère : combustible) et d'un élément oxydant (l'oxygène de l'air : comburant) sous l'action d'un flux thermique. Ces trois éléments sont indispensables à la combustion et l'absence de l'un d'entre eux entraîne l'extinction de la flamme. Pour lutter contre la combustion d'un matériau, il est donc nécessaire de perturber le triangle du feu (Figure 1).

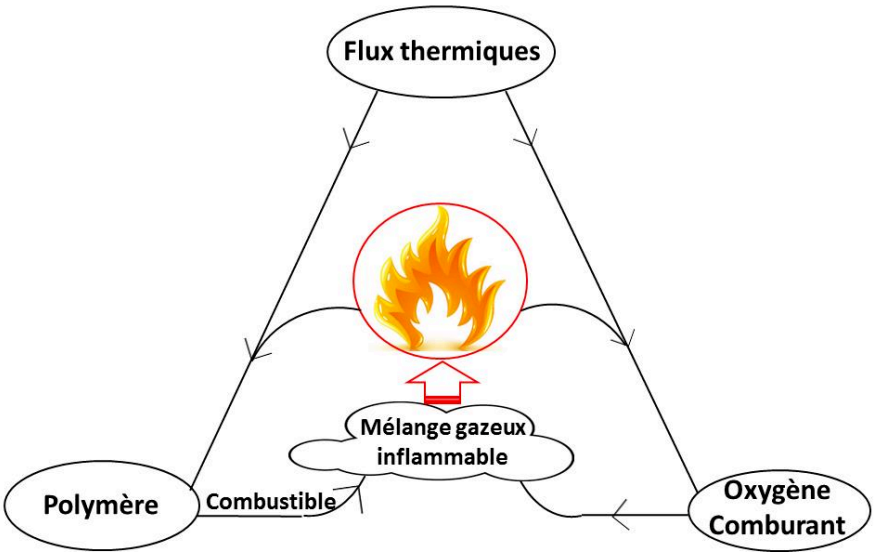



**Figure 1 : Le triangle du feu**

Lors de leur dégradation, l'action principale des RFP a lieu en phase condensée par action sur les groupements hydroxy générés par l'ouverture des fonctions époxy lors de l'étape de réticulation. Ce mécanisme d'action a déjà été étudié et décrit[7]. En phase condensée, le RF phosphoré est converti en acide phosphorique par dégradation thermique puis en acide polyphosphorique[8, 9] qui va agir sur le polymère en décomposition. Une étape de deshydroxylation conduit à des structures insaturées qui se réorganisent en structures polyaromatiques par cyclisation de Diels-Alder. Ces structures polyaromatiques constituent le char et peuvent former une couche isolante à la surface du matériau en décomposition qui perturbe le triangle du feu du système en isolant le polymère en décomposition de la phase gazeuse et du flux thermique. La figure 2-A illustre ce procédé. La source de combustible est donc protégée du flux thermique et de l'apport d'oxygène. Le dégagement des produits de décomposition combustible est également ralenti, permettant ainsi une baisse du débit calorifique. Dans certains cas, un dégagement gazeux important simultané au charbonnement conduit à la formation d'un résidu expansé, dit intumescent, dont le potentiel d'isolation thermique est augmenté. La figure 2 illustre ce procédé. La chaleur totale dégagée durant la combustion est également réduite : en effet la part de carbone qui constitue le char ne participe pas à la combustion.

Cette action en phase condensée est particulièrement efficace sur les polymères possédant un taux d'oxygène important. Les RF phosphorés sont donc adaptés à l'ignifugation de thermodurcissables époxy qui sont très riches en groupement hydroxy issus de leur réticulation.

A la manière des RF halogénés[10], les RFP peuvent également avoir une action ignifugeante en phase gazeuse[7, 11-13]. A température élevée, des radicaux phosphorés du type $PO^{\cdot}$, $HPO^{\cdot}$ sont formés et sont capables de capter des radicaux hydrogène $H^{\cdot}$ et hydroxy $OH^{\cdot}$, dits « chauds » par recombinaison. Les réactions d'oxydation ayant lieu en phase gazeuse sont ralenties, voire interrompues. Ce phénomène, appelé inhibition de flamme, réduit significativement le flux thermique produit par la flamme et favorise l'auto extinguibilité du matériau. Cette action ignifugeante réduit aussi l'énergie totale dégagée durant la combustion et limite la propagation de la flamme. Les principales réactions clés ayant lieu en phase gazeuse sont données par la Figure 2-B. Babushok et al.[14] ont rapporté que l'efficacité des RFP en phase gazeuse est égale ou supérieure à celle des halogénures d'hydrogène tels que HBr. Il est important de noter que les RFP émettent des composés bien moins toxiques que les RF halogénés[15].

A)

B)

$$PO^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow HPO$$

$$PO^{\bullet} + OH^{\bullet} \rightarrow HPO_2$$

$$HPO + H^{\bullet} \rightarrow H_2 + PO^{\bullet}$$

$$OH^{\bullet} + H_2 + PO\bullet\ r \rightarrow H_2O + HPO$$

$$HPO_2^{\bullet} + H\bullet \rightarrow H_2O + PO$$

$$HPO_2^{\bullet} + H\bullet \rightarrow H_2 + PO_2$$

$$HPO_2^{\bullet} + OH\bullet \rightarrow H_2O + PO_2$$

**Figure 2 : Action des RF phosphorés en phase condensée (A) et en phase gazeuse par inhibition de flamme (B)**

La figure 3 illustre et résume les actions chimiques des RFP en phases gazeuse et condensée ainsi que les effets physiques associés.

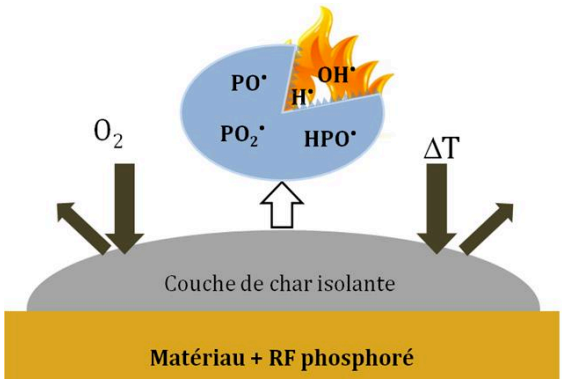



**Figure 3 : Actions des RF phosphorés**

Le partage entre les deux modes d'action distincts du RFP dépend de la structure du RFP utilisé. En effet, Braun et al. [12] ont étudié l'influence de l'état d'oxydation des atomes de phosphore sur ces modes d'action et ont montré que l'action en phase condensée (promotion de char) est favorisée par les plus hauts degrés d'oxydation du phosphore type phosphate et phosphonate. Pour favoriser l'action en phase gazeuse (inhibition de flamme), les composés type phosphine et phosphinate sont à privilégier. Orienter l'action du RF vers la phase condensée contribue à la formation d'un nouveau matériau « char » cohésif.

Cependant, la substitution des additifs RF halogénés par des additifs RFP ne permet pas de s'affranchir de la migration du RF au sein du réseau thermodurcissable, impliquant ainsi un caractère ignifugé qui peut être temporaire. De plus, cet aspect additif entraîne la plastification du réseau qui a pour conséquence une réduction significative des propriétés mécanique du matériau. L'approche réactive qui consiste en la création d'un lien covalent entre le RFP et la matrice a pour objectif de lutter contre ce phénomène. En effet, le greffage covalent inhibe totalement la migration du RF au sein du réseau. Cette approche est actuellement la plus étudiée est sera au cœur de ce manuscrit.

La raréfaction des ressources fossiles s'est accompagnée de l'essor des résines époxy bio sourcées[16]. L'origine fossile des additifs en tout genre qui entrent dans leur composition est devenue problématique. En effet, les RFP sont généralement incorporés à hauteur de 20 $_{w}$% et l'origine fossile de la plupart d'entre eux vient ternir le caractère biosourcé des polymères biosourcés ignifugés. C'est dans l'optique de répondre à cette problématique que des équipes de recherche ont orienté leurs travaux vers la synthèse de RFP biosourcés à travers la

phosphorylation de diverses ressources issues d'agroressources. Il s'agit souvent de bioressources aliphatiques phosphorylées par un précurseur phosphoré aromatique d'origine fossile (DOPO).

Cependant, des composés phénoliques sont naturellement présents dans les plantes (lignine) et les algues (phlorotanins) et possèdent déjà une structure aromatique, considérée comme favorable au charbonnement du matériau. Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans une démarche de valorisation de ces composés phénoliques issus de la biomasse.

Ce manuscrit est composé d'une première partie sous la forme d'une étude bibliographique recensant les différents systèmes organiques phosphorés, développés pour l'ignifugation des résines époxy. Le second chapitre décrit les différentes synthèses réalisées pour accéder aux différents RFP biosourcés additifs et réactifs. Les chapitres suivants ont pour objectif de présenter les propriétés ignifugeantes des RFP préalablement synthétisés en matrice époxy, ainsi que leurs impacts sur les propriétés mécaniques de matériaux finis. Le troisième chapitre est consacré aux propriétés des matériaux ignifugés par voie additive et le quatrième chapitre à la comparaison des approches additive et réactive. Enfin le cinquième chapitre étudie les propriétés des matériaux totalement biosourcés préparés à partir de précurseurs époxy et d'agents de réticulation biosourcés et ignifugés par les différents RFP additifs et réactifs préparés.

# Chapitre I

# Etude bibliographique

# Les retardateurs de flamme phosphorés pour résines époxy

## Les retardateurs de flamme phosphorés pour résines époxy

L'objectif de ce chapitre est de donner une vue d'ensemble des solutions déjà développées pour l'ignifugation des résine époxy par des retardateurs de flamme phosphorés (RFP) organiques. Cette étude bibliographique est divisée en trois parties. La première partie est consacrée aux systèmes RFP organiques additifs pour résine époxy. La seconde partie met en évidence l'intérêt de l'approche réactive avec la présentation des différents systèmes RFP réactifs. Enfin, la troisième partie de ce chapitre présentera les différents systèmes RFP biosourcés développés pour l'ignifugation des résines époxy.

### I. Retardateurs de flamme phosphorés additifs

L'utilisation de RFP additifs a été développée pour de nombreux polymères[17, 18] dont les polymères thermodurcissables époxy en substitution des systèmes halogénés. L'approche additive est la plus simple à mettre en œuvre dans le but d'améliorer le comportement thermique d'un polymère déjà existant. Le RFP est introduit physiquement lors de l'étape de formulation. Cependant cette approche présente certains inconvénients tels que la migration du RF dans le réseau thermodurcissable ou encore l'incompatibilité des systèmes en présence et la plastification du réseau qui impactent négativement les propriétés mécaniques du matériau fini.

Avant de s'intéresser aux RFP organiques, il est à noter qu'il existe deux RFP minéraux commercialement disponibles chez CLARIANT® utilisés en matrice époxy et qui ont déjà été largement décrits. Le premier est le phosphore rouge[19], qui est obtenu par polymérisation du phosphore blanc. Il est efficace à faible taux d'incorporation, cependant il présente l'inconvénient de pouvoir former un hydrure de phosphore très toxique et inflammable : le phosphane $PH_3$. Le second est le polyphosphate d'ammonium[19] (APP), sous forme linéaire ou branchée, qui apporte une intumescence lors de la dégradation notamment grâce à son taux d'azote élevé. Les RFP minéraux permettent d'ignifuger une matrice époxy sans introduire de carbone qui représenterait une source potentielle de combustible.

Parmi les RFP organiques additifs présentés dans la partie qui suit, on compte tous les degrés d'oxydation du phosphore, allant des phosphite aux phosphates en passant par des combinaisons avec d'autres hétéroatomes que le phosphore permettant ainsi de créer une synergie entre hétéroatomes et ainsi diminuer les taux d'incorporation du RFP dans la matrice.

## I.1. RF phosphate moléculaires/oligomères

Depuis que l'usage des RF halogénés tend à disparaitre pour des raisons environnementales et sanitaires, de nombreux RFP de type aryle-phosphate pour résines époxy sont commercialisés[19]. La figure 1 regroupe quelques exemples de RF additifs phosphates commercialement disponibles. Ces derniers possèdent pour la plupart des structures dérivées du triphényl phosphate (TPP), seuls la nature et le nombre des groupements aliphatiques greffés sur les cycles aromatiques diffèrent. Ils sont synthétisés par la réaction de Williamson (SN2) (Schéma 1-A) entre le trichlorure de phosphoryl et le phénol correspondant en présence d'une base. Seuls trois composés (Figure 1) présentent des structures différentes des monophosphates aromatiques et contiennent plus d'un atome de phosphore. Ils sont également obtenus par une réaction de Williamson (Schéma 1-B) mais cette fois-ci, l'usage d'un diol (le résorcinol ou le bisphénol A) permet de greffer deux équivalents de diphényle chlorophosphate sur le cycle aromatique. Certains des RF diphosphatés moléculaires sont donc également commercialisés sous forme d'oligomères, afin d'assurer le caractère permanent du comportement au feu du matériau ignifugé (Figure 1). En effet, une masse molaire plus élevée limite la migration de l'additif [20].

Les oligomères sont également obtenus par réaction de Williamson mais les fonctionnalités moyennes des composés étant supérieures à 1, cette réaction devient une polycondensation dont le degré moyen de polymérisation est généralement compris entre 2 et 8 [21] (Schéma 1-C).

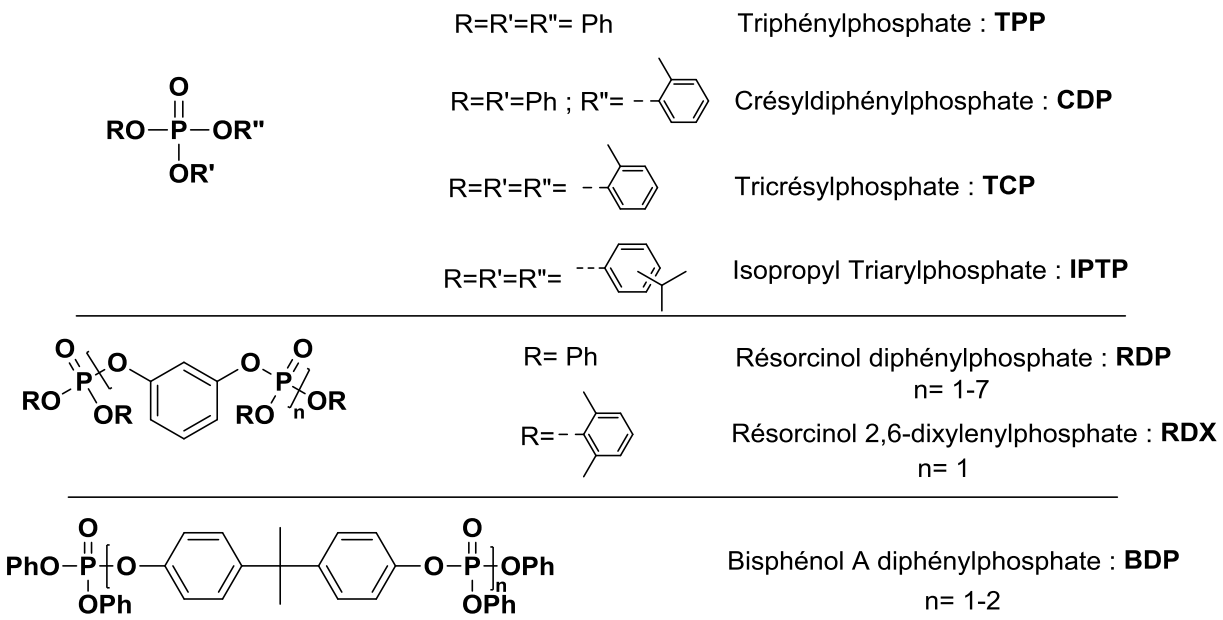



**Figure 1 : Exemples de structures de RFP moléculaires mono, di-phosphatés et oligophosphatés commercialement disponibles**

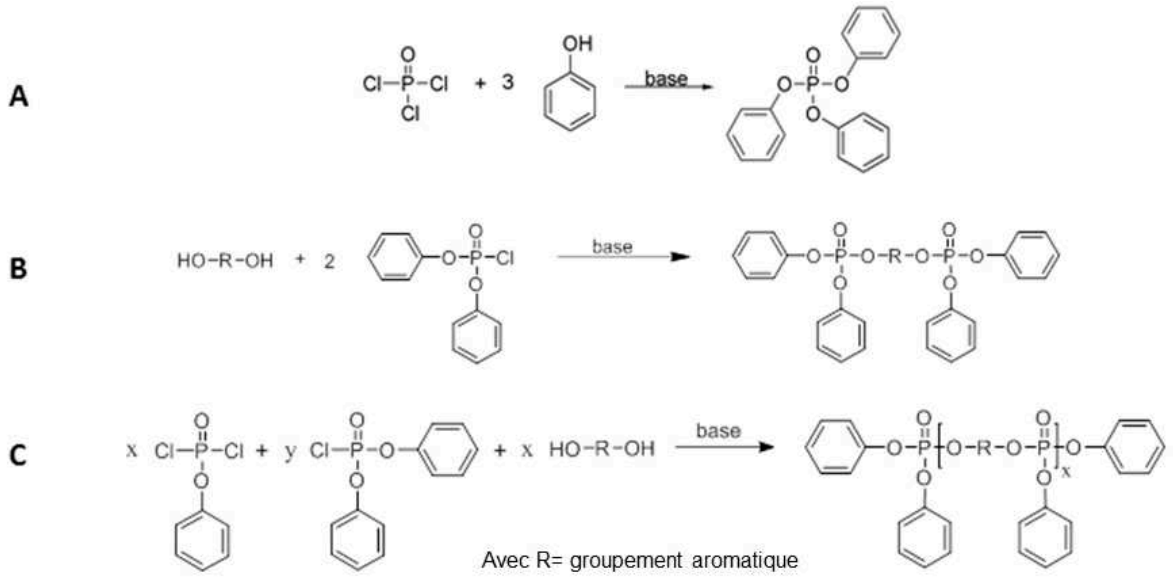



**Schéma 1: Synthèses de RFP monophosphate (A), diphosphate (B) et oligophosphate (C)**

Les principaux avantages[22] de ces RFP phosphatés sont leurs excellentes propriétés ignifugeantes, leur stabilité thermique adaptable (augmentant de RDP vers RDX) et leur très faible volatilité. En effet, alors que le triphénylphosphate se dégrade autour de 250°C, les composés RDP et BDP se dégradent autour de 400 °C[19]. Un taux de fonctionnalisation des groupements aryles par des groupements alkyles semble stabiliser la structure, ce qui augmente

sa stabilité thermique et réduit sa sensibilité à l'hydrolyse. Les RF phosphates présentés sont des additifs et conservent donc une certaine mobilité au sein du réseau tridimensionnel, mobilité qui est susceptible d'entrainer des propriétés thermiques non durables. Les RF diphosphates trouvent plus d'applications dans les résines époxy que les monophosphates. Ils présentent de meilleures stabilités thermiques que les monophosphates. Les RF diphosphates sont principalement actifs en phase condensée[22] ; un fort effet de charbonnement réduit la quantité de combustibles ainsi que le débit calorifique. Certains de ces composés sont commercialement disponibles[22]. Les RDP et BDP sont disponibles sous les noms de Fyroflex RDP ® et Fyroflex BDP® respectivement. Le RDX est commercialisé au Japon par Daihachi sous le nom de PX-200®. Concernant les propriétés ignifugeantes, ces phosphates ont montré leur action ignifugeante sur diverses formulations. Bien que le TPP soit communément réputé pour être actif en phase gazeuse[23], Ciesielsky et al. [24] rapportent une action prononcée en phase condensée, permettant à une résine époxy novolac d'être classée V0 au test UL94 avec seulement 1.6%$_w$ de phosphore apporté par le TPP contre 2,1%$_w$ de phosphore s'il est apporté par le BDP. Cependant, les auteurs ont montré que les propriétés ignifugeantes du TPP s'accompagnent de la plastification du système thermodurcissable conduisant à une Tg réduite de 50°C pour le matériau V0. Le RDP souffre également d'une sensibilité à l'hydrolyse, alors que RDX y est moins sensible. Cela est du à l'introduction d'un groupement plus volumineux dans sa structure, qui a également pour effet de réduire le taux massique de phosphore du RF et d'en augmenter son taux d'introduction nécessaire dans la matrice. La nature des substituants présents sur les cycles aromatiques influence fortement l'action du RF. En effet, Pawlowski et al.[25] ont montré dans un système PC/ABS que le TPP n'agit qu'en phase gazeuse, que le RDP agit principalement en phase gazeuse mais également en phase condensée et que le BDP agit principalement en phase condensée et dans une moindre mesure en phase gazeuse. Ce résultat pourrait être extrapolé aux matrices époxy.

Afin de limiter les problèmes d'exsudation, de plastification et d'hydrolyse, il est préférable d'utiliser les phosphates présentés précédemment sous leur forme oligomérique. Ils sont généralement utilisés en combinaison avec des RFP diphosphatés aromatiques[26] présentés précédemment. En effet, Wang et al. [20] ont montré que la migration de l'additif est inversement proportionnelle à sa masse molaire.

De manière générale, ces RFP phosphatés présentent certains inconvénients dus à leur caractère additif qui plastifie le réseau et diminue sa Tg, et/ou au degré d'oxydation du phosphore sensible à l'hydrolyse qui en limitent les applications, notamment électriques. Cependant, les différentes masses molaires et les différents taux de substitution des groupements aryles disponibles, permettent d'adapter la solubilité et la stabilité thermique à la matrice à ignifuger

## I.2. RFP de type phosphines/phosphinates/phosphonates

Parmi les autres degrés d'oxydation du phosphore, on compte les phosphines, les phosphinates et les phosphonates. Peu de ces systèmes RFP sont commercialement disponibles. Cependant la littérature rapporte de nombreux exemples de systèmes étudiés dont la plupart possèdent des structures dérivées du DOPO (Figures 2 et 3) (9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphenanthrene 10-oxide) développé par Saito[27]. Une étude menée par Schartel et al.[13] montre les propriétés ignifugeantes d'un dérivé du DOPO, le DOPO-Et (Figure 2) dans un composite DGEBA-DDS renforcé par des fibres de carbone (60 $_{vol}$%) à hauteur de 15 $_{w}$% environ dans la matrice époxy afin d'apporter 2 $_{w}$% de phosphore.

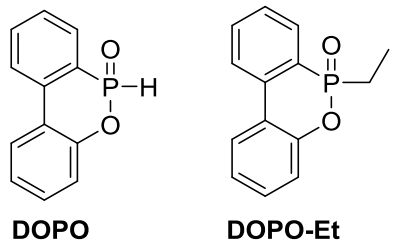



**Figure 2 : Structure du DOPO et de son dérivé DOPO-Et**

Les auteurs ont également étudié le comportement des matériaux non renforcés par les fibres de carbone. Les résultats montrent que le taux de char augmente de 14,7 à 16,7 $_{w}$%, soit une augmentation de 2 $_{w}$%. Cette faible augmentation du taux de char est supérieure au taux de char théorique, prouvant ainsi l'action du RFP sur la matrice en décomposition. Cet effet se vérifie avec les matériaux renforcés. En effet, le taux de char du composite ignifugé est augmenté de 73,1 à 76,6 $_{w}$%, soit +3,3 $_{w}$% d'un matériau qui ne contient que 40 $_{vol}$% de matrice. On remarque que le charbonnement de la matrice semble favorisé par la présence du renfort associé au RFP. Cela peut s'expliquer par la structure aromatique des fibres de carbone. Cette légère

action en phase condensée s'accompagne d'une diminution de l'EHC (effective heat of combustion) de 30 % et d'une augmentation de l'indice limite d'oxygène de 31 à 44. La forte diminution de l'EHC montre la seconde action du RFP DOPO-Et en phase gazeuse et traduisent une diminution significative de l'inflammabilité des gaz de décomposition, caractéristique de l'action ignifugeante des phosphinates (inhibition de flamme ou nature des gaz de combustion modifiée).

D'autres dérivés du DOPO (Figure 3) ont été étudiés par Müller et al.[28] dans trois résines époxy à hauteur de 2 $_{w}$% de phosphore.

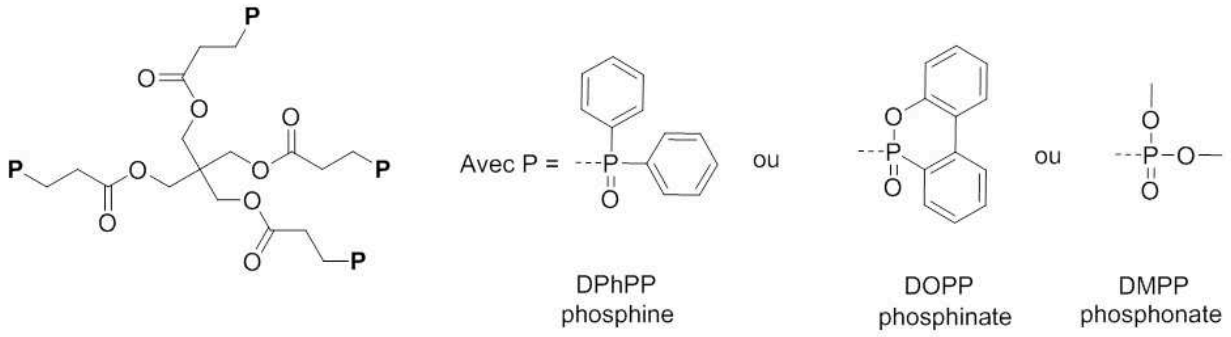



**Figure 3 : Structure des différents RF additifs en étoile étudiés par Müller et al.[28]**

En comparaison avec les matériaux vierges, tous les matériaux ignifugés présentent des Tg réduites. Les trois RFP additifs incorporés ont donc un effet plastifiant sur les matrices époxy. Cependant, il semble que cet effet soit moins prononcé pour le RFP additif DMPP qui permet, d'obtenir les plus hautes Tg parmi les matériaux ignifugés. L'effet plastifiant moindre du DMPP s'explique par la plus faible dimension des groupements liés à l'atome de phosphore qui génère moins de volume au sein du réseau et le plastifie donc moins. De plus, la plus faible masse molaire du RFP DMPP induit un taux de phosphore plus important et donc un taux d'incorporation du RF dans la matrice plus faible. Les auteurs attribuent également ce moindre impact sur la Tg du matériau à un taux de réticulation plus élevé du matériau causé par une transestérification partielle des groupements phosphates du DMPP sur les groupements hydroxy du polymère[29] lors de l'étape de réticulation. Le DMPP aurait donc un caractère réactif à prendre en compte dans l'analyse des résultats. Cependant, cette hypothèse est avancée mais n'est pas confirmée par les auteurs. Elle pourrait éventuellement l'être par des analyses RMN solide $^{31}$P pour montrer la présence de phosphore sous deux formes différentes.

Les RFP DPhPP et DOPP, qui possèdent tous deux des substituants benzéniques, ont des impacts différents sur la Tg du matériau. En effet, la Tg du matériau ignifugé par DOPP est systématiquement supérieure à celle du matériau ignifugé par le DPhPP. Cette différence peut s'expliquer par la présence d'un lien covalent entre les deux cycles benzéniques du DOPP qui a pour effet de rigidifier sa structure et diminue le volume occupé par les deux groupements aryles, augmentant ainsi la Tg du matériau.

Nous constatons que l'incorporation de ces RFP impacte également la stabilité thermique du matériau ignifugé. Les résines ignifugées par DPhPP et DOPP présentent des stabilités thermiques légèrement réduites ou équivalentes à celles des résines vierges. Seul le RF DMPP réduit significativement la stabilité thermique du matériau, d'environ 50 °C pour chaque résine. Le dégagement de méthanol piégé lors de la réticulation ou formé lors de la transestérification entre le DMPP et les fonctions hydroxy résiduelles est avancé par les auteurs pour expliquer ce phénomène. Cependant, nous pouvons admettre que la structure aromatique des composés DPhPP et DOPP peut également favoriser une stabilité thermique élevée. Nous admettons également que, de façon générale, la présence fonctions ester thermiquement peu stables dans la structure des RFP peut contribuer à la réduction de la stabilité thermique des matériaux ignifugés. Les taux de char ne sont significativement augmentés que par le DMPP. Ici encore, selon les auteurs, le taux de réticulation plus élevé du matériau dû à la transestérification est responsable du plus haut taux de char. Cependant, il nous semble également important de prendre en compte le fait que DPhPP et DOPP sont respectivement des phosphines et phosphinates. Ces degrés d'oxydation du phosphore[12] ne sont pas les plus favorables au charbonnement du matériau, tandis que les phosphonates tels que le DMPP et les phosphates le sont.

Le DOPO, possède une réactivité qui lui permet de s'intégrer à un réseau en formation (voir partie II), mais cette réactivité peut également être utilisée dans la synthèse d'un oligo-FRP additif. Une étude réalisée par Wang et al.[30] démontre les propriétés ignifugeantes d'un oligomère phosphoré à base de DOPO-HQ dont la synthèse est décrite dans la figure 4.

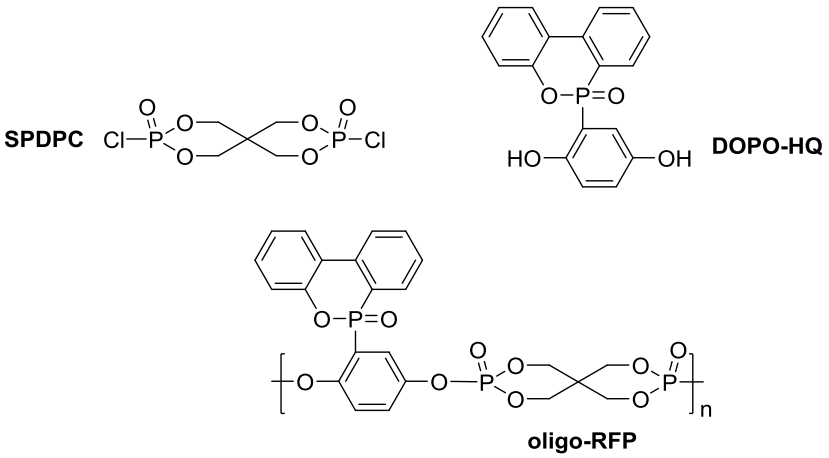



**Figure 4 : Synthèse des composés SPDPC, DOPO-HQ et oligo-RFP étudiés par Wang et al.[30]**

Deux monomères phosphorés sont polycondensés pour obtenir l'oligo-RF phosphoré (oligo-RFP). SPDPC est obtenu par réaction de Williamson du trichlorure de phosphoryle sur le pentaérythritol pour former un spirophosphate difonctionnel. Ce monomère est condensé sur les fonctions hydroxy du DOPO-HQ. L'oligo-FRP, comportant à la fois des fonctions phosphate et phosphinate, est formulé en tant qu'additif dans une matrice époxy. L'étude des matériaux obtenus montre une inflammabilité réduite par l'introduction de l'oligo-FRP, cela se traduit par une augmentation du LOI de 10 points avec seulement 10%$_w$ de PFR (soit 1,7 $_w$% de phosphore). Les analyses ATG des matériaux montrent des stabilités thermiques réduites par l'introduction de l'additif ainsi qu'une forte augmentation de la quantité de char (de 2 à 20 $_w$ % avec l'ajout du RFP à hauteur de 2 $_w$% de phosphore). Ces résultats que montrent l'action ignifugeante globale de l'oligo-RFP est en partie du à un charbonnement important. Nous estimons que cette action ignifugeante globale peut également être due à une action de l'oligo-FRP en phase gazeuse due à la présence du phosphore dans deux états d'oxydation distincts. Cependant, comme dans la plupart des cas[31, 32], les propriétés mécaniques de ces matériaux sont négativement impactées par l'introduction des chaînes non réactives de l'oligo-RFP qui plastifient le système réticulé. L'incorporation d'une chaîne oligomérique non réactive conduit donc également à la plastification du réseau thermodurcissable. Cependant il y a de fortes chances pour que la migration de cet additif au sein du réseau soit très faible et donc que le caractère ignifugé du matériau soit durable.

Le choix du degré d'oxydation des atomes de phosphore du RFP additif choisi est important pour éviter les réactions d'hydrolyse et orienter son action vers la phase désirée.

Cependant, l'action en phase condensée semble prédominante avec tous les systèmes présentés, et favorisée par l'aromaticité du RFP. Il est à noter que les ester méthyle phosphonique possèdent la capacité de réagir par tranesterification avec les groupements hydroxy générés par la réticulation des fonctions époxy dans la plage de température généralement utilisée pour réticuler les matériaux époxy. Ce type de composé s'apparente donc a un agent réticulant qui réagit sur les fonctions hydroxy issues de la réticulation du système époxy/amine.

### I.3. RFP en combinaison avec un autre hétéroatome

Pour réduire l'impact négatif des RFP additifs sur les propriétés des réseaux thermodurcissables (plastification et stabilité thermique réduite), il est intéressant d'en augmenter l'efficacité globale pour permettre des taux d'incorporation plus faibles. C'est dans cette optique que des effets de synergie entre le phosphore et un autre hétéroatome comme l'azote ou le soufre, parfois combinés[33] sont étudiés.

#### I.3.1. RFP azotés

Les composés azotés sont réputés pour générer du gaz ininflammable (ammoniac) qui vient diluer la phase gazeuse et réduire son inflammabilité. De plus, ce dégagement gazeux peut conduire à la formation d'un résidu expansé[34] permettant d'isoler le matériau en dégradation de la source de chaleur.

You et al.[35] ont récemment développé la synthèse d'un nouveau RFP tétraphosphate cyclique appelé NDP (Schéma 2). Les auteurs rapportent une synergie P/N permettant une action prononcée en phase condensée conduisant à des taux de char plus élevés, accompagnée d'une perte de stabilité thermique. Le FRP permet à une résine époxy DGEBA/DDS d'être classée V0 au test UL 94 avec 1,5 $_{w}$% de phosphore.

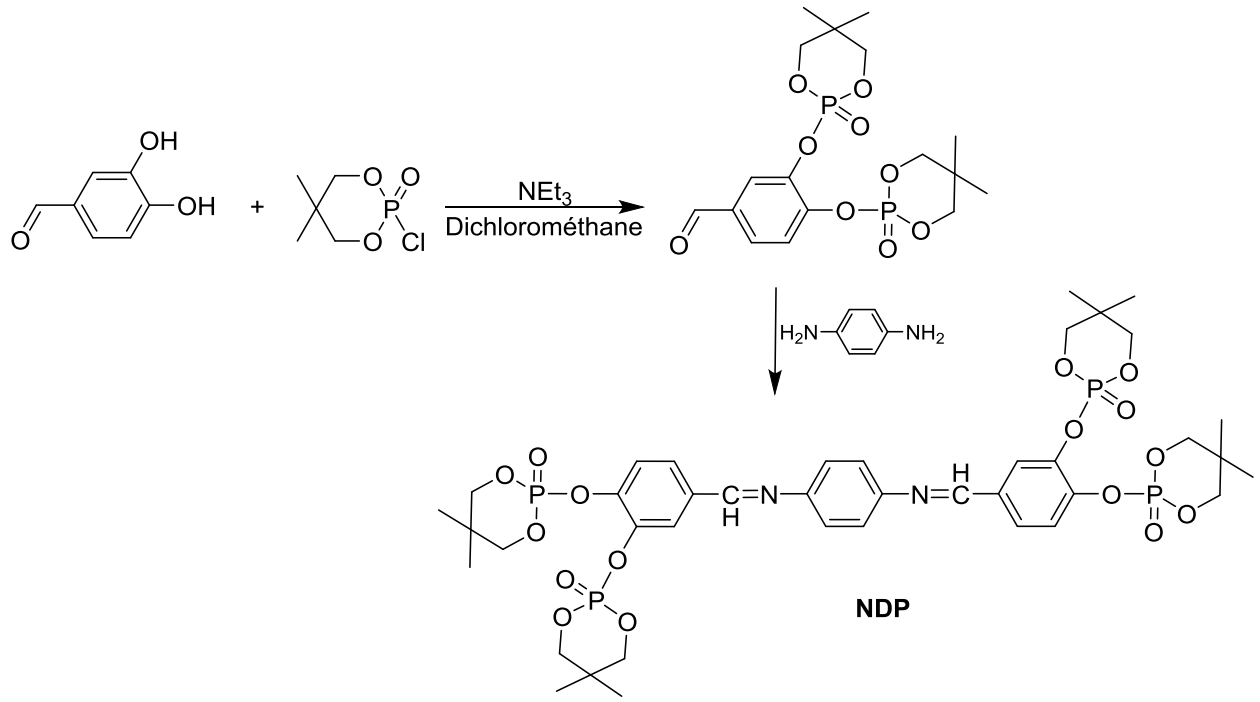



**Schéma 2 : Synthèse du RFP NDP étudié par You et al.[35]**

L'apport du taux d'azote peut également se faire via la fonctionnalisation de triazine. L'étude menée par Schartel et al.[13] détaille les propriétés ignifugeantes du DOPO-Cy (Figure 5) ci-dessous préparé par greffage d'un dérivé du DOPO sur une triazine[36] .

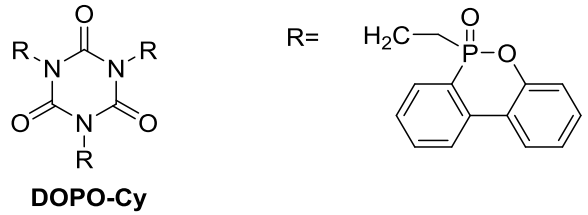



**Figure 5 : Structure du DOPO-Cy étudié par Schartel et al.[13]**

Ce composé permet une action plus importante en phase condensée que le DOPO-Et présenté précédemment, conduisant à un taux de char plus important pour un taux de phosphore initial équivalent. Les auteurs rapportent également un dégagement de gaz phosphoré moins important qu'avec le DOPO-Et. Ces résultats pourraient s'expliquer par la plus importante stabilité thermique du DOPO-Cy par rapport au DOPO-Et, permettant une décomposition simultanée des composants du système ignifugé (RFP + matrice). Alors que dans le cas du DOPO-Et, le RFP se décompose à plus basse température que la matrice, d'où le dégagement de gaz phosphoré plus important. Les essais au cône calorimètre montrent une augmentation du taux

de résidu ainsi qu'une diminution de l'EHC, mettant en évidence la double action du composé DOPO-Cy (comme le DOPO-Et) en phases condensée et gazeuse. L'action en phase gaz (inhibation de flamme) est attribuée au dégagement de gaz phosphoré. Le matériau ignifugé par le DOPO-Cy est classé V0 au test UL94 et présente un indice limite d'oxygène de 49, tandis que le matériau ignifugé par le DOPO-Et est classé V1 au test UL94 et présente un indice limite d'oxygène de 44. Nous admettons que cette action en phase gazeuse peut également être du à un dégagement d'ammoniac qui dilue la phase gazeuse et en réduit l'inflammabilité. La présence d'azote au sein d'une structure permet donc une action supplémentaire en phase gaz, cependant les auteurs ne rapportent pas d'effet intumescent, classiquement attendu avec les combinaisons P/N[37]. Une structure très proche du DOPO-Cy et adaptée à l'ignifugation des polymères thermodurcissables époxy est commercialement disponible chez Dear Man Industry sous le nom de DMOP-02® (Figure 6).

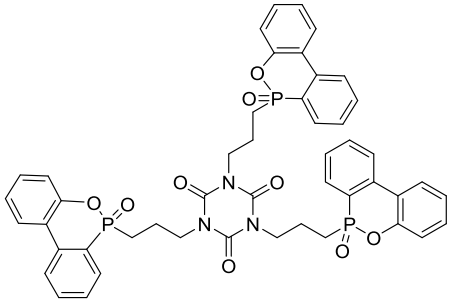


**Figure 6 : Structure du DMOP-02® commercialisé par Dear Man Industry**

Ce type de structure à partir de triazine a également été étudié par Müller et al.[28]. Trois différentes sources de phosphore de différents degrés d'oxydation (Figure 7) sont utilisées pour la synthèse des RFP DPhPI, DOPI et DMPI. Ces derniers sont incorporés à hauteur de 2 $_{w}$% de phosphore dans trois matrices époxy différentes.

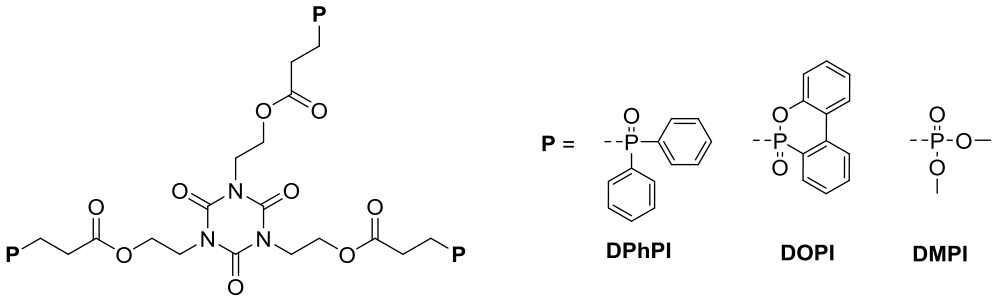



**Figure 7: Structure des RFP étudiés par Müller et al.[28]**

On remarque que les matériaux ignifugés par ces additifs phosphorés et azotés présentent des Tg équivalentes à leurs homologues non azotés de la partie I.1. . La présence du cycle azoté volumineux dans la structure du RFP n'accentue donc pas l'effet plastifiant observé. Il en est de même pour les stabilités thermiques qui semblent dépendre uniquement du taux de phosphore incorporé. Les auteurs rapportent un effet intumescent, mais ces résidus intumescents formés n'ont visiblement pas d'effet barrière marqué aux flux thermique et gazeux. En effet, les taux de char obtenus avec ces composés azotés sont équivalents voire inférieurs à ceux obtenus par leurs homologues non azotés présentés précédemment. En résumé, la synergie N/P apporte une action ignifugeante physique supplémentaire quelque soit le degré d'oxydation du RFP.

Perez et al.[38] ont synthétisé une structure du même type sous la forme d'un oligomère riche en azote fonctionnalisé par le DOPO et nommé DOPO-Cyan-O. L'étude ne décrit pas la synthèse de l'oligo-RFP DOPO-Cyan-O mais sa structure est présentée en figure 8. On note la proximité des atomes d'azote et de phosphore susceptible de conduire à une synergie.

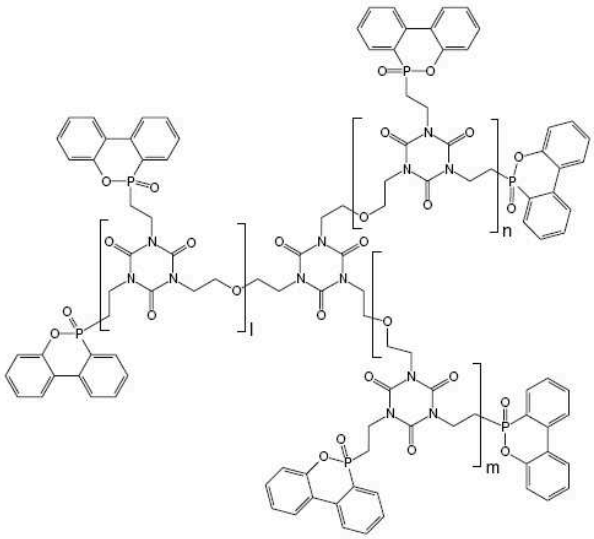


**Figure 8 : Structure de l'oligomère DOPO-Cyan-O[38]**

L'oligomère DOPO-Cyan-O est formulé comme additif à environ 20 $_w$% dans une matrice DGEBA/DDS, soit environ 2 $_w$% de phosphore. Les auteurs ont observé une claire augmentation du LOI, de 22 pour la résine DGEBA/DDS à 31 pour son homologue ignifugé. Cela montre une nette diminution de l'inflammabilité du matériau et la capacité de ce type d'oligomère phosphoré à améliorer le comportement au feu d'une résine époxy. Contrairement aux dérivés de triazine présentés précédemment dans l'étude de Müller, dans le cas présent, l'utilisation d'un RFP de

haute masse molaire permet de ne pas plastifier le réseau thermodurcissable et de préserver la Tg du matériau. Cependant, nous notons un effet négatif sur la solubilité du RFP dans la matrice.
L'apport de phosphore en combinaison avec l'azote peut également se faire via la formulation de phosphazènes. Les phosphazènes cycliques présentent l'avantage d'être riches en azote et aromatiques. De plus, dans la structure d'un phosphazène, les atomes de phosphore et d'azote sont directement liés par un lien covalent, ce qui modifie l'environnement chimique du phosphore et donc ses propriétés ignifugeantes.

Qian et al.[39] ont étudié les propriétés ignifugeantes de deux cyclophosphazènes, le HAP-DOPO et le HPCP dont les structures diffèrent par la masse la présence de « groupements DOPO » (Figure 9).

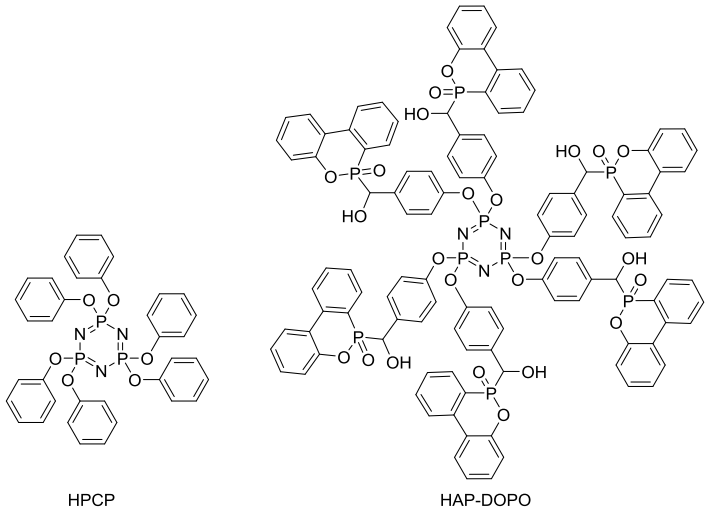



**Figure 9 : Structures des cyclophosphazènes HPCP et HAP-DOPO[39]**

Ces deux cyclophosphazènes présentent des taux de phosphore équivalents d'environ 13 $_{w}$%. Cependant, il est important de noter que le composé HAP-DOPO possède deux types de fonctions phosphorées différentes au sein de sa structure (phosphazène et phosphinate), tandis que le composé HPCP n'en possède qu'une (phosphazène). HPCP et HAP-DOPO sont incorporés dans une matrice époxy DGEBA réticulée par le DDS et les performances de ces RFP sont présentées dans le tableau 1.

| RF formulé | Taux de phosphore ($_w$%) | LOI (%) | UL-94 | pHRR* (kW/m²) | Taux de char à 700 °C** (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| **aucun** | 0 | 22,5 | non classé | 893 | 13,5 |
| **HPCP** | 1,2 | 32,0 | V-2 | 516 | 29,1 |
| **HAP-DOPO** | 1,2 | 31,0 | V-0 | 383 | 25,6 |

*déterminé par essai au cône calorimètre (50 kW/m²) **déterminé par ATG

**Tableau 1 : Données expérimentales de l'étude de Qian et al.[39]**

Nous remarquons que les deux composés réduisent l'inflammabilité globale du matériau de façon équivalente lors du test LOI. Lors des essais UL94 et au cône calorimètre, dans le cas du HPCP, le plus haut taux d'azote incorporé conduit à un dégagement d'ammoniac plus important, réduisant ainsi l'inflammabilité par dilution. Dans le cas du HAP-DOPO, un taux plus faible d'azote est incorporé mais les deux tiers du phosphore sont apportés sous forme de phosphinate, fonction connue pour son action en phase gazeuse par inhibition de flamme[7]. La combinaison de ces deux actions (dilution + inhibition de flamme) permet un résultat équivalent à celui obtenu avec le HPCP. En revanche, pour favoriser l'autoextinguibilité du matériau, l'inhibition de flamme semble plus favorable que la dilution de la phase gazeuse. En effet, les matériaux formulés avec le HPHC et le HAP-DOPO sont respectivement classés V-2 et V-0 au test UL-94.
Cette action favorisée en phase gazeuse pour le HAP-DOPO conduit également à un taux de char plus faible (25,6 $_w$%) que celui obtenu avec le HPCP (29,1 $_w$%). On remarque également que le HAP-DOPO conduit à un débit calorifique maximal plus faible que celui obtenu avec le HPCP. Etant donné que ces pHRR sont obtenus au cône calorimètre en conditions « feu » réelles et donc éventuellement en combustion incomplète, ce résultat peut être lui aussi lié à l'inhibition de flamme apportée par les groupements phosphinates du HAP-DOPO.

L'étude des RFP oligomères comportant des cycles azotés (Figure 10) fut également rapportée par Lv et al.[40]

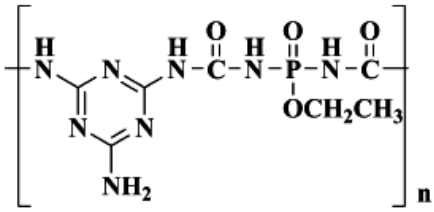


**Figure 10 : Structure de l'oligomère PMPC synthétisé par Lv et al.[40]**

Bien que l'oligomère PMPC possède des fonctions amine pouvant réticuler le système époxy, ce dernier est réticulé par les fonctions amine primaires terminales d'un polyamide et l'oligo-RF PMPC est introduit comme additif. En effet, les auteurs considèrent que les fonctions amine primaires présentes sur le PMPC ne participent pas à la réticulation du matériau car le ratio polyamide/époxy reste constant avec l'augmentation du taux de phosphore dans la matrice. Cependant, il nous semble inévitable que ces fonctions participent partiellement à la réticulation du matériau. La réduction de la stabilité thermique est accompagnée d'une augmentation du taux de char prouvant l'action en phase condensée. L'action ignifugeante de ces RFP est démontrée par un grade V-0 au test UL94 et le LOI augmente d'environ 10 points avec 3,3 $_w$% de phosphore dans le matériau. Les auteurs ont caractérisé les propriétés ignifugeantes au cône calorimètre et montré que les 3,3 $_w$% de phosphore nécessaires au grade V-0 permettent une réduction de la chaleur totale dégagée et du pic de débit calorifique d'environ 70%. La quantité de fumée émise lors de la combustion est elle aussi réduite significativement. Les résidus des échantillons caractérisés au cône calorimètre montrent une intumescence attribuée à la synergie P/N qui génère des gaz inertes ($NH_3$) durant le charbonnement, qui favorisent l'expansion du char.
Il ressort de ces dernières études que la présence d'azote au sein de la structure du RFP conduit à un dégagement de gaz ininflammable qui permet le gonflement du résidu intumescent et réduit l'inflammabilité de la phase gazeuse par dilution.

### I.3.2. RFP additifs soufrés

Les fonctions soufrées possèdent également une action ignifugeante comme source d'acide[41] à la manière des composés phosphorés. Depuis quelques années, les propriétés

ignifugeantes des composés soufrés sont étudiées. En 1995, la société Du Pont de Nemours dépose le premier brevet[42] pour un RF soufré pour polyamide. La littérature rapporte peu d'exemples de RFP soufrés pour l'ignifugation de résines époxy.

Ciesielski et al.[24] ont évalué l'influence de la présence d'un atome de soufre directement lié à l'atome de phosphore en comparant les propriétés ignifugeantes d'un thiophosphonate à celles d'un phosphonate synthétisé à partir d'un dérivé du DOPO et du bisphénol A (Schéma 3).

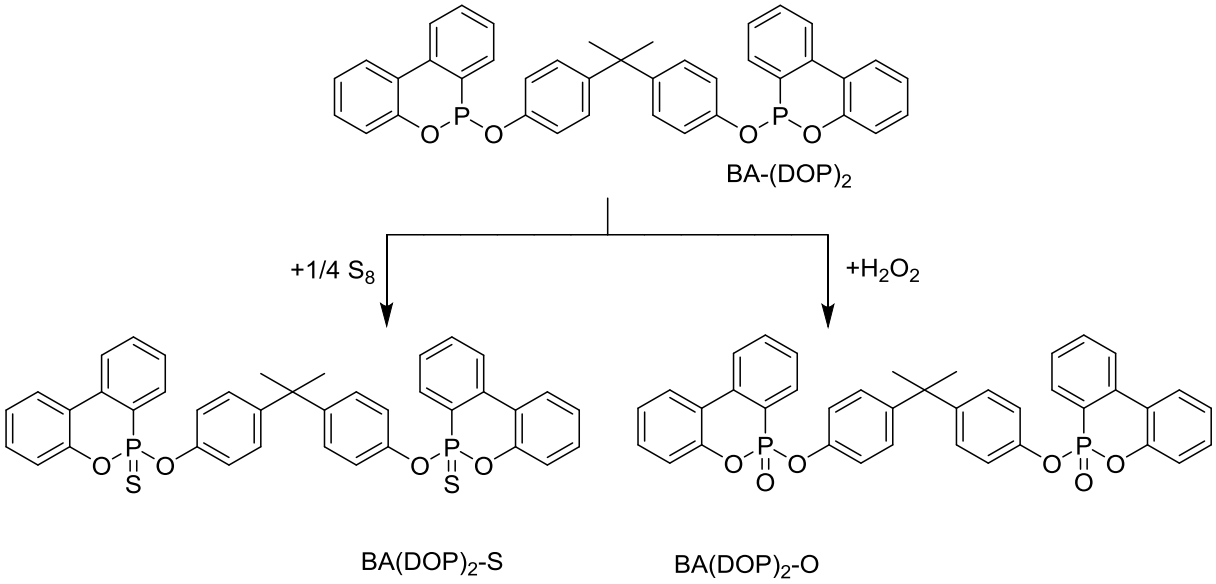



**Schéma 3 : Synthèses des composés BA-(DOP)$_2$-S et BA(DOP)$_2$-O [24]**

Des résultats expérimentaux de cette étude sont présentés dans le tableau 2. On remarque que ces deux RFP riches en cycles aromatiques permettent de conserver des Tg quasi-équivalentes à celle du matériau vierge. Le RFP BA-(DOP)$_2$-S semble cependant impacter plus la Tg du matériau que son homologue oxygéné. Ce résultat peut être lié à la plus importante masse atomique du soufre par rapport à l'oxygène qui augmente la masse molaire du composé, réduit son taux de phosphore et augmente donc son taux d'incorporation dans la matrice. Cependant, le RF BA-(DOP)$_2$, précurseur de synthèse des deux RF précédents conduit lui aussi à une diminution de la Tg du même ordre. Il semble donc que la Tg du matériau final soit dépendante des interactions RF-matrice et donc de l'environnement des atomes de phosphore présents dans la molécule. En comparaison avec le triphénylphosphate (TPP), les composés polyaromatiques BA-(DOP)$_2$ et BA-(DOP)$_2$-S présentent l'avantage de permettre au matériau époxy d'être classé V0 avec des taux de phosphore moindres et d'avoir une Tg équivalente au système de référence. Tandis que le TPP plastifie fortement le polymère et réduit sa Tg de 46 °C. En revanche, la faible

solubilité de ces composés en limite le taux d'incorporation et donc les applications. La taille du RFP utilisé est donc un paramètre important à maitriser pour garantir les propriétés physiques du matériau ignifugé et les propriétés mécaniques qui en découlent.

Les auteurs ont également évalué dans cette étude les propriétés ignifugeantes des composés DDM-$(DOP)_2$ et DDM-$(DOP)_2$-S (Figure 11) possédant respectivement des combinaisons phosphore-azote et phosphore-soufre-azote. Bien que ces composés possèdent une amine secondaire au sein de leur structure, ils sont formulés en tant qu'additifs et les auteurs ne leur attribuent aucune réactivité leur permettant de réagir avec les fonctions époxy. En effet, cette amine secondaire est stériquement encombrée et stabilisée par la présence du cycle aromatique, ce qui en diminue fortement la réactivité. La présence du soufre ne semble pas influencer la stabilité thermique du matériau fini qui est réduite d'environ 25 °C avec tous ces composés polyaromatiques, tandis que le TPP la réduit de près de 80 °C.

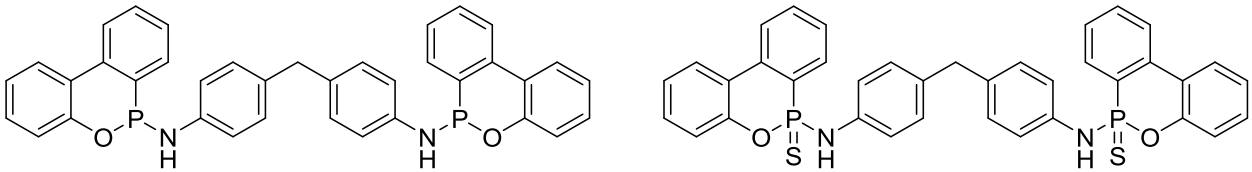



**Figure 11: Structures des composés DDM-$(DOP)_2$ et DDM-$(DOP)_2$-S [24]**

| RF utilisé | Taux de RF ($_w$%) | Taux de phosphore ($_w$%) | Classement UL-94 | Tg (°C) |
|---|---|---|---|---|
| aucun | 0 | 0 | V2 | 182 |
| TPP | 16,8 | 1,6 | V0 | 136 |
| BA-$(DOP)_2$ | 10,0 | 1,0 | V0 | 164 |
| BA-$(DOP)_2$-O | 12,9 | 1,4 | V2 | 182 |
| BA-$(DOP)_2$-S | 15,28 | 0,9 | V0 | 167 |
| DDM-$(DOP)_2$ | 8,05 | 0,8 | V0 | 180 |
| DDM-$(DOP)_2$-S | 13,0 | 1,2 | V0 | 184 |

**Tableau 2 : Données expérimentales de l'étude menée par Ciesielski et al.[24]**

Cette étude ne permet pas de mettre en évidence une quelconque synergie entre le phosphore et le soufre. Les auteurs rapportent seulement une action ignifugeante favorisée par la présence d'azote au sein de la structure ainsi qu'une Tg moins impactée.

### I.3.3. RFP additifs halogénés

Bien que les RF halogénés tendent à disparaitre du marché, certains RFP halogénés inscrits sur les listes prioritaires de REACH peuvent encore être utilisés pour l'ignifugation de résines époxy[19]. Ces composés (Figure 12) présentent à la fois des atomes de chlore pour la production de radicaux libres conduisant à l'inhibition de flamme et des groupements phosphates pour leur forte action en phase condensée. L'usage de ces composés, bien que performants tend à disparaitre. Cette partie ne sera pas détaillée car l'objectif de ce chapitre et de présenter les solutions phosphorés ignifugeantes pour résines époxy développées pour substituer les systèmes halogénés.

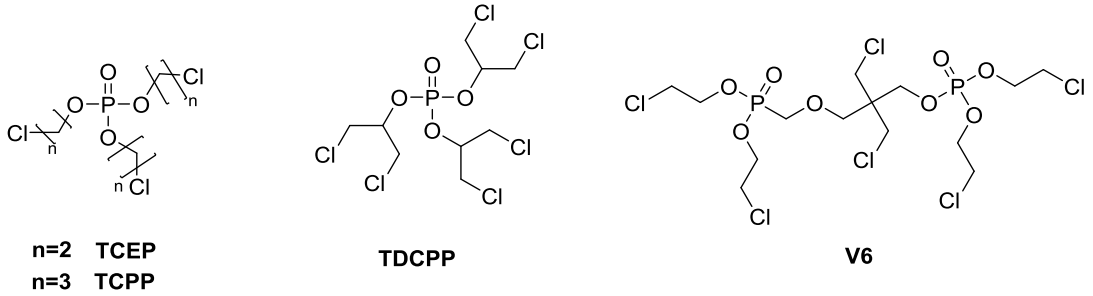



**Figure 12 : Structures de retardateurs de flamme phosphorés halogénés TCEP et TDCEP[43]**

## I .4. RF additifs phosphorés ioniques

Comme démontré dans les parties précédentes, les systèmes RFP additifs ont généralement pour effet de plastifier le polymère qu'ils ignifugent, abaissant ainsi sa température de transition vitreuse et ses propriétés mécaniques. Parmi les systèmes RFP additifs, les formes ioniques présentent l'avantage de très peu impacter les propriétés thermiques telles que la stabilité thermique ou encore la température de transition vitreuse du polymère.

### I .4. 1. Sels métalliques phosphorés

Depuis la fin des années 1970, les sels phosphorés sont connus pour être des RF efficaces. Leur taux de phosphore élevé, leur excellente stabilité thermique et leur stabilité à l'hydrolyse en font de bons candidats pour l'ignifugation d'une résine époxy. Bien qu'initialement développé pour les polyamides et les polyesters, CLARIANT commercialise aujourd'hui le RFP Exolite OP 935® qui est une phosphinate d'aluminium adaptée aux résines époxy. En effet, une résine novolac époxy est classée V-0 au test UL 94 avec seulement 9,5%$_w$ d'Exolite OP 935® dans sa formulation, soit seulement 2 $_w$% de phosphore. De plus, les phosphinate métalliques sont d'excellents suppresseurs de fumées pour thermodurcissables époxy[44]. Liu et al.[45] ont montré qu'une phosphinate de zinc (Figure 13) dont la stabilité thermique dépasse 400 °C induit quand même une diminution de la stabilité thermique de la matrice époxy dans laquelle elle est formulée. Cette étude montre une action de la phosphinate de zinc en phase condensée par charbonnement du matériau mais également l'émission de gaz phosphorés dont l'activité en phase gazeuse est supposée par les auteurs mais n'a pas été démontrée.

A B

**Figure 13 : Structures du méthyle éthyle phosphinate de zinc (A) et du diéthyle phosphinate d'aluminium (B)**

Des phosphinates de zinc (Schéma 4) ont également été développées et ont été introduites avec succès sur le marché[22]. En 2014, Liu et al.[45] ont comparé la méthyle éthyle phosphinate de zinc ainsi que la diéthyle phosphinate d'aluminium pour ignifuger une résine époxy. Un taux important de phosphore, environ 4,5 $_w$% de phosphore apporté par la phosphinate de zinc ou d'aluminium, est nécessaire pour classer la résine V0 au test UL94. La stabilité thermique du matériau ignifugé n'est pas impactée par l'incorporation de ces phosphinates. On note également une augmentation de la température de transition vitreuse avec l'incorporation de ces phosphinates, d'environ +15°C pour les matériaux classés V0. Une augmentation du LOI d'environ 10 points est observée dans les deux cas, traduisant l'action ignifugeante globale de ces

RFP. En ce qui concerne l'action de ces phosphinates en phase condensée, les auteurs annoncent une action du RF sur la matrice. Cependant, selon nous, un écart de 0,56 $_w$% entre la valeur calculée et la valeur expérimentale du taux de char ne permet pas de justifier une action du RFP en phase condensée. L'augmentation du taux de char provient simplement du charbonnement de la part de RF. Il semble donc que les phosphinates métalliques n'aient pas d'action en phase condensée.

En 2006, Just et al.[46] ont développé une synthèse simple du composé de coordination $[Zn(DOPO)_2]_n$ formé par réaction d'un sel de zinc sur le DOPO en milieu basique (Schéma 4).

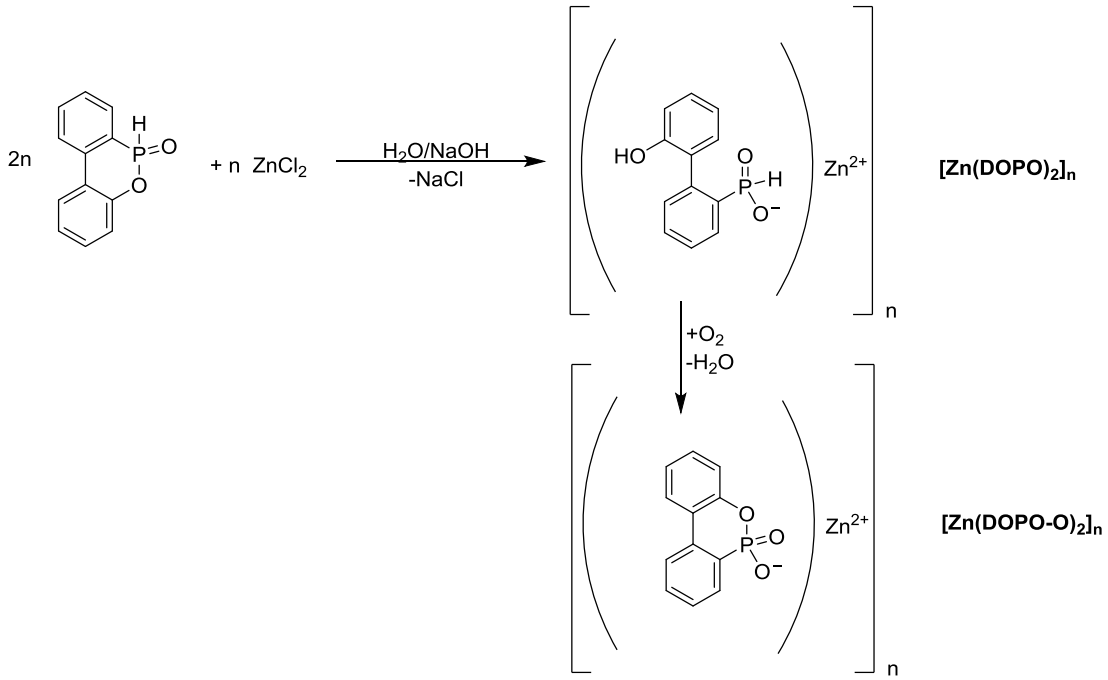



**Schéma 4 : Synthèses des sels de zinc $[Zn(DOPO)_2]_n$ et $[Zn(DOPO\text{-}O)_2]_n$ à partir du DOPO**

Döring et al.[47] ont utilisé cette voie de synthèse pour développer différents sels de zinc à partir du DOPO ou de structures analogues au DOPO (Schéma 4). Des analyses ATG montrent une stabilité thermique exceptionnelle pour le composé $[Zn(DOPO\text{-}O)_2]_n$ jusqu'à 526 °C, tandis que le $[Zn(DOPO)_2]_n$ présente une première étape de dégradation autour de 200 °C. Nous attribuons donc la stabilité thermique exceptionnelle du composé $[Zn(DOPO\text{-}O)_2]_n$ au lien covalent entre les deux cycles aromatiques. Les propriétés ignifugeantes de ces composés sont toujours en cours d'étude

## I .4. 2. Sels de mélamine

Comme décrit précédemment dans la partie I.3.1., afin d'accentuer l'intumescence d'un système, un agent gonflant riche en azote (mélamine) est souvent utilisé en combinaison avec le RFP[48]. Afin d'utiliser un système monocomposant, il est possible d'incorporer à la matrice un sel de phosphate intrinsèquement plus riche en azote, tel qu'un sel de mélamine (Figures 14 et 15).

Le phosphate de mélamine se dégrade autour de 230 °C et sa forme polymérisée, le polyphosphate de mélamine (PMM), se dégrade à plus haute température autour de 360 °C. Grâce à leur de taux de phosphore et d'azote, ces systèmes peuvent être considérés comme système intumescent monocomposant. BASF commercialise une gamme de phosphates appelée MELAPUR® et de polyphosphates de mélamine (PPM) de différentes stabilités thermiques qui peuvent s'adapter à de multiples matrices et applications.

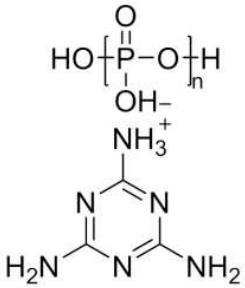



**Figure 14 : Structure du polyphosphate de mélamine (PPM)**

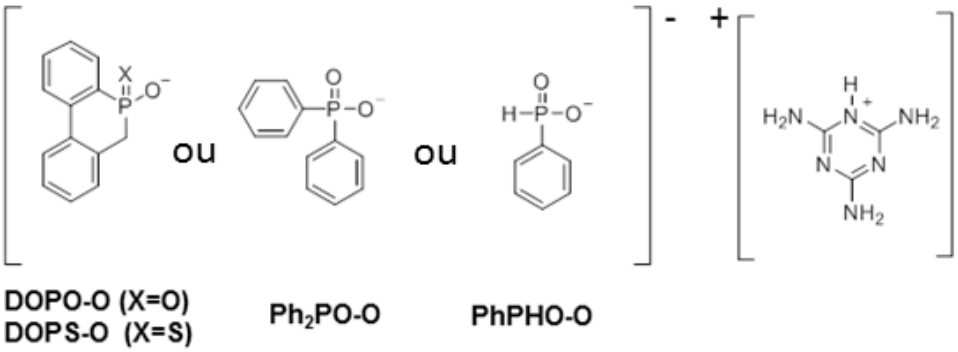



**Figure 15 : Structure de différents sels de mélamine étudié par Döring et al.[47]**

Döring et al.[47] ont montré que ces composés permettent d'atteindre le grade V0 au test UL-94 dans une résine époxy DEN438® réticulée par le dicynadiamide DICY avec environ 1 $_w$% de phosphore. On remarque dans chaque cas, que cette amélioration du comportement au feu s'accompagne d'une diminution de la température de transition vitreuse du matériau d'environ 20

°C. Les auteurs ont montré que cet impact négatif sur la Tg du matériau peut être compensé par l'ajout de polyphosphate de mélamine. En effet, une formulation combinant 3,5 $_w$% de DOPO-O et 15,0 $_w$% de polyphosphate de mélamine, soit 0,6 $_w$% de phosphore, atteint le grade V0 au test UL94, tout en conservant une Tg de 184 °C. Ce résultats illustre bien la synergie phosphore azote.

| **Sels de mélamine incorporés** | **Taux de sel ($_w$%)** | **UL94 (4mm)** | **Taux de phosphore (w%)** | **Tg (DSC) (°C)** |
|---|---|---|---|---|
| - | - | n.c. | - | 182 |
| DOPO-O + PPM | 3.5+ 15 | V0 | 0.4 + 0.2 | 184 |
| DOPO-O | 11.6 | V0 | 1.0 | 174 |
| DOPS -O | 12.1 | V0 | 1.0 | 161 |
| PhPHO-O | 13.8 | V0 | 1.6 | 158 |
| $Ph_2PO$-O | 11.1 | V0 | 1.0 | 162 |

**Tableau 3 : Taux de sels de mélamine nécessaire à la classification V0 d'une résine DEN439®/DICY**

Nous admettons que les fonctions amines de l'ion mélaminium peuvent réagir avec les fonctions époxy et que les diminutions de Tg observées peuvent être liées à une sur-stœchiométrie en diamine qui diminue le taux de réticulation du matériau fini. Cependant, ces RF phosphorés ne sont pas considérés comme des RF réactifs à cause de la présence d'une liaison ionique, aucun lien covalent ne relie le groupement phosphoré à la matrice époxy.

Finalement, l'avantage de ces RFP ioniques est de permettre une amélioration du comportement au feu avec un impact négatif limité sur d'autres propriétés du matériau comme la stabilité thermique ou la Tg. Nous admettons que la solubilité limitée de ce type de RFP dans les résines époxy les apparente à des charges dispersées physiquement dans le matériau mais qui n'espacent pas les mailles du réseau thermodurcissable formé autour des particules, ce qui explique l'aspect non plastifiant.

## I.5. Conclusion

Bien que performants, les RFP additifs présentent globalement un inconvénient majeur lié à leur caractère additif, celui de la plastification du système ignifugé qui en réduit les propriétés physiques, mécaniques et donc limite leur domaine d'application. De plus, il est communément admis que la mobilité des RFP additifs ne permet pas de préserver le caractère ignifugé dans le temps. Cependant, afin de s'affranchir de ces inconvénients liés au caractère additif de ces RFP, il est possible de greffer le RFP à la matrice époxy de façon covalente. Ainsi, l'approche réactive a été développée.

# II. RFP réactifs

Afin de garantir la durabilité du caractère ignifugé d'un matériau époxy et d'éviter le dégagement dans l'atmosphère de composés potentiellement dangereux, il apparait nécessaire d'immobiliser le RFP au sein de la structure du réseau tridimensionnel. Pour cela, il est possible de créer un lien covalent entre le RFP et la matrice à ignifuger. De la sorte, la migration et le relargage du RFP dans l'atmosphère devient impossible. De plus, la plastification liée à l'incorporation d'un additif peut aussi être limitée voire annulée et les propriétés mécaniques des matériaux ignifugés maintenues. Dans l'approche réactive, le RFP doit donc posséder une ou des fonctions réactives vis-à-vis du système au sein de sa structure. Premièrement, le RFP réactif peut simplement réagir avec le système sans participer à la formation du réseau thermodurcissable. Deuxièmement, le RFP réactif est un co-précurseur époxy ou bien un co-agent réticulant participant à la formation du réseau thermodurcissable, utilisé en substitution partielle ou totale du précurseur époxy ou de l'agent réticulant. Ces différentes possibilités seront décrites dans les parties suivantes.

## II.1. Précurseurs phosphorés de fonctionnalité inférieure à 2

Les composés possédant les liaisons P-H ou P-OH ont la capacité de réagir avec les fonctions époxy[49] (Schéma 5) du précurseur époxy qui formera la matrice par réaction avec un agent de réticulation. Parmi les RFP commerciaux, seuls l'hydrogénophosphinate DOPO (9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphenanthrène 10-oxide) développé par Saito[27] et l' hydrogénophosphinate de diphényle $Ph_2PO$ (Figure 16) possèdent la liaison P-H permettant le greffage covalent à la

matrice. Cette réactivité permet aussi le greffage sur différents groupements tels qu'une double liaison C=C, C=O. D'autres composés possédant une liaison P-H réactive ont été étudiés (Figure 16).

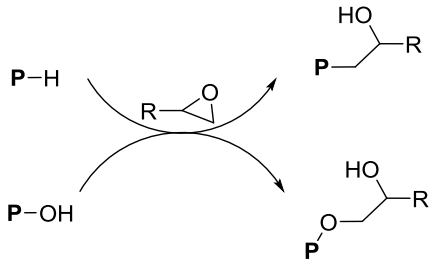



**Schéma 5 : Greffage d'un composé phosphoré porteur d'une liaison P-H sur une fonction époxy**

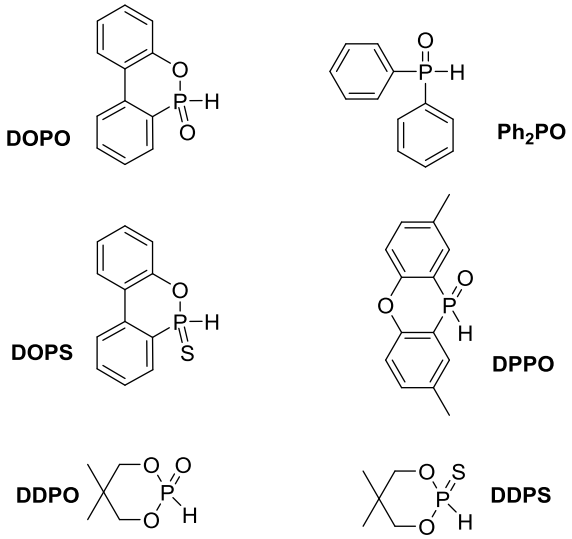



**Figure 16: Structures des précurseurs phosphorés porteurs d'une liaison P-H réactive[50]**

Parmi ces six RFP, Döring et al.[50] ont montré que le classement V0 au test UL94 est atteint avec 1 $_w$% de phosphore apporté par le DOPS, 1,5 $_w$% de phosphore apporté par les DOPO, DPPO et $Ph_2PO$ et 3,0 $_w$% de phosphore apporté par les DDPO et DDPS. Les plus faibles propriétés ignifugeantes des DDPO et DDPS s'expliquent par leur structure aliphatique, tandis que tous les autres sont aromatiques et donc plus actifs en phase condensée. Les auteurs expliquent les meilleures performances de DOPS par une éventuelle synergie entre les atomes de phosphore et de soufre, contrairement aux résultats obtenus par Ciesielsky et al.[24] avec les RFP additifs soufrés. De façon générale, tous ces RFP réduisent fortement la Tg des matériaux ignifugés. En effet, la mono fonctionnalité P-H de ces RFP entraine une diminution de la fonctionnalité du précurseur époxy[51] disponible pour la formation du réseau thermodurcissable. Le RFP s'intègre donc au réseau mais termine la chaîne en croissance précocement, réduisant

ainsi le taux de réticulation du matériau fini et ses propriétés mécaniques. Différents travaux[52] ont montré ce phénomène dont celui de Hamcius et al.[49] sur une résine époxy DGEBA fonctionnalisée par le DOPO.

Comme mentionné précédemment, les hydroxyphosphates possèdent également une réactivité vis-à-vis des fonctions époxy leur permettant de fonctionnaliser une résine époxy. Derouet et al.[53] ont étudié la fonctionnalisation d'une résine époxy par différents hydroxyphosphate de diaryle/alkyle (Schéma 6).

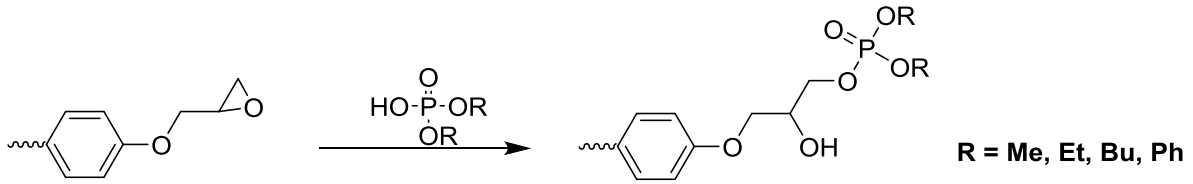



**Schéma 6 : Fonctionnalisation d'une résine époxy par un dialkyle/aryle phosphate réalisée par Derouet et al.[53]**

Les propriétés thermiques des matériaux préparés par cette approche réactive sont comparées à celles de leurs homologues obtenus par la voie additive en formulant les trialkyle/aryle phosphate correspondants par voie additive. Les résultats de l'étude montrent une nette diminution des températures de transition vitreuse (Tg) due à la fonctionnalité époxy réduite par le greffage de P-OH, qui entraîne des taux de réticulation plus faibles. Seule la fonctionnalisation par le diphényle phosphate permet de conserver une Tg équivalente à celle de la résine pure, en raison de l'aromaticité apportée par les groupements phényle, qui rigidifient le système, compensant ainsi la perte de réticulation. Les équivalents additifs réduisent également la Tg des systèmes de façon équivalente par effet de plastification. En revanche, par voie additive l'aromaticité apportée par le triphényle phosphate ne permet pas de compenser la plastification. Concernant les propriétés thermiques, il apparaît que la création d'un lien covalent entre le groupement phosphoré et la matrice permet une meilleure ignifugation que l'approche additive. De façon générale, les meilleurs résultats sont obtenus avec la résine fonctionnalisée par le diphényle hydroxyphosphate. Une fois encore, l'aromaticité apportée par les groupements phényl modifie les propriétés des matériaux, ici, son aptitude à charbonner.

Dans la même stratégie de fonctionnalisation du précurseur époxy par un précurseur porteur de groupement hydroxy, Gao et al.[54] ont réalisé la fonctionnalisation d'un prépolymère de DGEBA par un phosphate porteur d'un groupement phénolique (Schéma 7) pour former des oligomères avec des taux de phosphore variables.

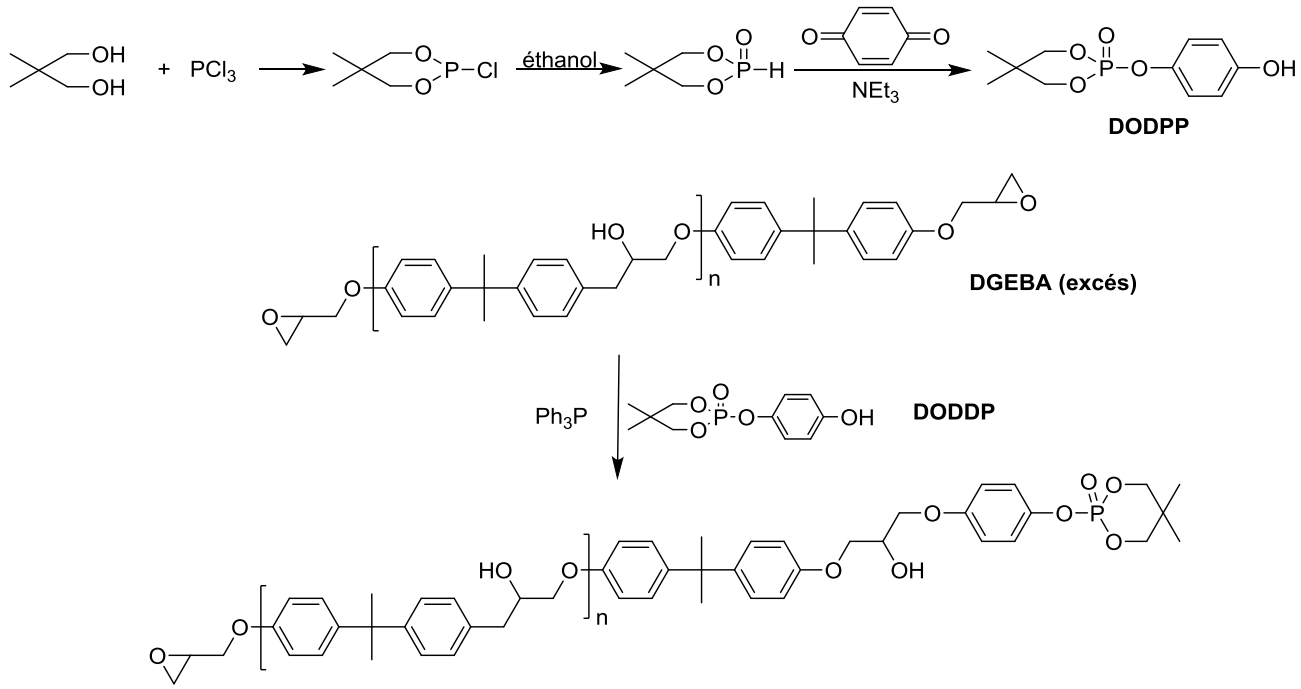



**Schéma 7 : Synthèse du RF réactif DODPP et fonctionnalisation d'un prépolymère DGEBA étudié par Gao et al.[54]**

Les analyses DSC réalisées sur les matériaux préparés à partir de différents oligomères phosphorés réticulés par une diamine montrent des Tg décroissantes avec l'augmentation du taux de phosphore en raison de la diminution du taux de réticulation du matériau. En effet la fonctionnalisation étant effectuée via une réaction époxy/alcool, la fonctionnalité du précurseur époxy est donc réduite. La Tg du matériau est réduite de 25 °C avec 2,5 $_w$% de phosphore. Cet effet s'accompagne d'une réduction de la stabilité thermique d'environ 65°C, attribuée à la décomposition précoce des liaisons O=P-O de plus faible énergie que les liaisons –C-C- ainsi qu'au taux de réticulation réduit du matériau[55]. Les résultats montrent aussi une action prononcée des cyclophosphates en phase condensée par l'augmentation du taux de char en fonction du taux de phosphore greffé, de 11,2 $_w$% à 21,4 $_w$% pour le matériau contenant 2,5 $_w$% de phosphore. Ce même matériau est classé V0 au test UL-94 et présente un indice limite d'oxygène élevé de 10 points, démontrant une action ignifugeante globale. Les essais au cône calorimètre (Figure 17) traduisent la perte de stabilité thermique par un TTI (time to ignition) significativement réduit. Ces conditions « feu » réelles amènent une augmentation du taux de résidu largement supérieure à celle observée par ATG de 7 $_w$% à 46 $_w$% de char, mettant ainsi en évidence l'effet barrière du

résidu formé qui conduit à une dégradation partielle du matériau, d'où le taux de char très élevé. Il permet aussi de ralentir le dégagement de combustible et diminue donc le pHRR.

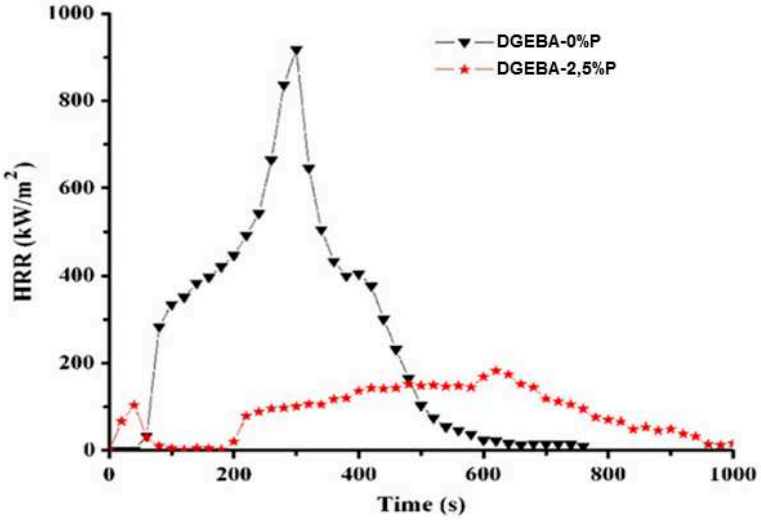



**Figure 17 : Comparaison des HRR sur les matériaux DGEBA/LWPA et DGEBA-EP$_3$/LWPA**

Récemment, Yang et al.[56] ont utilisé une autre stratégie pour compenser les effets négatifs de l'incorporation du DOPO dans une résine DGEBA réticulée par le DDS. En effet, grâce à leur taux de réticulation élevé, les maléimides permettent de compenser un défaut de réticulation. Nous notons également que les maeimides ont de bonnes stabilités thermiques, ce qui est adapté à l'application. Un composé bismaléimide, est donc incorporé à la formulation du polymère thermodurcissable époxy ignifugé.

Cette approche permet au matériau ignifugé de conserver une Tg très élevée, et même supérieure au matériau vierge. On constate dans cette étude que le DOPO agit en phase condensée et permet d'augmenter fortement le taux de char alors qu'il s'agit d'une phosphinate dont les dérivés additifs ont essentiellement une action en phase gazeuse. Ce résultat peut être du à l'approche réactive qui favorise l'action en phase condensée. Cependant, cette approche, bien que performante s'apparente à un mélange de deux réseaux interpénétrés dont un n'est pas un réseau thermodurcissable époxy, et ne constitue pas réellement une solution pour le développement de matériaux époxy ignifugés.

Une autre stratégie consiste à faire pré-réagir le DOPO sur un autre composé difonctionnel possédant un site de greffage de façon à s'affranchir de la monofonctionnalité du DOPO et former un composé phosphoré réactif difonctionnel utilisé comme co-précurseur époxy

ou agent de réticulation du système époxy-amine. Cette stratégie sera développée dans les parties suivantes.

## II.2. Précurseurs phosphorés de fonctionnalité supérieure à 2

### II.2.1 Précurseurs époxy phosphorés

De nombreux travaux ont étudié l'ignifugation de matrice époxy par l'introduction d'une phosphinate réactive : le DOPO. Afin de limiter l'impact négatif de l'ignifugation sur la réticulation du matériau fini lié à la diminution de la fonctionnalité époxy du système. Une stratégie consiste à faire pré-réagir le précurseur phosphoré monofonctionnel avec une résine de haute fonctionnalité époxy, de façon à « diluer » la perte de fonctionnalité du précurseur époxy. Schaefer et al.[57] rapportent l'utilisation d'une résine phénol novolac époxy fonctionnalisé avec le DOPO et deux de ses dérivés. (Schéma 8).

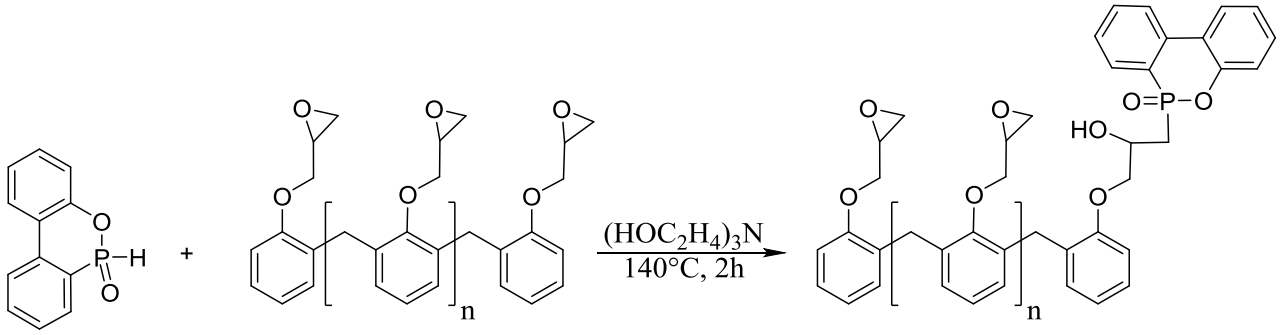



**Schéma 8 : Greffage du DOPO sur une fonction époxy d'une résine phénol novolac époxy[57]**

Les auteurs rapportent des propriétés ignifugeantes à travers un LOI significativement accru et un classement V0 atteint avec environ 0,8 $_w$% de phosphore. Cependant, les résines ignifugées possèdent toujours des Tg légèrement réduites par rapport à la résine non ignifugée. La haute fonctionnalité de ces résines époxy ne permet pas de s'affranchir totalement de l'effet de la perte de fonctionnalité, entraînant un taux de réticulation plus faible et une Tg réduite.

Classiquement, il peut être modifié en DOPO-HQ par réaction sur la benzoquinone[58] (Schéma 9).

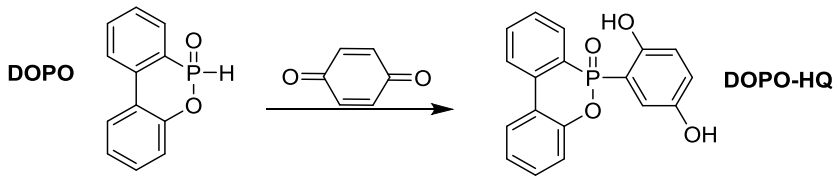



**Schéma 9 : Synthèse du DOPO-HQ**

Le DOPO-HQ est un diol pouvant directement réagir avec un précurseur époxy comme décrit dans la partie suivante ou bien être utilisé comme matière première pour la synthèse de précurseurs époxy phosphoré moléculaire ou oligomère. L'approche la plus simple consiste, comme l'on montré Wang et al.[59], à réaliser la glycidylation du DOPO-HQ par l'épichlorohydrine pour obtenir un RFP réactif difonctionnel (Schéma 10).

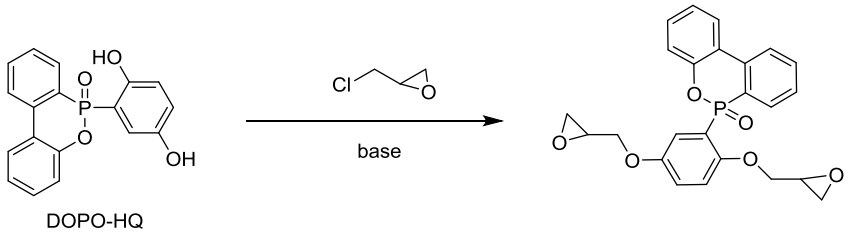



**Schéma 10 : Synthèse d'un précurseur DOPO-HQ diépoxydé étudié par Wang et al.[59]**

Ce système DOPO diépoxydé a permis l'élaboration de différents matériaux thermodurcissables par réaction avec différents agents réticulants : le 4,49-Diaminodiphenylsulfone (DDS), le dicyandiamide (DICY) et une résine novolac phénol-formaldéhyde (Ph Nov).

Les auteurs ont évalué les propriétés thermiques des différents matériaux réalisés par ATG. Les propriétés apportées par le DOPO-époxy sont comparées à celles apportées par la résine époxy la plus utilisée dans le monde et qui représente 90% du marché des précurseurs époxy, la Diglycidylether Bis-phénol A (DGEBA).

En comparaison avec la résine DGEBA[60] de référence, les auteurs observent tout d'abord une augmentation significative des températures de transition vitreuse pour les matériaux formulés avec le DOPO-époxy. Les propriétés mécaniques, à savoir les modules et la température de transition mécanique, suivent également la même tendance. Ces différences s'expliquent par la structure aromatique du DOPO qui confère aux matériaux plus de rigidité. En effet, le DOPO-

époxy possède un cycle aromatique de plus que la DGEBA. Les températures de dégradation sont plus basses dans le cas des matériaux phosphorés ; leur décomposition est initiée par la décomposition des groupements phosphorés entre 340 et 376°C[61] pour former un résidu riche en phosphore qui protège le matériau. Les taux de char stables à 700°C sont également significativement augmentés par l'apport de phosphore. Cette étude montre l'aptitude des phosphinates réactives à améliorer la réaction au feu d'une résine époxy. Le mécanisme de décomposition est altéré pour conduire à la formation d'une quantité importante de résidu stable à haute température, y compris sous atmosphère oxydante.

Le DOPO-HQ peut également être utilisé comme phénol difonctionnel pour la préparation de prépolymère époxy. Wang et al.[58] ont réalisé l'oligomérisation de la DGEBA avec le DOPO-HQ pour obtenir l'oligo-précurseur époxy phosphoré (Schéma 11).

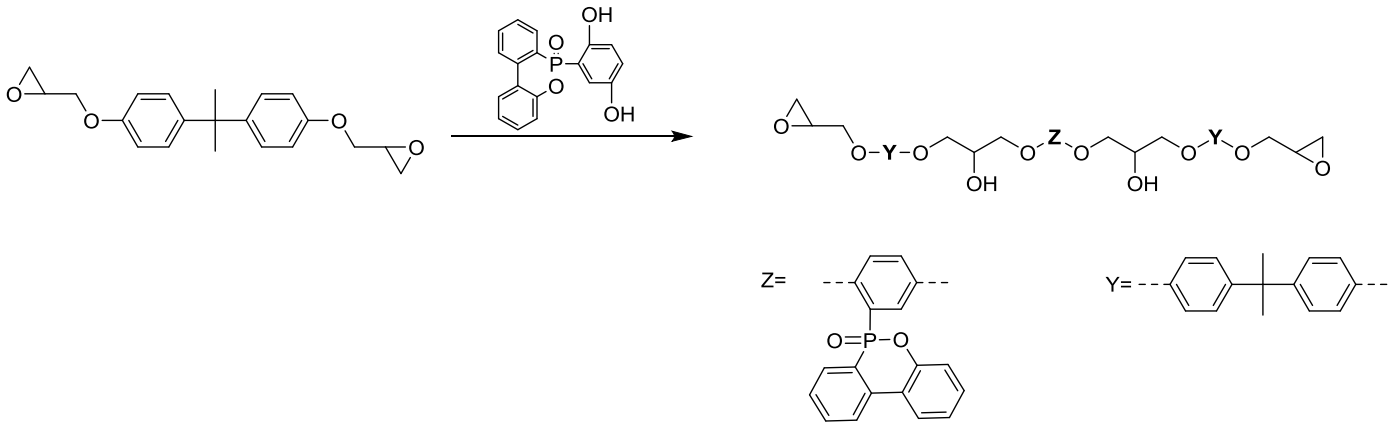
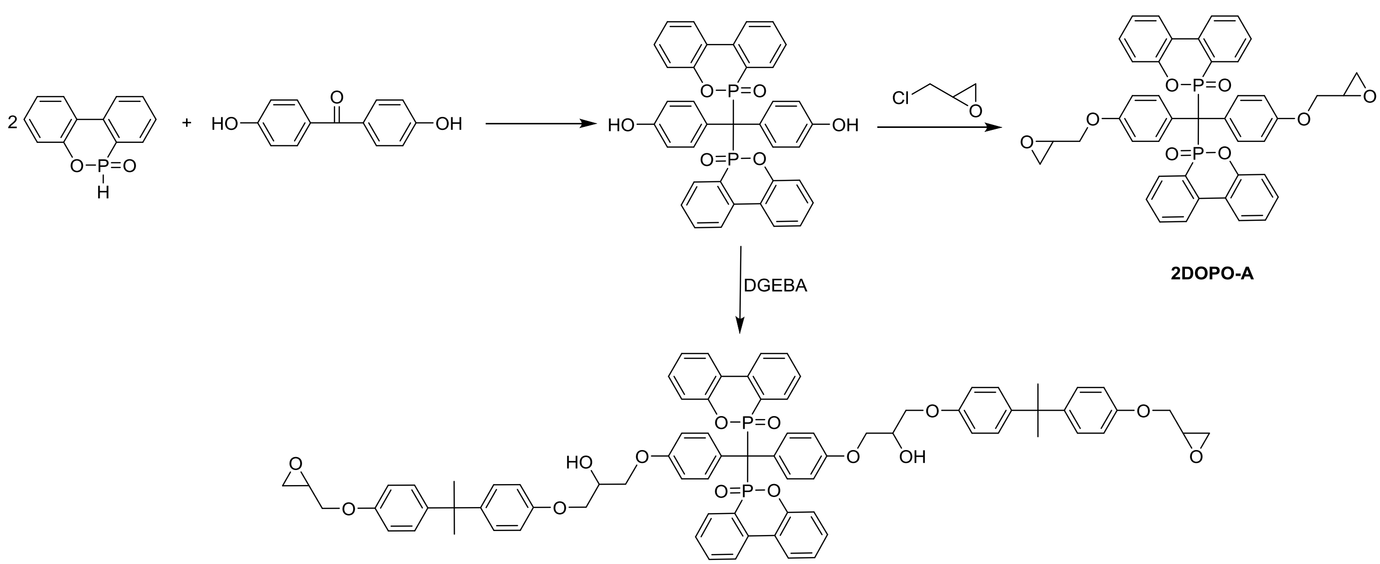



**Schéma 11 : Structure de l'oligomère DOPO-Cyan-O étudié par Wang et al.[58]**

Une fois formulé et réticulé dans une matrice époxy DGEBA, les auteurs ont montré une diminution de l'inflammabilité des matériaux ignifugés par cet oligomère, caractérisée par un LOI de 31 avec 2.1%$_w$ de phosphore contre 21 pour la résine DGEBA non phosphorée. La réduction de la stabilité thermique généralement obtenue avec l'utilisation des RFP n'est pas observée. En effet, les stabilités thermiques des matériaux ignifugés sont équivalentes à celles de la résine non phosphorée, bien que leurs densités de réticulation soient plus faibles du fait de l'utilisation d'un oligomère. On peut attribuer ce phénomène à l'aromaticité apportée par le DOPO-HQ, ainsi qu'à sa fonction O=P-O cyclique. En effet, il a été montré[62] que les polymères fortement aromatiques sont thermiquement très stables et que les groupes O=P-O cycliques sont plus rigides et plus stables thermiquement que l'équivalent linéaire. Le charbonnement est

favorisé dans les matériaux phosphorés. En effet, ils produisent plus de résidus que la référence démontrant ainsi l'action du phosphore en phase condensée. Encore un fois on note une action en phase condensée avec un composé phosphinate greffé à la matrice.

La liaison P-H réactive du DOPO lui permet aussi de se greffer sur les insaturations C=O comme l'on montré Liu et al.[51] (Schéma 12) pour synthétiser les deux précurseurs époxy phosphorés possédant différents taux de phosphore. La premier intermédiaire réactionnel est obtenu par addition nucléophile (Pudovik) du DOPO sur le groupement carbonyle la benzophenone dihydroxylée suivie d'une réaction de déshydratation. Le diol ainsi obtenu est époxydé par l'épichlorhydrine ou bien réagit avec la DGEBA pour conduire aux précurseurs époxy difonctionnels 2DOPO-A et 2DOPO-B respectivement.




2DOPO-B

**Schéma 12: Synthèse des composés diphosphinate diépoxy A et B par Liu et al.[51]**

Les Tg obtenues avec le composé 2DOPO-A réticulé sont systématiquement plus élevées que celles obtenues avec le composé 2DOPO-B réticulé, en raison de la plus faible longueur de chaîne entre deux fonctions époxy qui augmente la densité de réticulation du matériau. Les composés A et B conduisent à des stabilités thermiques équivalentes bien que A possède un taux de phosphore presque deux fois plus élevé. Nous notons une très nette différence sur les taux de char obtenus : 2DOPO-A donne des taux bien supérieurs à 2DOPO-B, démontrant ainsi que

l'aptitude du matériau à charbonner est dépendante du taux de phosphore. Il en est de même pour le LOI.

L'influence de la densité de réticulation a également été démontrée en faisant varier la fonctionnalité époxy du précurseur époxy phosphoré. Liu et al.[63] ont étudié l'ignifugation d'une résine époxy par des précurseurs époxy phosphate di et tri-époxy (Figure 18).

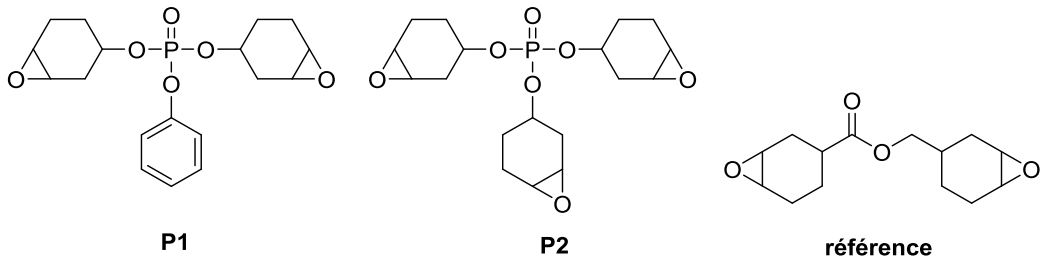



**Figure 18: Structures des précurseurs époxy (phosphorés) P1, P2 et de la référence étudiés par Liu et al.[63]**

Des analyses DSC réalisées sur les matériaux montrent une Tg de 124 °Cpour le matériau à partir de P2 réticulé (mat-P2) bien supérieure à celle du matériau réticulé à partir de P1 (mat-P1) (82°C) en raison de la fonctionnalité époxy supérieure du précurseur époxy qui entraîne un taux de réticulation plus élevé. Les résultats des ATG permettent de vérifier que la densité de réticulation et la stabilité thermique évoluent de la même manière. En effet, le matériau mat-P1 se décompose à une température plus basse que mat-P2 d'environ 20°C. Les taux de char stables à 800°C sont supérieurs à celui de la résine de référence réticulée et comparables à taux de phosphore équivalents. Cette étude montre l'action en phase condensée des phosphates et souligne l'influence de la densité de réticulation sur la stabilité thermique d'un matériau qui est à mettre en parallèle avec la fonctionnalité du précurseur époxy.

L'influence du degré d'oxydation des atomes de phosphore présents au sein de la structure du RFP a également été étudiée à travers la synthèse de RFP précurseurs époxy par l'équipe de Hergenrother et al.[64] à partir du glycidol greffé sur différents précurseurs phosphorés dichlorés (Schéma 13).

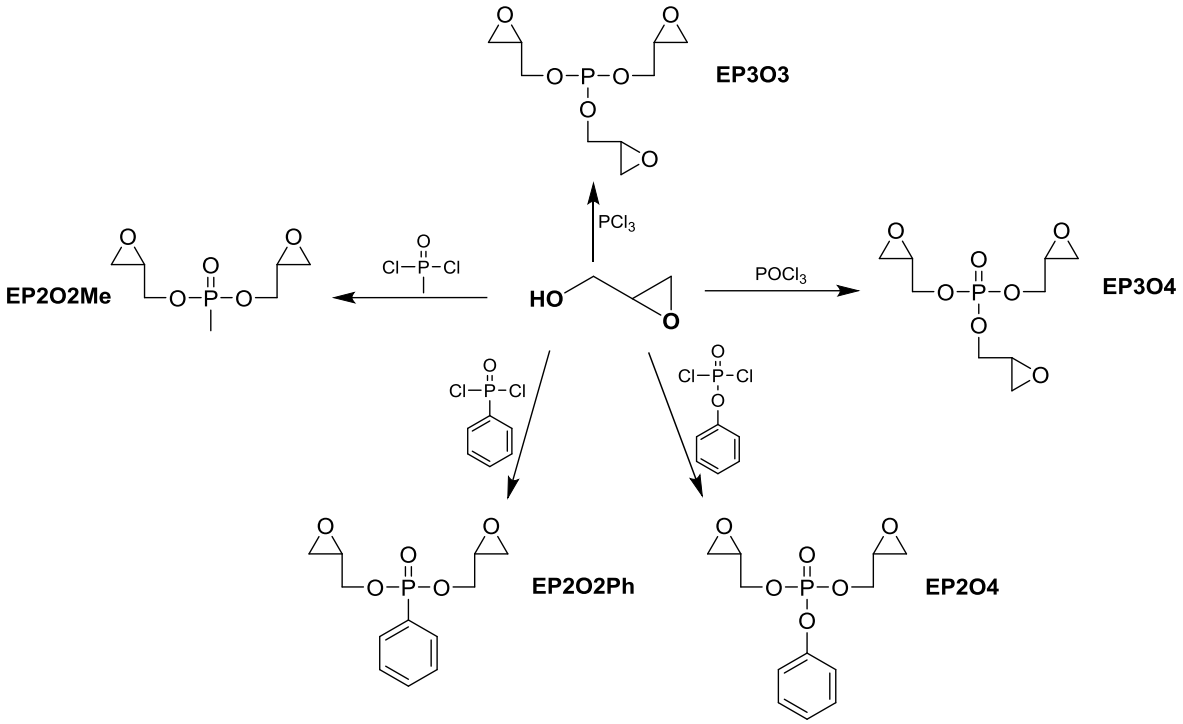



**Schéma 13: Synthèses des différents précurseurs époxy phosphorés réalisées par Hergenrother et al.[64]**

Les résultats obtenus ne montrent d'action en phase gazeuse par inhibition de flamme pour ces différents composés. En revanche, ces cinq RFP présentent une action prononcée en phase condensée en augmentant significativement le taux de char. Les auteurs ont montré que cette action est plus importante pour les phosphates qui conduisent avec 3 $_w$% de phosphore à environ 45 $_w$% de char, tandis que les phosphonates en produisent environ 35 $_w$%. Par comparaison entre les deux phosphonates EP2O2Ph et EP2O2Me, on constate que l'aromaticité du RFP EP2O2Ph favorise la formation de char. En effet, avec 3 $_w$% de phosphore, EP2O2Ph formulé conduit à environ 40 $_w$% de char, tandis que EP2O2Me conduit à 35 $_w$% de char. Il semble également qu'un RFP présente un taux de phosphore de saturation ; un taux de phosphore maximal autour de 3 $_w$%, au delà duquel le taux de char reste constant.

Une autre étude menée par Liu et al.[65] démontre qu'il est également possible d'utiliser la liaison P-H réactive des hydrogénophosphonates pour réaliser un RFP réactif. La synthèse est illustrée par le schéma 14. La première étape consiste en la réaction entre une amine secondaire et une fonction aldéhyde pour former l'imine correspondante. La fonctionnalisation de la fonction imine a lieu dans une seconde étape et permet de greffer un groupement phosphonate en position alpha de l'atome d'azote pour obtenir le composé EP2. La dernière étape de glycidylation

introduit la réactivité au sein de la structure du RFP EP2. Le précurseur époxy EP-2 est oligomérisé par réaction avec l'imine porteuse de groupements hydroxy de la première étape pour former le composé EP-3.

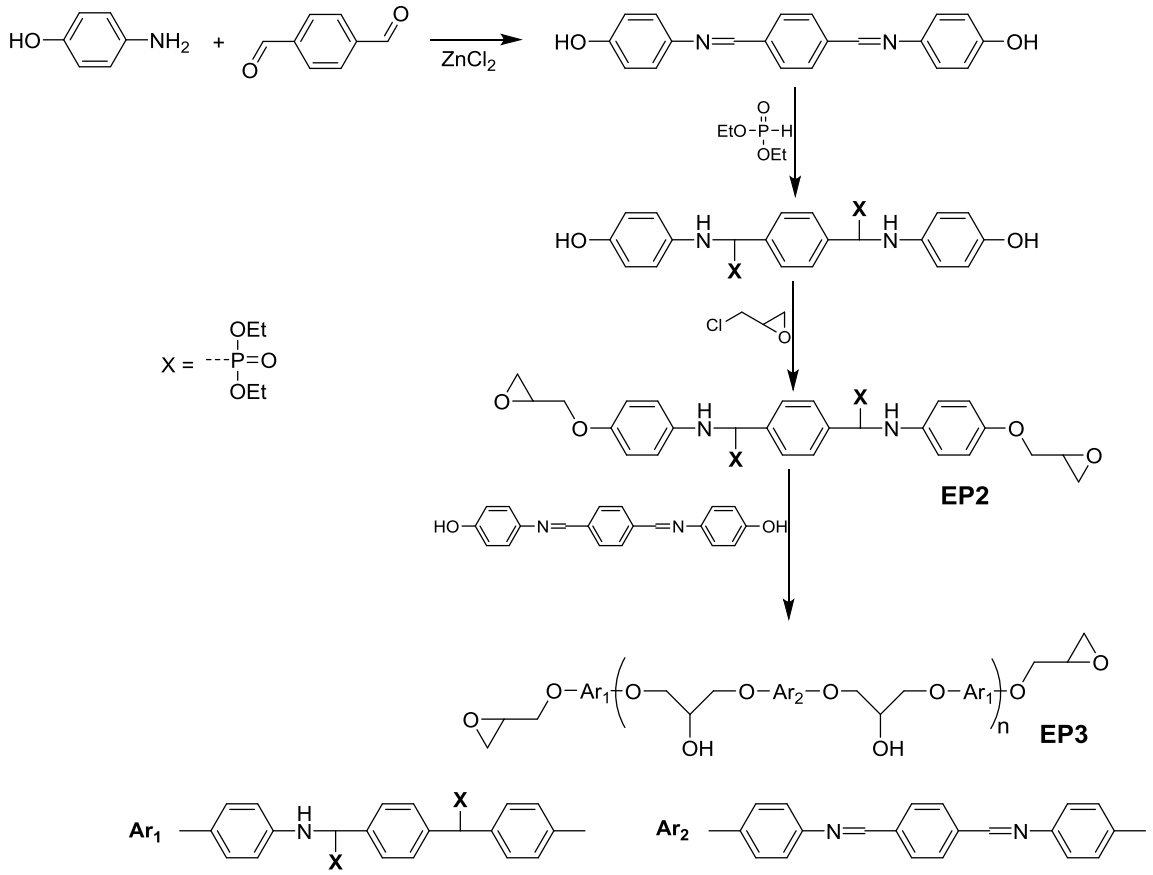



**Schéma 14 : Structure de l'oligomère EP3 synthétisé par Liu et al.[65]**

Les composés EP2 et EP3 sont formulés en combinaison avec la DGEBA pour former les matériaux. L'étude des propriétés thermiques de ces matériaux montre, pour des taux de phosphore équivalents, des stabilités thermiques supérieures et de plus hautes Tg avec l'utilisation du composé EP-3. Les composés formulés avec EP-3 produisent également plus de résidus à haute température et ont des LOI plus élevés. Enfin, le grade V0 est atteint au test UL-94 avec un taux de phosphore moins important. Les auteurs expliquent ces résultats par la présence du groupement imine rigide au sein de la structure du RFP EP-3. Le groupement imine étant très polaire, les liaisons hydrogène inter-chaines qui participent à la tenue thermique du matériau sont favorisées. Malgré l'espacement entre les nœuds de réticulation du à l'oligomérisation du RFP EP2, le RFP EP3 conduit, grâce à son aromaticité plus importante et la

présence de fonctions susceptibles de créer des liaisons hydrogène interchaînes, à de plus hautes Tg et stabilités thermiques.

Comme pour la voie additive, l'apport d'azote au sein de la structure du RF phosphoré a été étudié dans l'approche réactive, par exemple à travers la synthèse de phosphine azoté par Schäferet al.[66]. Mais la majorité des études étudient différents phosphazènes fonctionnalisés époxy qui ont récemment été développés. Liu et al.[67] ont réalisé la synthèse en six étapes d'un polyphosphazène linéaire possédant une fonctionnalité époxy (Figure 19).

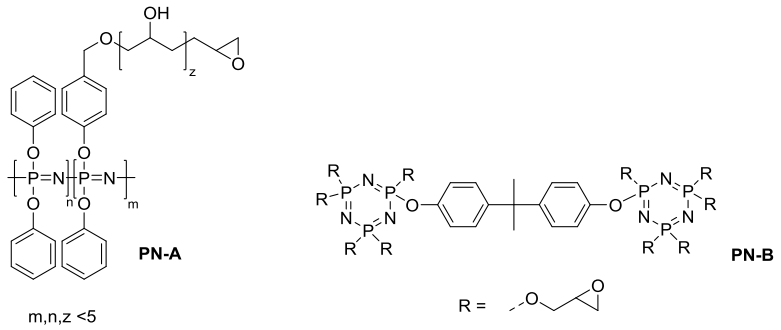



**Figure 19: Structures des phosphazènes époxydés linéaire (PN-A) et cyclique (PN-B) étudiés par Liu et al.[67, 68]**

Les auteurs montrent par ATG que l'ignifugation d'une résine époxy DGEBA par le composé PN-A conduit, avec 3,5 $_{w}$% de phosphore, à une stabilité thermique réduite de 80 °C, un taux de char augmenté de 3 à 30 $_{w}$%, une augmentation de l'indice limite d'oxygène de 10 $_{vol}$% d'oxygène et permet au matériau d'être classé V0 au test UL-94. Cependant, il existe des voies de synthèse plus simples pour accéder à des phosphazène époxydés. En effet, Liu et al.[68] ont également réalisé la synthèse d'un cyclotriphosphazène porteur de fonctions époxy (Figure X) en deux étapes seulement, par deux réactions successives de Williamson : la première entre le bisphénol A et un excès d'hexachlorocyclotriphosphazène suivie de la seconde réaction par addition du glycidol pour aboutir au composé PN-B.

Comme précédemment, l'incorporation du phosphazène réactif PN-B conduit à une action en phase condensée qui fait passer le taux de char de 4 à 32 $_{w}$% avec 20 $_{w}$% de PN-B, soit 3 $_{w}$% de phosphore, tandis que le LOI est augmenté d'environ 10 $_{vol}$% $O_2$, et le matériau classé V0 au test UL 94, soit des résultats comparables à ceux obtenus avec le phosphazène linéaire PN-A. En revanche, ce type de composé permet de moins impacter la stabilité thermique que le phosphazène linéaire réactif présenté dans le paragraphe précédent. En effet, formulé dans la

même matrice DGEBA-DDM, la forme cyclique ne réduit la stabilité thermique que de 50 °C. Ce résultat peut être du au plus haut taux de réticulation apporté par le composé PN-B. En effet, ce composé possède une fonctionnalité époxy élevée et permet d'augmenter significativement la Tg des matériaux dans lesquels il est formulé. Nous admettons que la plus faible concentration en liaisons faibles P-O peut également être responsable de la plus faible stabilité thermique.

Les cyclotriphosphazènes ont aussi été étudiés sous une autre forme. En effet, Gu et al.[69] ont réalisé la synthèse de nanotubes fonctionnalisés époxy à base de cyclotriphosphazène (Figure 20).

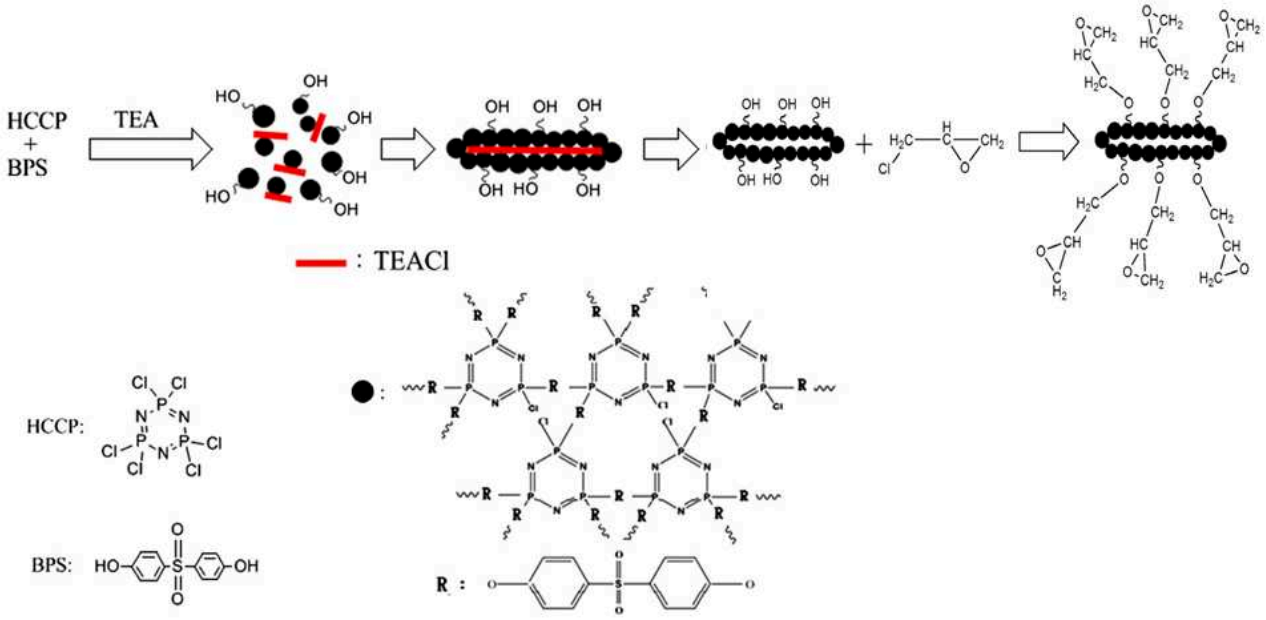



**Figure 20 : Synthèse de nanotubes fonctionnalisés époxy à base de cyclotriphosphazène par Gu et al.[69]**

Ces nanotubes formulés en matrice époxy en tant que co-précurseur époxy augmentent les propriétés mécaniques de ces matrices ainsi que le taux de résidus à haute température, d'environ 10 à plus de 20 $_w$% avec 0,1 $_w$% de nanotubes. Cependant cette approche pose un souci d'hétérogénéité du système (solide+liquide) qui ne facilite pas la réticulation du RFP.

### II.2.2. RFP réactifs : agents de réticulation

En vue d'intégrer le phosphore par un lien covalent à une matrice époxy, il est également possible de réaliser des agents de réticulation phosphorés. Les cycles oxiranes sont réactifs vis-à-

vis de différentes fonctions telles que les amines, les acides carboxyliques, les anhydrides, les alcools ou encore les thiols[16]. Les résines époxy étant majoritairement réticulées avec des diamines, la majorité des travaux concerne la préparation d'agents de réticulation à base de diamines phosphorées ou d'alcool phosphorés.

### II.2.2.1 Diamines phosphorées

A notre connaissance, les premiers travaux visant la préparation d'une diamine phosphorée remontent aux années 1980. Liu et al.[70] rapportent la synthèse de deux diamines aromatiques phosphorées, une phosphine PA-II et un phosphonate PA-I (Figure 21). Ces deux composés sont formulés comme agents de réticulation dans différentes résines époxy.

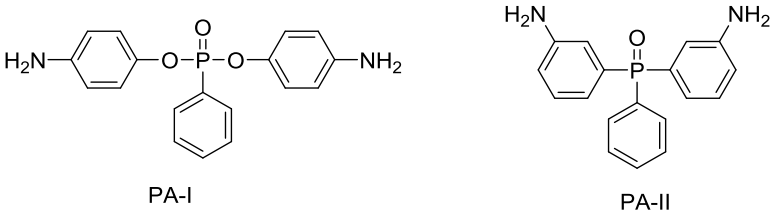



**Figure 21 : Structures de deux diamines aromatiques phosphorées étudiées par Liu et al.[70]**

| Matériaux | Taux de phosphore ($_w$%) | $T_{1\%}$ (°C) | Taux de char ($_w$%) | LOI |
|---|---|---|---|---|
| **référence** | 0 | 360 | 18 | 24 |
| **Référence +PA-I** | 4,2 | 285 | 37 | 34 |
| **Référence +PA-II** | 5,1 | 320 | 37 | 35 |

**Tableau 4 : Résultats des LOI et ATG réalisés sur les matériaux réticulés par PA-I et PA-II [70]**

Les résultats donnés dans le tableau 6 montrent des taux de char bien supérieurs à celui de la référence, ce qui démontre l'action en phase condensée de ces composés sans distinction entre phosphine et phosphonate. En revanche, le groupement phosphine semble apporter plus de stabilité thermique aux systèmes ignifugés que le groupement phosphonate. On note aussi une augmentation du LOI illustrant les propriétés ignifugeantes globales équivalentes de ces deux RF. En dehors de la stabilité thermique, cette étude ne permet pas de mettre en évidence l'influence du degré d'oxydation des atomes de phosphore présents sur la structure du RF réactif.

Plus récemment, une étude menée par Braun et al.[12] s'est intéressée à l'influence de l'état d'oxydation du phosphore pour quatre diamines aromatiques du type phosphine (APO), phosphinate (APO2), phosphonate (APO3) et phosphate (APO4) (Figure 22).

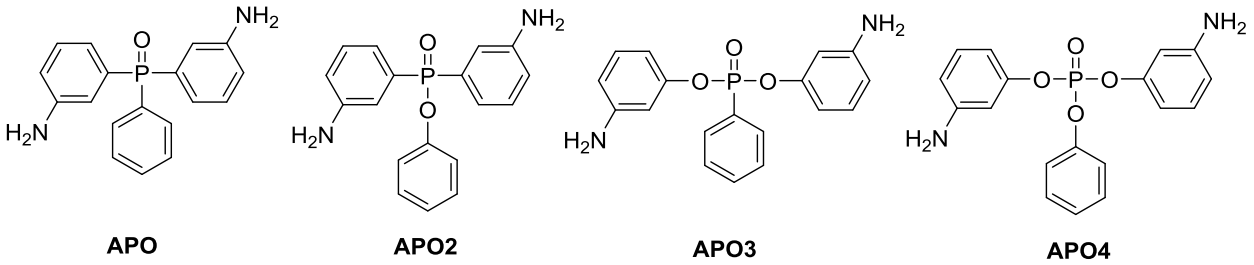



**Figure 22 : Structures des diamines phosphorées utilisées par Braun et al.[12]**

La caractérisation des matériaux a permis de mettre en évidence un dégagement de composés phosphorés en phase gazeuse pour tous les matériaux, cet effet étant plus prononcé avec les faibles états d'oxydation du phosphore, tels que la phosphine APO et la phosphinate $APO_2$. Cependant la majorité du phosphore agit en phase condensée et permet d'obtenir, à taux de phosphore équivalent, des taux de char croissants avec l'état d'oxydation du phosphore. Cependant, les auteurs soulignent une faible compatibilité de ce type de systèmes avec la résine époxy utilisée, attribuée à la forte aromaticité des diamines RFP.

La même équipe rapporte la préparation d'une autre diamine préparée à partir du DOPO et possédant moins de cycles aromatiques par atome de phosphore. Schartel et al.[71] ont ainsi réalisé la synthèse de la diamine dérivée du DOPO (Schéma 15) en 3 étapes à partir du composé DOPO-R[72]. La première étape consiste en la transésterification du DOPO-R avec le 1,4-butane diol, suivie d'un réarrangement de Michaël Arbuzov catalysé par l'acide *p*-toluène sulfonique. La seconde étape consiste en la nitration du composé obtenue suivie d'une troisième étape de réduction des groupements nitreux pour aboutir à la diamine phosphorée 2(DOPO-R)-$NH_2$.

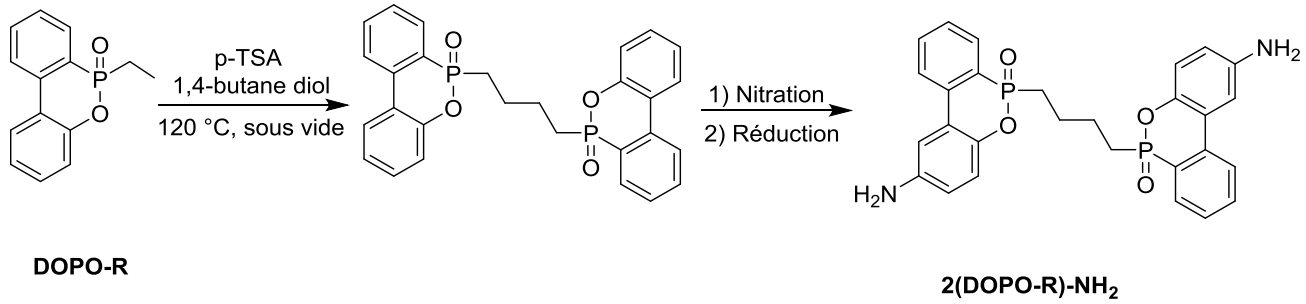



**Schéma 15 : Structures d'une diamine dérivée du DOPO (2) et de son analogue non-réactif (1) de l'étude de Schartel et al.[71]**

Les auteurs rapportent tout d'abord une solubilité importante de ce composé dans les résines époxy usuelles. Le plus haut taux de phosphore comparé aux diamines phosphorées précédentes permet en outre de plus faibles taux d'incorporation.

| Matériaux | Taux de phosphore ($_w$%) | Taux de char ($_w$%) |
|---|---|---|
| DGEBA-DDS | 0 | 16,0 |
| DGEBA-DDS-[DOPO-R] | 2 | 17,8 |
| DGEBA-DDS-[2(DOPO-R)-$NH_2$] | 2,5 | 35,2 |

**Tableau 5 : Taux de char obtenus par ATG sur le matériau vierge, ignifugé par 1 et 2**

On constate que le lien covalent entre le RF et la matrice permet à une phosphinate de degré d'oxydation faible du phosphore d'agir en phase condensée. En effet, les taux de char obtenus avec des taux de phosphore voisins avec le DOPO-R et le 2(DOPO-R)-$NH_2$ sont respectivement de 17,8 et 35,2 $_w$% pour des taux de phosphore équivalents (Tableau 5). Cette étude met ainsi en avant l'apport de l'approche réactive.

Récemment, des diamines porteuses de groupements phosphoramidates ont été développées par Jirasutsakul et al.[73] et utilisées comme agent de réticulation, conduisant à des matériaux époxy dont les indices limite d'oxygène peuvent dépasser 31%.

Bien que les phosphazènes soient intrinsèquement riches en azote, Liu et al.[74] ont préparé une polyamine secondaire à partir de cyclotriphosphazènes (Figure 23).

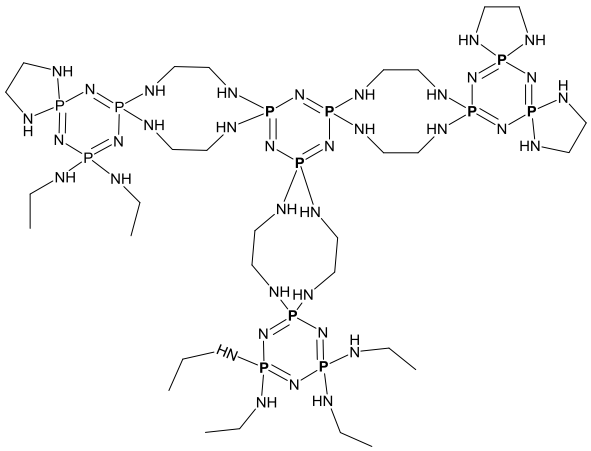


**Figure 23 : Structure de l'agent de réticulation tétra cyclotriphosphazène développé par Liu et al.[74]**

Les matériaux préparés à partir de ce composé présentent des stabilités thermiques supérieures à la résine DGEBA de référence. Le LOI augmente d'environ 10 points par l'incorporation de phosphore et le dégagement de gaz ininflammables lié au taux d'azote est à l'origine de l'autoextinguibilité des matériaux ignifugés.

### II.2.2.2. Agents de réticulation phosphorés porteurs d'autres fonctions réactives

Le DOPO a également été utilisé par Sun et al.[75] pour réaliser la synthèse des deux composés suivants réactifs via leurs fonctions amine secondaire et alcool (Figure 24).

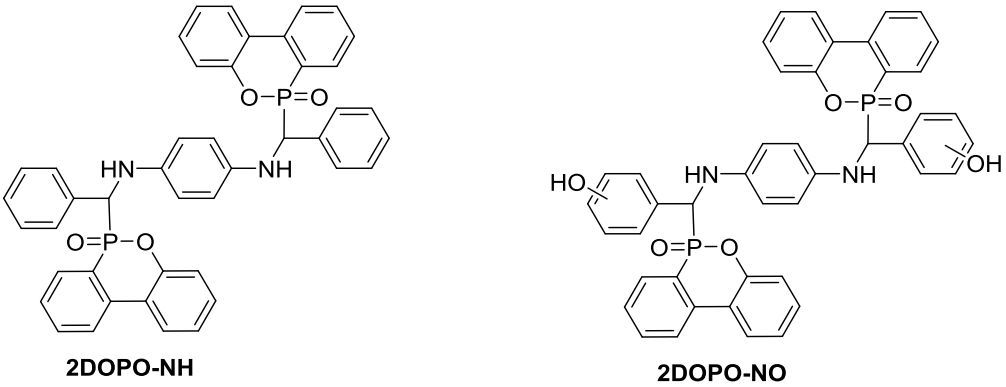



**Figure 24 : Structures des agents de réticulation phosphorés étudiés par Sun et al.[75]**

Les résultats montrent des propriétés ignifugeantes comme déjà observé précédemment avec les phosphinates, caractérisées par un LOI élevé de 10 points pour 3 $_w$% de phosphore. Ces deux composés 2DOPO-NH et 2DOPO-NO, bien que possédants théoriquement des fonctionnalités réactives différentes, impactent de façon équivalente la Tg des matériaux

ignifugés à taux de phosphore équivalent. Ce résultats peut montrer que les deux RFP possèdent en réalité des fonctionnalités équivalentes, et que les groupements hydroxy du 2DOPO-NO ne participent pas ou peu à la réticulation du matériau du à leur réactivité vis-à-vis des fonctions époxy à plus haute température que les amines[76]. L'introduction de différentes fonctions réticulantes au sein de la structure du RF ne semble donc pas favoriser la réticulation du matériau. Nous admettons que, lors de la montée en température, les fonctions amine réagissent en premier et figent le système, laissant trop peu de mobilité aux fonctions hydroxy pour leur permettre de réagir en totalité lorsque la température est assez élevée. Les taux de char augmentent comme observé avec les phosphinates réactives.

Cette approche a également été développé par Shieh et al.[77] à travers la synthèse de deux agents de réticulation porteurs de fonctions alcool uniquement ou bien alcool, amine primaire et secondaire (Figure 25). Les deux agents de réticulation préparés DOPO-Ph et DOPO-mel possèdent tous deux une fonctionnalité théorique de 6 et sont utilisés en substitution partielle ou totale de l'agent de réticulation phénol novolac de référence.

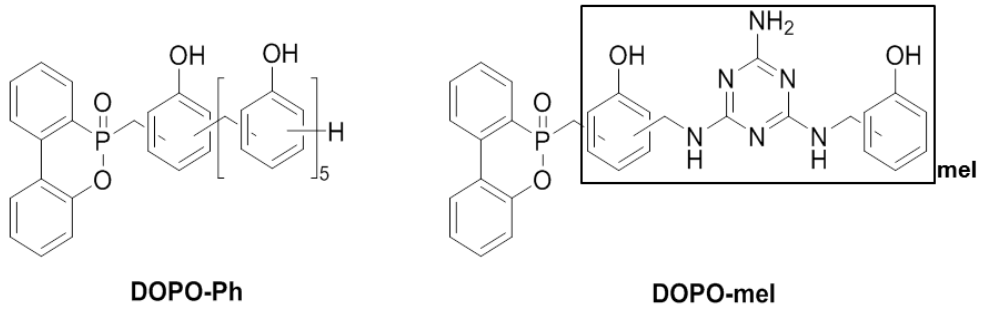



**Figure 25 : Structure des agents de réticulation phosphorés développés par Shieh et al.[77]**

Nous constatons que le composé DOPO-Ph impacte négativement la Tg des matériaux dans lesquels il est formulé, jusqu'à -15 °C dans le cas de la substitution totale du phénol novolac, ce qui reste un faible impact. En revanche, le composé DOPO-mel apporte l'effet inverse, augmentant la Tg des matériaux ignifugés, jusqu'à +10 °C dans le cas de la substitution totale du phénol novolac. Ce résultat peut s'expliquer par une réticulation plus efficace dans le cas de la présence de fonctions amine primaire au sein de la structure de l'agent de réticulation. Nous admettons que la création d'un nœud de réticulation supplémentaire par amine primaire peut également agir dans le sens d'une augmentation de la Tg. Ce résultat montre qu'il est possible de s'affranchir de l'impact négatif des RFP réactifs sur la Tg des matériaux en

augmentant la fonctionnalité du RFP. La stabilité thermique des matériaux est réduite par l'introduction d'un taux de phosphore quelconque par ces deux agents de réticulation. En revanche seul le DOPO-Ph permet d'augmenter le taux de char du matériau. Dans le cas du DOPO-mel, le taux d'azote élevé compense l'effet de charbonnement dû au phosphore. En effet lors de la dégradation thermique, la quasi-totalité de l'azote est émis en phase gazeuse sous forme de $NO_x$ et surtout d'ammoniac. Cependant, ce taux d'azote important permet au matériau ignifugé par le DOPO-mel d'être classé V0 à l'UL94 avec seulement 0,8 $_w$% de phosphore (soit 2,4 $_w$% d'azote). Tandis que, indépendamment, le DOPO-Ph doit apporter 1,45 $_w$% de phosphore et le composé mel 3,69 $_w$% d'azote pour atteindre le classement V0. Ces résultats montrent donc une synergie P/N conduisant aux meilleures propriétés ignifugeantes du DOPO-mel.

Xiong et al.[78] ont également développé deux agent de réticulation phosphoré porteurs de groupements hydroxy et amine secondaires à partir du DOPO, le P-Ph et le P-DDS-Ph (Figure 26).

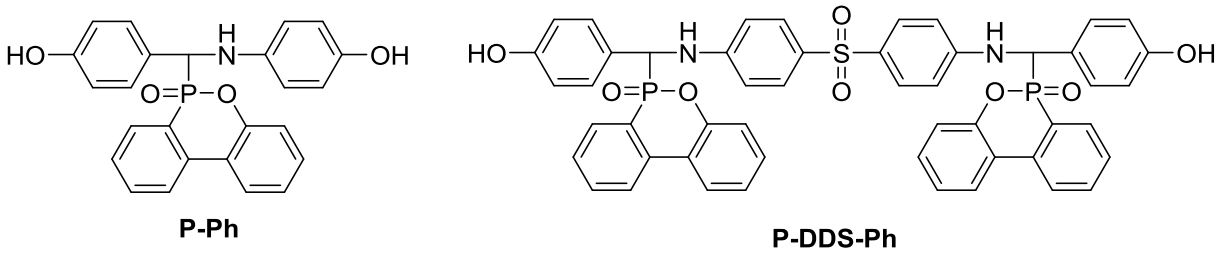



**Figure 26: Structures des P-Phet P-DDS-Ph développés par Xiong et al.[78]**

Les composés P-Ph et P-DDS-Ph sont utilisés comme co-agent de réticulation en substitution partielle ou totale d'un phénol novolac (PN). Ces RFP présentent des propriétés réticulantes exceptionnelles puisque 3,0 $_w$% de phosphore augmentent la Tg du matériau ignifugé de 143 °C à 164°C et 184 °C pour le P-Ph et le P-DDS-Ph respectivement. Cette différence s'explique par la plus haute fonctionnalité du P-DDS-Ph. L'augmentation des Tg est due à la rigidité du groupement DOPO et à la forte concentration en cycles aromatiques des deux RFP. Concernant les propriétés ignifugeantes, seul le P-DDS-Ph permet d'améliorer le comportement au feu des matériaux ignifugés par 3,0 w% de phosphore. En effet, dans le cas du P-DDS-Ph, le taux de char est augmenté de 25 à 29 $_w$%, et le LOI de 22 à 27, tandis que 3,0 $_w$% de phosphore apportés par le P-Ph ne changent pas ces grandeurs. Seule la stabilité thermique est négativement impactée, réduite de 300 à 253 °C par le P-DDS-Ph. Cependant, une substitution totale du PN

par le RFP P-DDS-Ph permet étonnamment de faire remonter la stabilité thermique jusqu'à 330°C.

Enfin, de la même façon que certaines résines époxy sont réticulées par des phénol novolac, des agents de réticulation phosphorés porteurs uniquement de fonctions alcool ont été utilisés pour l'ignifugation de résine époxy. C'est le cas du DOPO-HQ et du $DDPO_2$-HQ (Figure 27), utilisés notamment par Döring et al.[50].

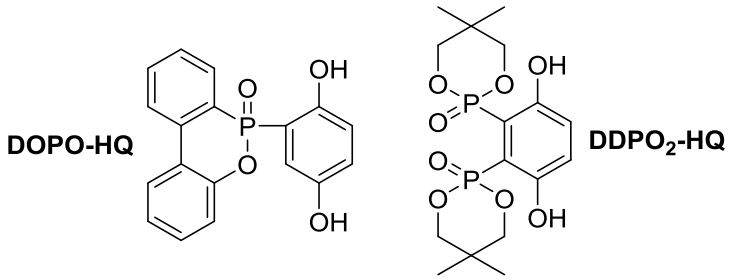



**Figure 27 : Structure des DOPO-HQ et $DDPO_2$-HQ testés par Döring et al.[50]**

Les auteurs rapportent en premier lieu que les Tg des matériaux ignifugés et classés V0 à l'UL94 par ses deux composés sont maintenues équivalentes à celle de la résine de référence. En comparant le DOPO-HQ à son équivalent additif le DOPO, on constate que le classement V0 est atteint avec un taux moindre de phosphore, tout en préservant une Tg au niveau de celle de la référence, démontrant ainsi l'interet de l'approche réactive.

Différents RFP porteurs de deux fonctions hydroxy ont également été synthétisés par réaction de Pudovik entre des composés porteurs de liaison P-H sur le téréphtaldéhyde. Seiblold et al.[79] réalisent ainsi les synthèses des composés $DOPO_2$-TDA, $DPPO_2$-TDA et $DEPP_2$-TDA (Schéma 16).

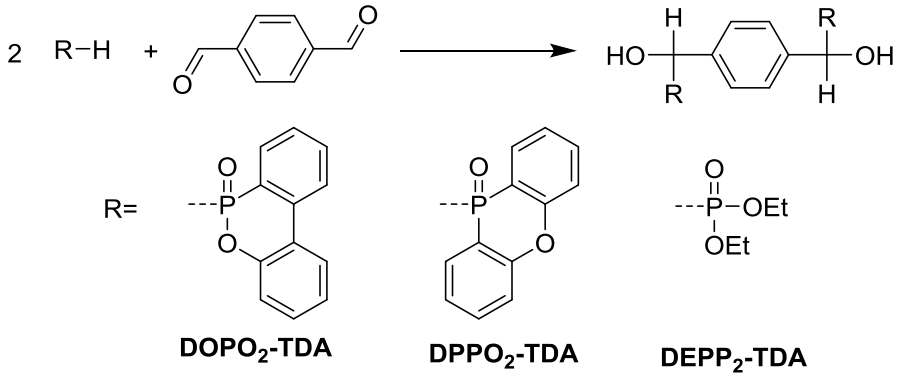



**Schéma 16 : Structure des RFP utilisés comme co-agent de réticulation par Seibold et al.[79]**

Les trois RFP, formulés comme co-agent de réticulation dans une formulation époxy novolac DEN-438/DDM, entrainent une diminution de la Tg du matériau, en raison d'une réticulation plus faible du réseau. Cet effet s'explique par le fait que ces RFP ($f_{OH} = 2$) possèdent une fonctionnalité réactive inférieure à celle de la diamine utilisée comme agent de réticulation ($f_{N\text{-}H} = 4$). On remarque que cet effet est moins ressenti dans le cas du $DOPO_2$-TDA. Cela peut être dû à la liaison Ph-Ph qui rigidifie la structure et réduit ainsi l'espace occupé entre les mailles du réseau thermodurcissable. Seul le $DEPP_2$-TDA ne permet pas d'atteindre le grade V0 à l'UL94 à cause de sa structure aliphatique, qui est une source de combustibles et favorise peu le charbonnement. On observe même une diminution du LOI avec l'augmentation du taux de phosphore apporté par le $DEPP_2$-TDA, contrairement aux deux autre RFP. En revanche, seuls $DPPO_2$-TDA et $DEPP_2$-TDA permettent une augmentation significative du taux de char. Etonnamment, des deux RFP aromatiques, la phosphine favorise plus le charbonnement que la phosphinate. Globalement, le $DOPO_2$-TDA semble le plus performant des RFP. Il conduit au classement V0 avec taux de phosphore le plus bas et augmente le plus le LOI.

Le composé $DOPO_2$-TDA a également été utilisé par Liu et al.[80] pour la synthèse d'un oligomère novolac phosphoré par déshydration condensation (Schéma 17) utilisé comme co-agent de réticulation d'un système époxy/phénol novolac.

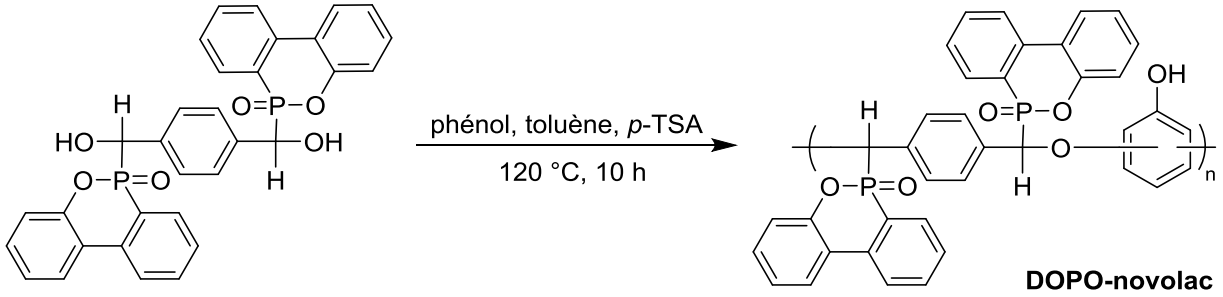



**Figure 17 : Synthèse du DOPO-novolac utilisé comme co-agent de réticulation par Liu et al. [80]**

Les auteurs rapportent de bonnes propriétés ignifugeantes caractérisées par un taux de char et un LOI augmentés mais surtout une Tg équivalente à celle de la référence avec un taux de phosphore équivalent à celui utilisés dans l'étude de Seibold et al.[79] présentée précédemment. L'utilisation du $DOPO_2$-TDA sous sa forme novolac permet donc de limiter l'impact sur la Tg des matériaux ignifugés. Ce résultats est attribué à la plus haute fonctionnalité hydroxy du DOPO-novolac qui permet un plus haut taux de réticulation.

### II.3. Conclusion

De façon générale, il apparait à travers ces études portant sur l'approche réactive que les actions des différents groupements phosphorés sont modifiées par leur lien covalent avec la matrice. Il semble que l'action en phase condensée soit favorisée, y compris pour les plus faibles degrés d'oxydation du phosphore tels que les dérivés du DOPO. Le choix de la fonction phosphorée reste cependant primordial pour orienter l'action du RFP vers l'application finale. La fonctionnalité en fonctions réactives ainsi que l'aromaticité du RFP semblent également être des paramètres clefs permettant d'ignifuger le matériau époxy tout en préservant ses propriétés physiques et donc mécaniques. Concernant les agents de réticulation, le choix de la fonction réactive vis-à-vis des fonctions époxy est important, i.e. la présence de différentes fonctions réticulantes de réactivités différentes n'est pas favorable à la bonne réticulation du réseau thermodurcissable.

## III. RFP biosourcés

Avec le développement des matériaux polymères bio-sourcés, la synthèse de RF phosphorés réactifs biosourcés à travers la valorisation d'agroressources utilisées comme matière première est devenue un sujet de grand intérêt. C'est dans ce contexte que certains composés biosourcés ont été fonctionnalisés par des groupements phosphorés et utilisés comme RFP dans des résines époxy. Ces études concernent s'inscrivent majoritairement dans l'approche réactive.

### III.1. RFP biosourcés à partir de triglycérides

Les triglycérides sont les composants majeurs des huiles végétales et sont utilisés dans un nombre croissant d'applications industrielles[81]. Ils sont constitués en majorité d'acides gras saturé et insaturés[82]. La présence de différentes fonctions réactives permet à ses composés d'être fonctionnalisés de différentes façons.

Une étude menée par Lligadas et al.[83] a permis d'utiliser la double fonctionnalité hydroxy du DOPO-HQ pour y greffer deux équivalents d'un dérivé d'acide gras insaturé dont les

insaturations des bouts de chaînes sont oxydées par un peracide pour former le DOPO-III (Schéma 18).

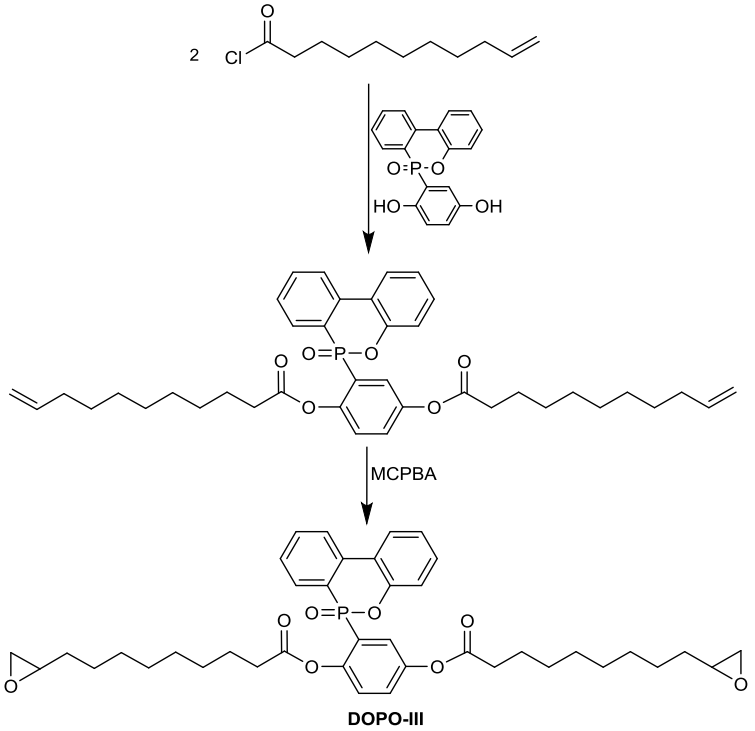



**Schéma 18 : Synthèse du DOPO-III en trois étapes.**

Le composé DOPO-III est formulé dans les deux résines époxy biosourcées UDTGE et UDBME (Figure 28) comme co-monomère et réticulé parle 4,4-diamino-diphényle méthane afin d'apporter un taux de phosphore de 2 $_{w}$%.

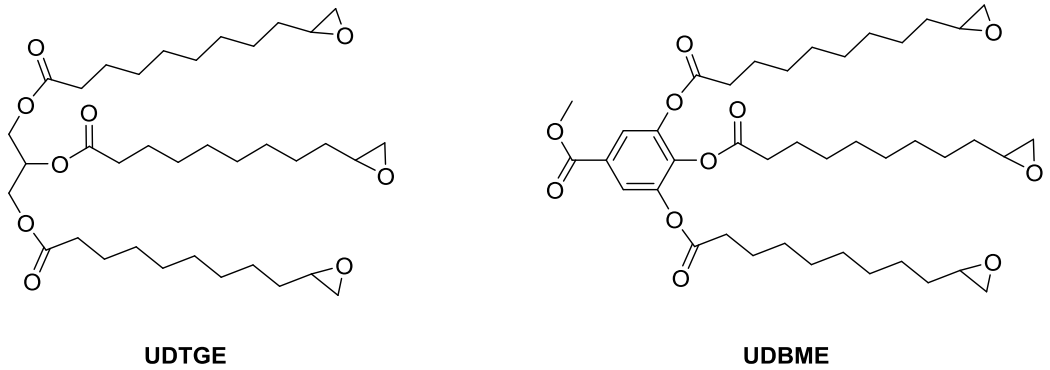



**Figure 28 : Précurseurs époxy UDTGE et UDBME formulés par Lligadas et al.[84]**

Les auteurs rapportent une réaction secondaire d'amidation entre les fonctions esters des précurseurs époxy et les amines de l'agent de réticulation utilisé. Afin de s'affranchir de cette réaction secondaire, un activateur ($BF_3$) est ajouté aux systèmes pour permettre leur réticulation à une plus faible température. On remarque la plus faible fonctionnalité époxy du composé DOPO-III ($f_{EP}$=2) par rapport aux composés UDTGE et UDBME ($f_{EP}$=3), qui réduit la fonctionnalité époxy moyenne des précurseurs époxy. L'étude des propriétés mécaniques des matériaux ignifugés montre effectivement que l'introduction du DOPO-III dans une matrice conduit à une réduction de la densité de réticulation des réseaux.

L'étude de la stabilité thermique de ces matériaux par ATG ne montre étonnamment pas de décomposition précoce pour les matériaux phosphorés. Le taux de phosphore de ces matériaux semble être sans influence sur les températures de dégradation $T_{5\%}$ des matériaux. Les taux de char stables à haute température sont augmentés par le taux de phosphore lorsque les analyses sont réalisées sous atmosphère oxydante. En revanche sous atmosphère inerte, les résultats ne permettent pas de dégager une tendance. Les LOI de ces matériaux sont également déterminés et montrent que $2\%_w$ de phosphore apporté par le DOPO-III permettent aux matériaux d'augmenter leur LOI d'environ 5 points. Ce dernier résultat met en évidence l'action ignifugeante globale du DOPO-III. Cette étude nous montre que la valorisation d'acides gras issus des huiles végétales en tant que retardateur de flamme réactif est possible et permet de conduire à des matériaux possédant un meilleur comportement au feu. Cependant, nous estimons que la structure aliphatique du DOPO-III en limite les applications aux résines époxy aliphatiques, pour éviter un ajout important de combustible et une Tg réduite dans un système aromatique. Les triglycérides ne semblent donc pas être la bioressource idéale pour la synthèse de RFP réactifs pour l'ignifugation des résines époxy aromatiques, qui constituent la majeure partie du marché. Certaines bioressources aliphatiques possèdent des structures fonctionnalisables de plus faible masses molaires que celle des triglycérides.

### III.2. RFP biosourcés à partir d'acides biosourcés

Les acides itaconique et maléique sont des diacides issus d'agroressources. L'acide itaconique[85] est issu de la fermentation en milieu solide des souches d'Aspergili. L'acide maléique peut être obtenu à partir du furfural[86] ou bien dérivé de l'acide malique présent dans de

nombreux fruits et plantes. Ces trois acides possèdent des fonctions acides carboxyliques réactives permettant leur fonctionnalisation.

Ma et al.[87] rapportent la synthèse d'un RFP réactif biosourcé (Schéma 19): le EADI. La synthèse du composé EADI a lieu en deux ou trois étapes : le greffage du DOPO sur l'insaturation de l'acide itaconique permet d'obtenir le diacide phosphoré (DOPOITA) correspondant suivi d'une étape de glycidylation des fonctions acides carboxyliques pour apporter la réactivité et obtenir le EADI. La seconde étape peut elle-même être réalisée en deux étapes : allylation des fonctions acide carboxylique suivie de l'oxydation des insaturations par un peracide.

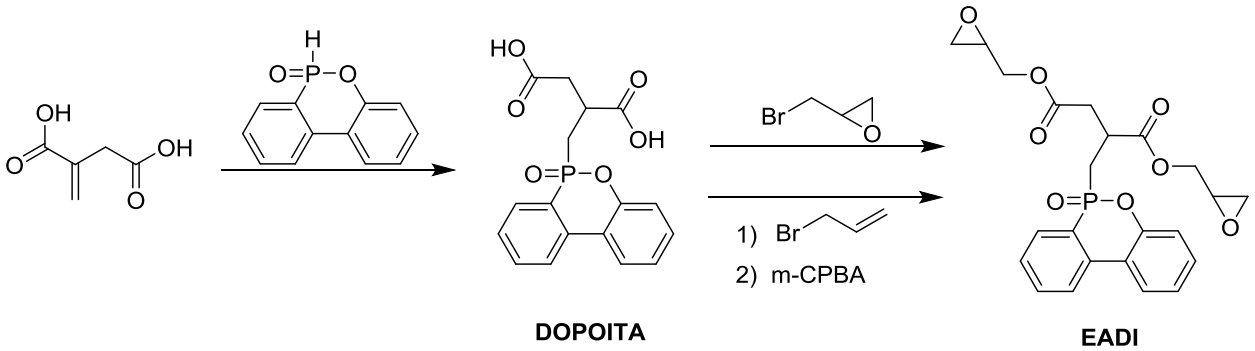



**Schéma 19 : Synthèse du RFP réactif biosourcé EADI à partir de l'acide itaconique par Ma et al.[87]**

Le EADI, utilisé comme seul précurseur époxy d'un résine, conduit au matériau EADI/agent réticulation (anhydride hexa-hydrophtalique) possédant une Tg et des propriétés mécaniques comparables à celles du matériau DGEBA/agent de réticulation. Le taux de phosphore important de 4,4 $_{w}$% permet au matériau d'être classé V-0 au test UL94, montrant ainsi son caractère ignifugé global. En tant que RFP réactif incorporé dans une matrice DGEBA, il permet d'améliorer significativement le comportement au feu sans impacter les propriétés physiques des matériaux. Ici aussi, nous estimons que la rigidité et la stabilité apportée par le cycle O=P-O- stabilise le système et permet une stabilité thermique équivalente à celle de la DGEBA.

La première étape de la synthèse précédente a également été réalisée par Lin et al.[88] sur l'acide itaconique pour obtenir le composé DOPOITA mais aussi sur l'acide maléique pour obtenir le composé DOPOMA. Ces deux diacides phosphorés biosourcés sont utilisés pour la synthèse d'oligomères phosphorés de DGEBA (Schéma 20).

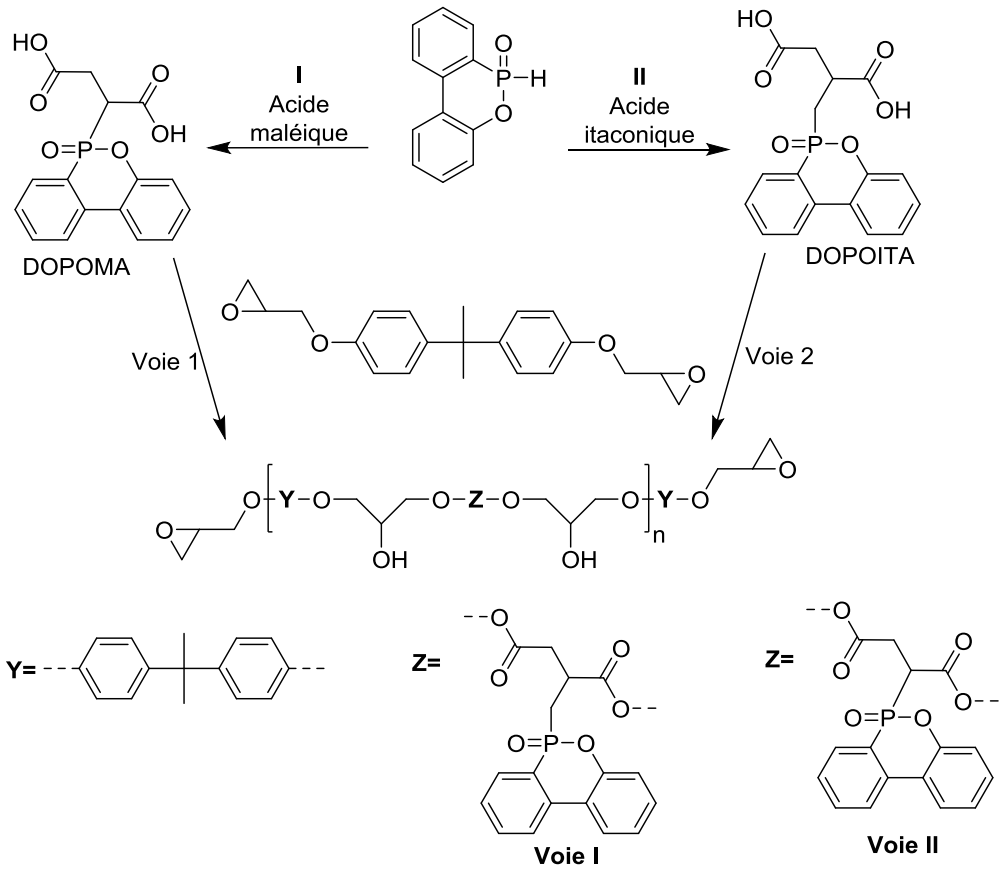



**Schéma 20 : Synthèse d'oligomères phosphorés de DGEBA à partir des diacides DOPOMA et DOPOITA**

Ces deux oligomères phosphorés incorporés en matrice époxy DGEBA permettent d'atteindre le classement V-0 au test UL-94 avec 1,7 $_w$% de phosphore, montrant ainsi des propriétés ignifugeantes globales équivalentes pour ces deux oligomères. Cependant, l'oligomère obtenu par la voie 1 permet un temps d'inflammation plus faible (<1s) que celui obtenu par la voie II (4s). Les taux de char obtenus sous azote sont également augmentés de 16,8 $_w$% pour la matrice de référence à 21,6 $_w$% et 20,2 $_w$% pour 2,2 w% de phosphore apporté par les oligomères I et II respectivement. Nous estimons que le groupement $CH_2$ supplémentaire apporté par l'acide itaconique est responsable du taux de char légèrement plus faible par cette voie ainsi que du temps d'inflammation plus faible. En effet, ce groupement aliphatique représente une source de combustible supplémentaire.

Howell et al.[89] rapportent la synthèse d'un composé diphosphoré par réaction de Williamson de la chlorodiphényle phosphite sur l'acide tartrique, présent dans de nombreuses plantes. Cependant, bien que la structure de ce RFP nous semble adaptée à l'ignifugation des

résines époxy par approche additive, à notre connaissance les propriétés ignifugeantes de ces composés n'ont pas encore été évaluées en matrice époxy.

### III.3. Retardateurs de flamme phosphorés biosourcés à partir de bio-phénols

Les biophénols sont des constituants naturels de la biomasse, ils peuvent être issus de la dépolymérisation de certains polymères naturels tels que la lignine ou les tanins. Les polyphénols et les tanins d'algues constituent une famille de composés de type polyphényléther hyperramifié que l'on ne retrouve dans aucune autre classe du règne végétal[90, 91]. Leur particularité réside dans le fait qu'ils dérivent de la polymérisation tridimensionelle d'un monomère unique, le phloroglucinol.

Toldy et al.[92] ont utilisé ce type de bioressource et ont fonctionnalisé le phloroglucinol triphosphorylé par la mélamine, pour aboutir à une polyamine phosphorée biosourcée possédant un taux d'azote très important (Figure 29).

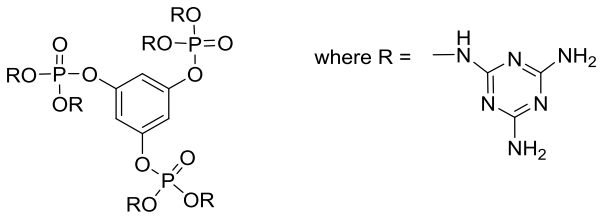



**Figure 29 : Structure du phloroglucinol tri phosphorylé fonctionnalisé par la mélamine[92]**

Bien que le LOI du matériau ignifugé avec 2 $_{w}$% de phosphore apporté par ce composé soit $10_{vol}$% de $O_2$ supérieur à celui de la référence. Les auteurs montrent que le RFP ne participe pas à la réticulation du matériau ignifugé. En effet, le composé est utilisé sous forme de sel et présente une très faible solubilité dans la formulation qui ne permet pas une dispersion moléculaire et donc ne permet pas une réticulation correcte du RFP.

Un autre type d'agent de réticulation phosphoré biosourcé a été étudié par Xie et al.[93] Le DOPO-PHM, un composé phosphoré réactif biosourcé est obtenu par greffage du DOPO sur le composé biosourcé 4-hydroxy benzaldéhyde (Schéma 20). La 4-hydroxy-benzaldéhyde est notamment présent dans l'orchidée *Gastrodia elata*[94, 95].

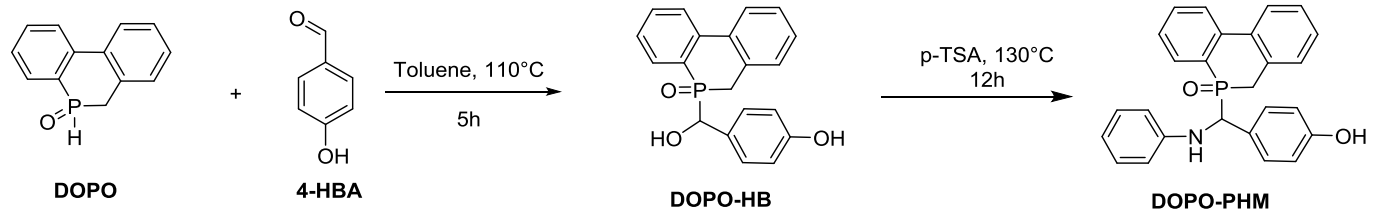



**Schéma 20 : Synthèse du RFP DOPO-PHM étudié par Xie et al.[93]**

Ce composé possédant une amine secondaire et un groupement hydroxy pouvant réagir avec les fonctions époxy du système, il est utilisé comme co-agent de réticulation. Les auteurs rapportent des propriétés thermiques accrues des matériaux ignifugés par le DOPO-PHM, à savoir un taux de char plus élevé accompagné d'une stabilité thermique réduite et d'un LOI plus élevé que la référence, montrant ainsi le potentiel ignifugeant global de l'agent de réticulation biosourcé. Cependant, le DOPO-PHM est seulement difonctionnel et ne permet pas la création de nœuds de réticulation. La densité de réticulation des matériaux ignifugés est donc réduite. Il en découle des températures de transition mécanique réduites et des modules mécaniques de perte et de conservation inférieurs à ceux de la référence non ignifugée. Bien que les matériaux ignifugés ne présentent qu'une seule Tg, montrant une incorporation correcte du co-agent de réticulation DOPO-PHM dans le réseau. La présence de deux fonctions réticulantes différentes et donc possédant des réactivités différentes ne nous semble pas idéale à la formation d'un réseau totalement réticulé. En effet, les groupements hydroxy sont moins réactifs que les amines secondaires vis-à-vis des fonctions époxy. Des températures de cuisson plus élevées sont donc requises et la réticulation se fait donc en « deux étapes » comme décrit précédemment dans ce chapitre.

Gu et al.[96] ont quant à eux utilisé la vanilline comme matière première dans la synthèse d'un agent de réticulation phosphoré biosourcé porteur de fonctions hydroxy et amine secondaires (Schéma 21).

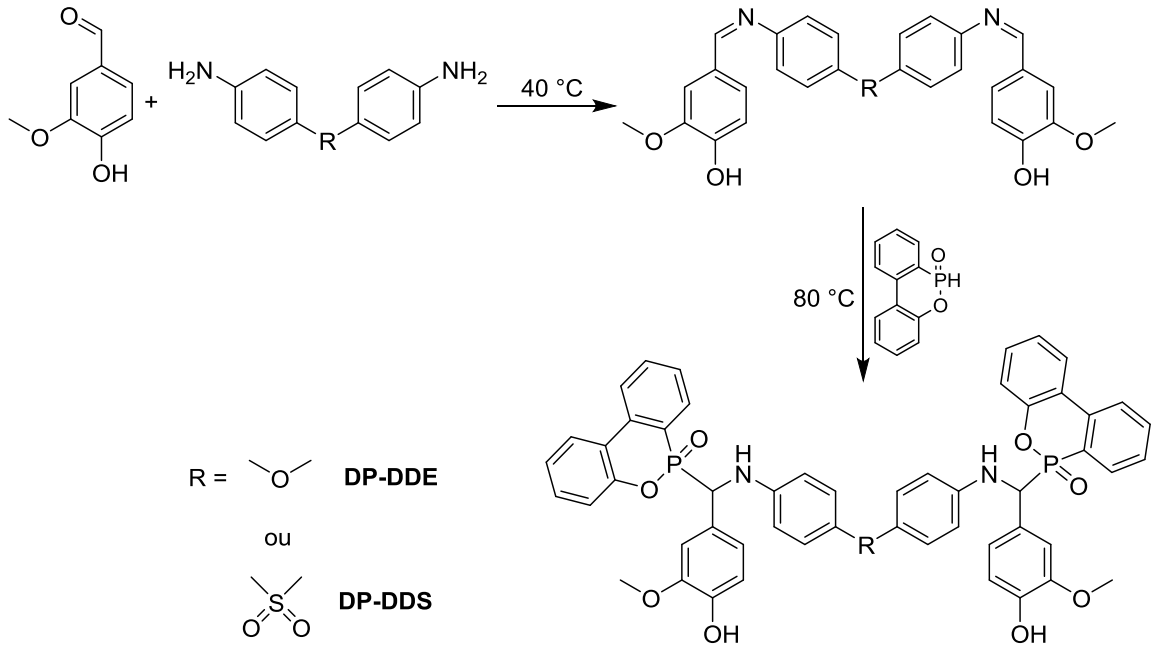



**Schéma 21 : Synthèses des RFP DP-DDE et DP-DDS étudiés par Gu et al.[96]**

Les deux RFP ont montré de bonnes propriétés ignifugeantes malgré une légère réduction de la Tg des matériaux ignifugés. Malgré la présence du groupement O=S=O susceptible de créer des liaisons hydrogènes au sein du réseau réticulé, le RFP DP-DDS réduit plus la Tg des matériaux que son homologue son soufré, du à l'introduction d'un groupement plus volumineux entre les mailles. Le classement V0 est atteint avec 0,75 $_{w}$% de phosphore par ces deux RFP. En revanche, nous constatons que le RFP soufré conduit à des taux de char et des LOI légèrement plus élevés que ceux obtenus avec son homologue non soufré. Ce résultat peut être interprété comme une synergie phosphore-soufre.

Une autre approche pour la valorisation des biophénols pour la préparation de RFP réactifs consiste à synthétiser un précurseur époxy phosphoré à partir d'un biophénol. Ren et al.[97] ont ainsi réalisé la synthèse du phosphonate aromatique biosourcé porteur de fonctions époxy par action de la dichloro phénylephosphite sur un excès de résorcinol, suivie de la glycidylation des groupement hydroxy restants (Schéma 22). Les auteurs utilisent un excès de résorcinol pour éviter la formation d'oligomères et permettre la synthèse du BPHPPO. Les groupements hydroxy du BPHPPO sont ensuite époxydés par réaction avec l'épichlorhydrine en milieu basique.

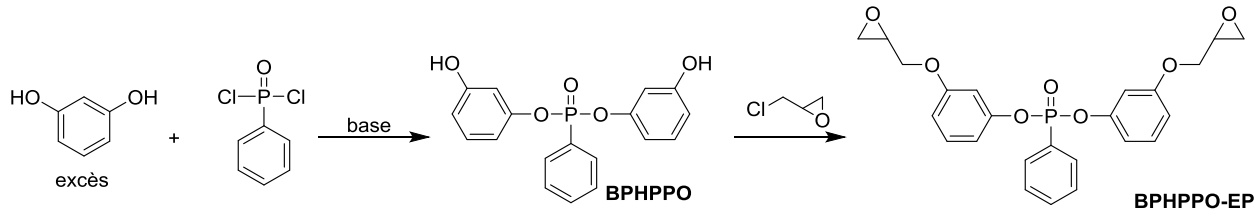



**Schéma 22 : Synthèse du phosphonate réactif BPHPPO-EP étudié par Ren et al.[61]**

Utilisé comme matrice en remplacement totale de la DGEBA, le BPHPPO-EP réduit la stabilité thermique du réseau de seulement 10 °C pour un taux de char augmenté de 20,2 à 51,8 $_w$% et un LOI augmenté de 22,5 à 34. Cette forte action ignifugeante s'explique par le très haut taux de phosphore (7,8 $_w$%) du matériau préparé à partir du BPHPPO-EP. Les auteurs montrent également qu'un taux équivalent de brome apporté par voie réactive ne conduit qu'à un taux de char de 34 $_w$% et un LOI de 27, montrant donc une meilleure action ignifugeante globale du composé phosphoré par rapport à l'halogéné.

## III.4. Conclusion

La phosphorylation d'agroressources dans le but de valoriser ce qui s'apparente aujourd'hui à des déchets concerne de nombreux polymères et de nombreuses applications. Illy et al.[98] en donnent une vue d'ensemble et montrent notamment que l'une des principales applications concerne l'ignifugation des matériaux polymères. Cette dernière partie du chapitre démontre plus particulièrement le potentiel des bioressources aliphatiques telles que les triglycérides et divers acides ou aromatiques comme les biophénols à être utilisées comme matières premières pour la synthèse de RFP pour résines époxy. La diversité des bioressources disponibles permet de s'adapter à la grande variété de résine époxy. Pour éviter d'utiliser des précurseurs phosphorés pétrosourcés tels que le DOPO, il semble intéressant d'utiliser une matière première naturellement aromatique. Ainsi, il devient possible d'utiliser un précurseur phosphoré pétrosourcé de plus faible poids moléculaire pour limiter l'empreinte carbone de la synthèse du RFP, tout en conservant une structure aromatique du RFP final qui limitera l'impact sur la Tg du matériau ignifugé favorisera son charbonnement, paramètre clef de l'ignifugation des résines époxy.

**Conclusion générale de l'étude bibliographique**

Il ressort de cette étude bibliographique différents paramètres clefs qu'il est essentiel de maîtriser pour ignifuger un matériau thermodurcissable époxy en minimisant l'impact sur ses propriétés. Il a été montré que l'aromaticité d'un RFP favorise le charbonnement mais réduit les taux de phosphore et donc augmente les taux d'incorporation. Ainsi, nous choisissons de nous baser sur des composés aromatiques phénoliques pour matière première des synthèses des RFP que nous fonctionnaliserons avec des fonctions phosphorées porteuses de groupements alkyles et aryles. Concernant le choix des fonctions phosphorées utilisées, nous choisissons d'utiliser les plus haut degrés d'oxydation du phosphore, à savoir phosphate et phosphonate afin de favoriser une action en phase condensée et ainsi potentiellement compléter l'action chimique du RFP (promotion de char) par l'action physique (isolation) du résidu formé. Ces études laissent également entrevoir que l'approche réactive semble plus performante que l'approche additive. Ainsi, et dans un but de vérifier les performances supérieures des RFP réactifs, les deux approches seront développées.

# Chapitre II

# Synthèse des retardateurs de flamme phosphorés biosourcés

# Synthèse des retardateurs de flamme phosphorés biosourcés

## I. Introduction

Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence différents paramètres essentiels qui influencent la décomposition thermique d'un matériau thermodurcissable de type époxy. De façon générale, il ressort de l'étude bibliographique que l'action du retardateur de flamme phosphoré (RFP) en phase condensée est à favoriser pour réduire l'inflammabilité et le pouvoir calorifique du matériau thermodurcissable[99]. Les RFP ont potentiellement un mode d'action en phase gazeuse mais ce dernier est très généralement largement minoritaire devant l'action en phase condensée.

L'action en phase condensée permet de réduire la quantité de combustibles par plusieurs mécanismes. La quantité de carbone stockée dans le char réduit la quantité de combustibles dégagée participant à la combustion. Le char ainsi formé agit comme barrière aux flux gazeux : le matériau en décomposition est isolé de l'oxygène comburant et le dégagement des produits de décomposition combustibles est ralenti. De plus, cette couche de char agit également comme barrière au flux thermique, isolant ainsi le matériau en décomposition de la source de chaleur. Ce dernier effet est d'autant plus efficace lorsqu'une intumescence est observée. En effet, l'intumescence permet la formation d'un char plus épais, de densité plus faible et possédant de meilleures propriétés d'isolation thermique. Cette action en phase condensée des RFP est favorisée par :

- les plus hauts degrés d'oxydation du phosphore de type phosphate/phosphonate.
- les structures aromatiques des RFP.

Bien qu'il n'ait pas été démontré que l'approche réactive favorise l'action du RFP en phase condensée, cette dernière a pour avantages d'être efficace avec de plus faibles taux d'incorporation du RFP au sein des formulations[15], de favoriser la compatibilité entre le RFP et la matrice[100].

Les synthèses présentées dans ce chapitre ont donc pour objectifs de réunir les paramètres cités précédemment en réalisant des structures aromatiques porteuses des fonctions phosphate ou

phosphonate et possédant ou non une réactivité permettant ou non l'intégration covalente au réseau thermodurcissable (RF additif et RF réactif).

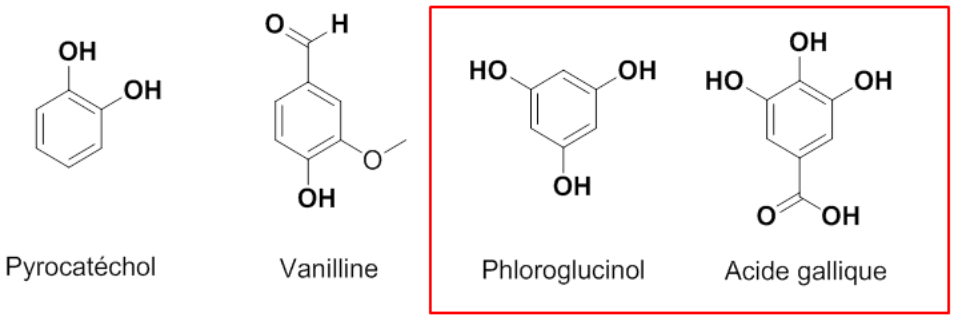
Notre choix de matières premières biosourcées se porte sur des composés phénoliques pour leurs structures naturellement aromatiques et la présence de groupements fonctionnalisables au sein de leur structure. Cependant les composés polyphénoliques tels que la lignine, bien que très disponible, présentent certains inconvénients : leur structure réticulée réduit leur solubilité ce qui complique les réactions de fonctionnalisation. De plus, en tant que polymère naturel, la structure de la lignine dépend de la ressource végétale. Afin de développer les réactions de fonctionnalisation, il est préférable d'utiliser un composé pur et de structure chimique bien définie. Les biophénols moléculaires se présentent comme candidats idéaux. En effet, les biophénols peuvent être porteurs de fonctions telles que les fonctions aldéhyde, acide carboxylique, des insaturations C=C ou encore des groupements hydroxy facilement fonctionnalisables. Il en existe beaucoup tels que la vanilline, le catechol, le phloroglucinol, l'acide gallique… (Figure 1).

La fonctionnalisation du catéchol et du phloroglucinol a déjà été étudiée. En effet, Vothi et al.[101] ont utilisé le phloroglucinol et le résorcinol comme matière première biosourcée, fonctionnalisés par etherification de Williamson par des cyclophosphates ou des groupements phényles pour obtenir différents composés phosphorés biosourcés (Figure 2).

Ces composés n'ont pas été testés en matrice époxy, mais leur structure nous semble idéale à l'ignifugation des résines époxy par voie additive et nous nous inspirerons de cette voie de synthèse.

Le second critère de choix concerne la fonctionnalité hydroxy de ces biophénols. En effet, un RF réactif doit posséder une fonctionnalité en fonctions réactives égale ou supérieure à 2 afin de ne pas favoriser les terminaisons des chaînes lors de la polyaddition et impacter négativement le taux de réticulation du matériau fini ainsi que les propriétés thermiques et mécaniques qui en découlent. On choisit donc de travailler avec les biophénols possédant une fonctionnalité en groupement hydroxy initiale supérieure ou égale à trois pour y greffer deux fonctions réactives et une fonction phosphorée. Parmi les biophénols moléculaires cités précédemment, on retiendra le phloroglucinol et l'acide gallique qui ne présentent pas de toxicité et possèdent des fonctionnalités en groupements hydroxy respectivement égales à trois et quatre. Nous choisissons

dans un premier temps de fonctionnaliser le phloroglucinol pour sa structure idéale qui en fait un bon modèle: la position des groupements hydroxy en méta les uns des autres réduit leur encombrement stérique et apporte une symétrie à la molécule qui induit des réactivités équivalentes aux trois groupements hydroxy.




**FigureI.1 : Exemples de structure de biophénols biosourcés**

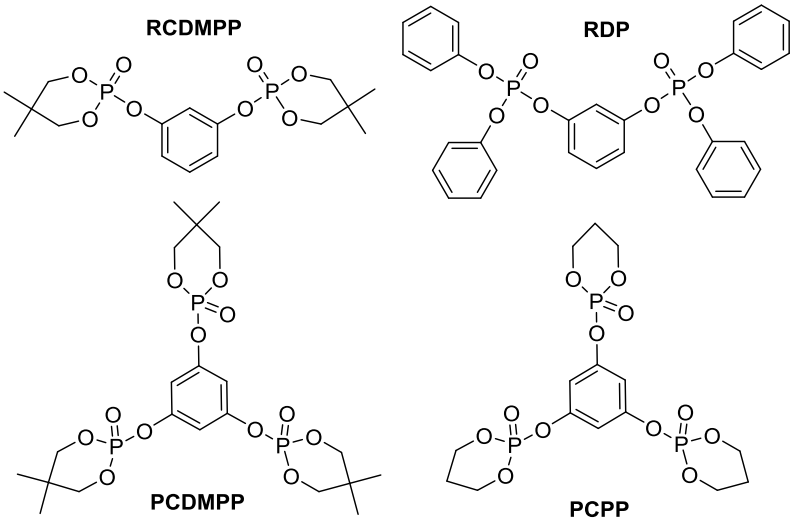



**Figure2: Structures des résorcinol et phloroglucinol phosphorylés[101]**

La première partie de ce chapitre décrit la synthèse de RFP additifs respectivement par fonctionnalisation directe par un précurseur phosphoré et la synthèse de RFP réactifs par fonctionnalisation indirecte à partir de phloroglucinol. La seconde partie décrit l'extrapolation de ces synthèses à l'acide gallique. Toujours dans l'optique d'augmenter la fonctionnalité hydroxy initiale, la troisième partie concernera la synthèse de composés de plus haute fonctionnalités

hydroxy par couplage de biophénols. La nomenclature des systèmes RFP utilisée dans les chapitres suivants sera présentée en fin de chapitre.

## II. Synthèse de RFP additifs et réactifs à partir de phloroglucinol

La figure 3 illustre la stratégie de synthèse conduisant aux RF additifs et réactifs à partir du phloroglucinol. Une première partie traitera de la synthèse de RFP additifs par fonctionnalisation en une étape du phloroglucinol par un précurseur phosphoré (voie 1). La seconde partie portera sur la synthèse de RFP additifs et réactifs par fonctionnalisation en deux étapes du phloroglucinol (voie 2).

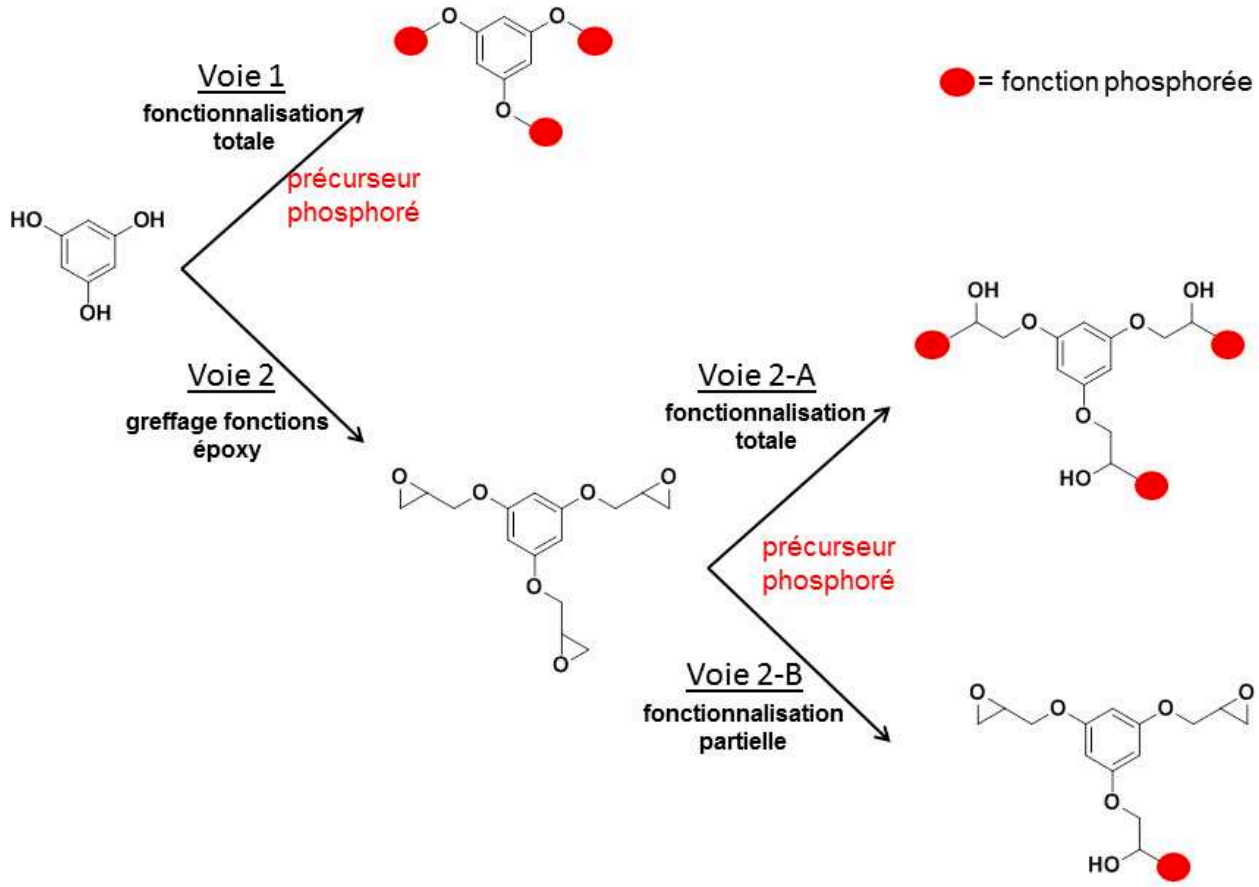



**Figure 3 : Stratégie de synthèses de RFP additifs et réactifs**

## II) 1) Synthèse de RFP additifs par fonctionnalisation directe du phloroglucinol (Voie 1)

Dans cette partie, on s'intéresse à la synthèse de RFP additifs par fonctionnalisation directe du phloroglucinol par un précurseur phosphoré. Comme nous l'avons expliqué précédemment, les plus hauts degrés d'oxydation sont à privilégier. C'est pourquoi les précurseurs phosphorés utilisés pour la fonctionnalisation directe sont de type phosphates ou phosphonates.

Dans le but de fonctionnaliser en une étape le phloroglucinol par un groupement phosphoré, on choisit de réaliser une éthérification de Williamson qui permet la formation de liaisons éther à partir d'un alcool et d'un halogénure organique[102]. Le mécanisme de cette réaction implique la formation d'un ion alcoolate formé par déprotonation de l'alcool en milieu basique qui attaque le carbone en position alpha de l'atome d'halogène (Schéma 1).

**Schéma 1 : Substitution nucléophile (SN2)**

### II.1.1) Greffage d'halogénophosphate sur un biophénol par réaction de Williamson

Nous choisissons dans un premier temps d'utiliser un précurseur du type di(alkyl/aryl)chlorophosphate pour fonctionnaliser les groupements hydroxy du phloroglucinol dans le but d'obtenir un RFP additif porteur de fonctions phosphate.

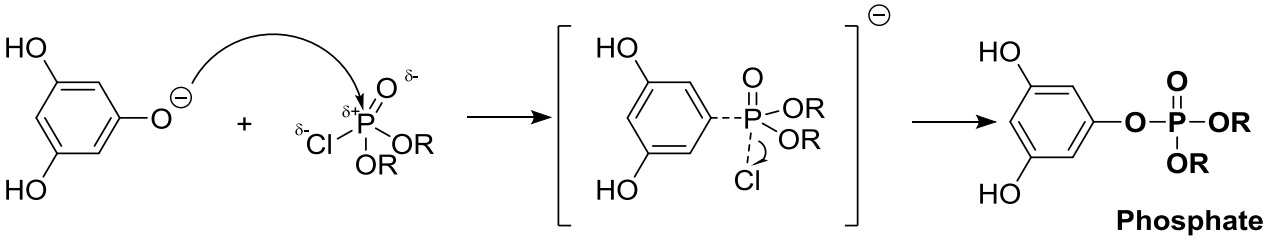



**Schéma 2 : Mécanisme de la réaction de Williamson entre un chlorophosphate et un phénolate.**

La réactivité des chlorophosphates vis-à-vis des phénols a déjà été montrée. En effet, Ren et al.[97] ont réalisé la dimérisation du catéchol en présence de dichlorophénylphosphate en milieu basique. Marosi et al.[103] ont montré la réactivité du phloroglucinol dans ce type de fonctionnalisation en réalisant sa phosphorylation sélective en présence de chlorure de diphényle phosphonyle ou de chlorophosphate de diéthyle.

Nous proposons ainsi de réaliser la fonctionnalisation du phloroglucinol par des chlorophosphates par une etherification de Williamson dans des conditions inspirées par la littérature (Schéma 3). Nous choisissons trois chlorophosphates porteurs de différents groupements R sur le phosphate (méthyle, éthyle ou phényle). Afin de déplacer l'équilibre de la réaction dans le sens de la fonctionnalisation totale des groupements hydroxy, nous utilisons un excès de chlorophosphate de 0.5 équivalent en présence de triethylamine dans l'acétone à reflux pendant 24h.

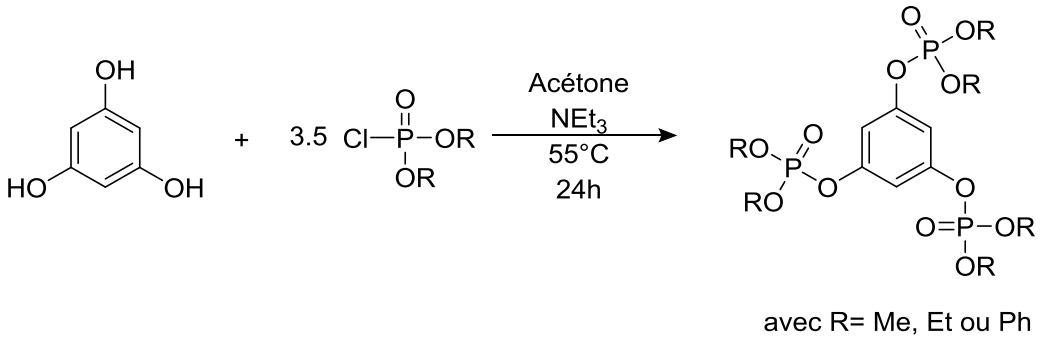



**Schéma 3 : Phosphatation du phloroglucinol par le chlorophosphate de diméthyle, le chlorophosphate de diéthyle et le chlorophosphate de diphényle en présence de triéthylamine**

Dans chaque cas, la réaction est suivie par RMN-$^{31}$P et RMN-$^{1}$H. En fin de réaction, les mélanges réactionnels sont filtrés afin d'éliminer le précipité blanc de chlorhydrate d'ammonium formé entre la triéthylamine et l'acide chlorhydrique généré au cours de la réaction.

Les analyses RMN-$^{31}$P des produits obtenus montrent un déplacement chimique d'environ 10 ppm entre le chlorophosphate utilisé et les produits de réaction (Tableau 1). L'environnement du phosphore a donc été modifié lors des réactions. Les signaux RMN-$^{31}$P des produits de réaction sont moins déblindés que celui du chlorophosphate correspondant : par exemple, dans le cas du diméthyl chlorophosphate, le $\delta$RMN-$^{31}$P passe de 6,25 ppm à -4,46 ppm. Le changement d'environnement des atomes de phosphore observé est donc dû à la formation d'une liaison avec un groupement moins électroattracteur que le chlore. La formation de phosphate justifie le déplacement des signaux observés en RMN-$^{31}$P. En effet le groupement –OPh est moins électroattracteur que le chlore.

Dans chaque cas, nous observons inévitablement sur les produits bruts réactionnels, l'apparition d'un second pic en RMN-$^{31}$P correspondant aux différents pyrophosphates dont les

$\delta_{RMN-31P}$ sont donnés dans le tableau 1. Notre hypothèse est que ces pyrophosphates se forment par réaction entre les chlorophosphates et les traces d'eau contenues dans le solvant utilisé. L'utilisation d'un solvant anhydre permet de s'affranchir de cette réaction parasite. Cependant, dans les conditions utilisées, la réaction secondaire de formation des pyrophosphates (Schéma II.4) est minoritaire devant la réaction de Williamson, l'excès de chlorophosphate utilisé permet de conserver une sur-stoechiométrie par rapport aux groupements hydroxy et donc ne limite pas leur fonctionnalisation. Ces pyrophosphates présentent une bonne solubilité en milieu aqueux, ils sont donc facilement éliminés lors de l'étape de purification des produits de synthèse par des lavages à l'eau.

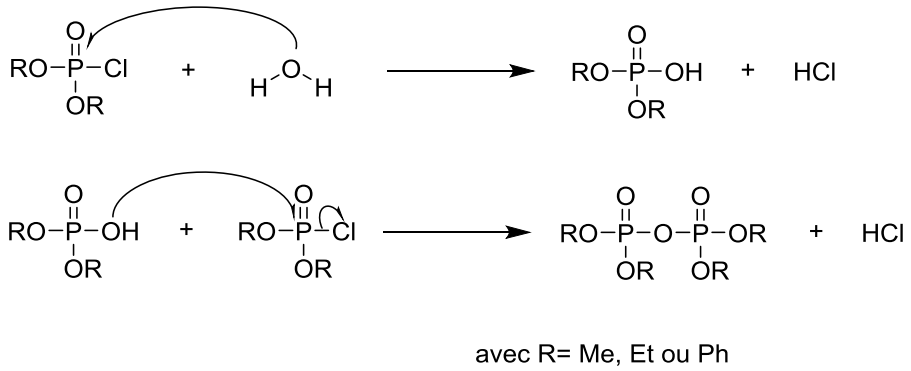



**Schéma I4 : Réaction parasite de synthèse des pyrophosphates en présence d'eau**

| Goupement R du chlorophosphate | $\delta_{RMN-31P}$ du chlorophosphate | $\delta_{RMN-31P}$ du phloroglucinol phosphaté correspondant | $\delta_{RMN-31P}$ du pyrophosphate correspondant |
|---|---|---|---|
| Méthyl | 6,25 ppm | **-4,46 ppm** | -10,53 ppm |
| Ethyl | 3,06 ppm | **-6,73 ppm** | -13,11 ppm |
| Phényl | -6,12 ppm | **-17,98 ppm** | -25,32 ppm |

**Tableau 1 : Déplacements chimiques en RMN-$^{31}$P des différents chlorophosphates, des produits de réactions et des pyrophosphates correspondants**

L'analyse RMN-$^{1}$H des produits obtenus permet d'observer un déplacement chimique des signaux correspondants aux protons aromatiques du phloroglucinol ($\delta$RMN$^{1}$H /Acétone-d$^{6}$ =5,88 ppm) et ceux des produits obtenus (supérieures à 7,00 ppm), prouvant ici aussi la modification de

leur environnement chimique. On observe également la disparition des signaux correspondants aux protons des groupements hydroxy du phloroglucinol. Les groupements hydroxy ont donc bien été totalement convertis en phosphate. La réaction de Williamson attendue a donc bien lieu. Les rendements globaux des synthèses sont de 60, 66 et 74 % pour le greffage des diméthyle, diéthyle et diphényle chlorophosphates respectivement.

Bien que les groupements hydroxy du phloroglucinol aient totalement disparu lors de cette réaction, les fonctionnalités en groupement phosphate des composés obtenus sont déterminées dans le cas du greffage des dialkyle chlorophosphate par RMN-$^{1}$H en comparant les intégrations des signaux correspondants aux protons du groupement R à ceux des protons aromatiques du phloroglucinol (Figures 4 et 5).

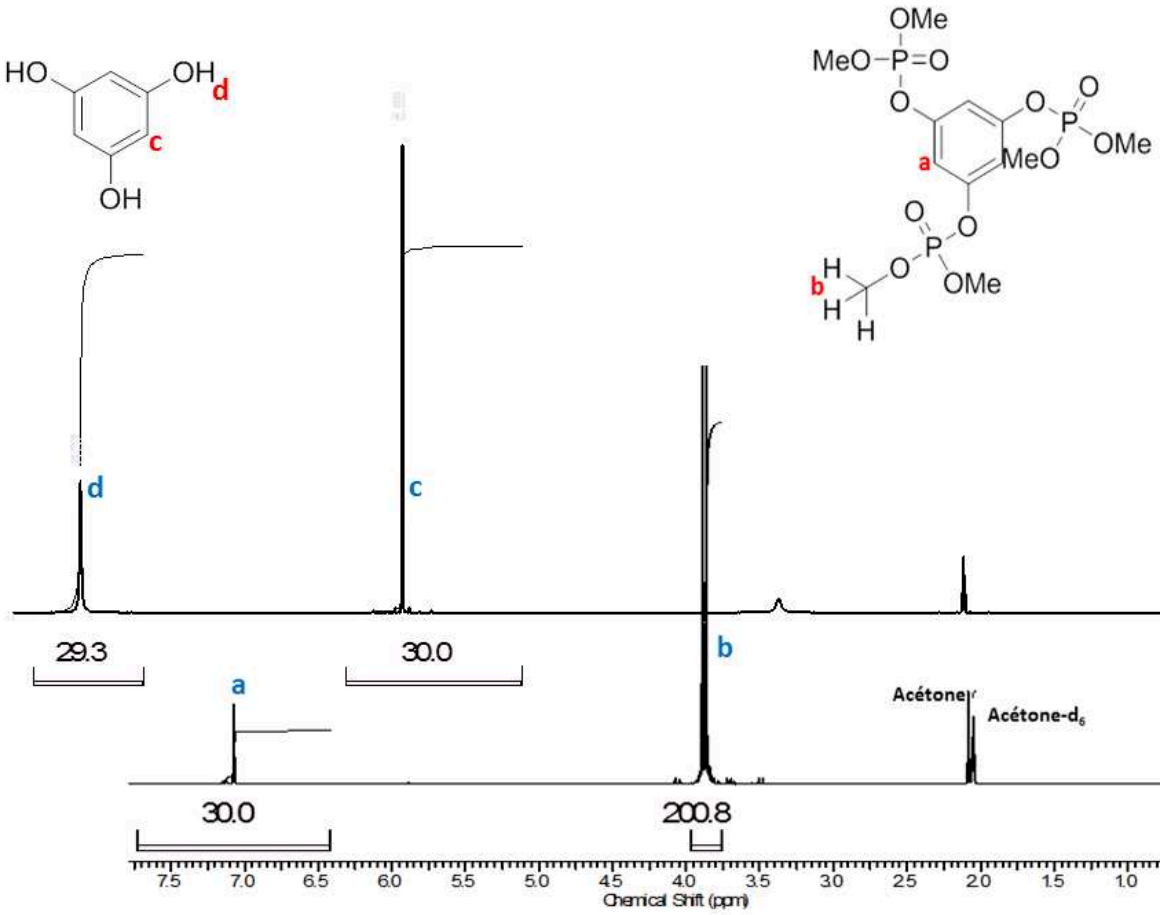



**Figure 4 : Spectre RMN-$^{1}$H du phloroglucinol et du phloroglucinol tri-diméthylphosphate**

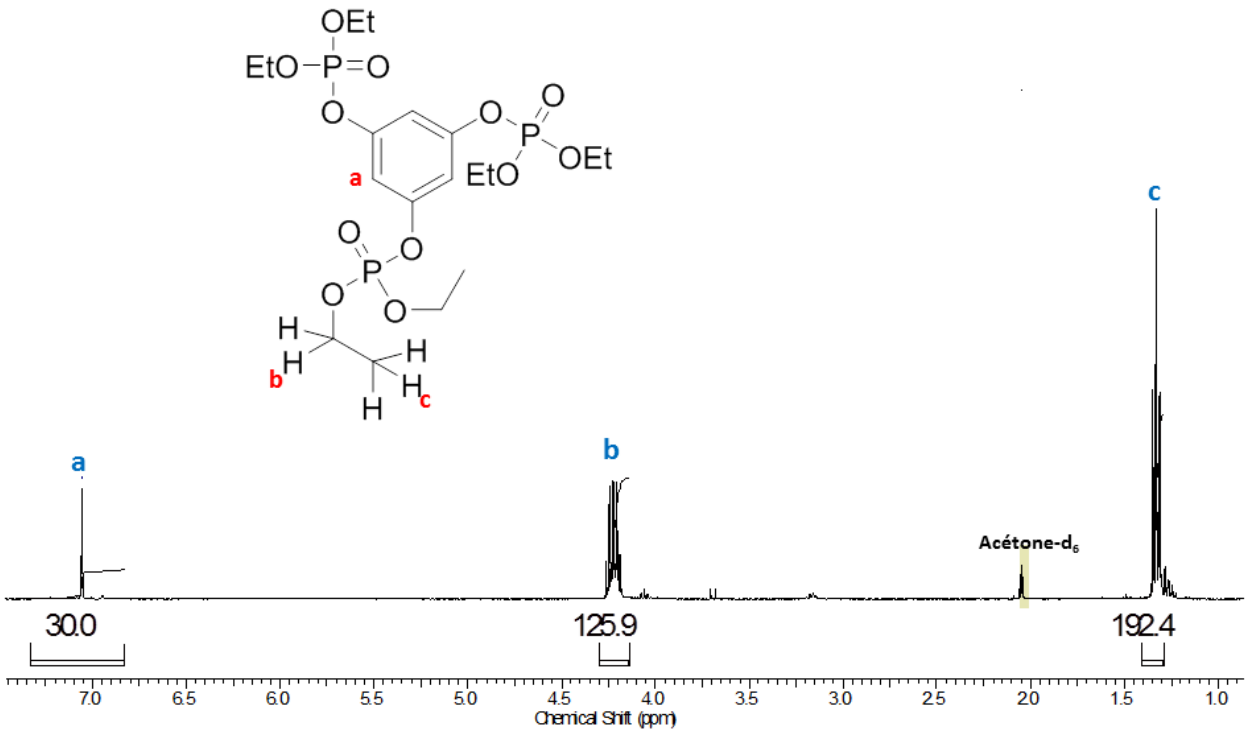



**Figure 5 : Spectre RMN-1H du phloroglucinol tri-diéthylphosphate**

En revanche, lors du greffage du chlorophosphate de diphényle, les signaux RMN-$^{1}$H des protons aromatiques du pholoroglucinol et ceux du phosphate sont superposés. L'analyse RMN-$^{1}$H ne permet donc pas de déterminer la fonctionnalité phosphate du produit de réaction. Cependant, une analyse RMN-$^{13}$C montre des signaux différents entre des carbones aromatiques du phloroglucinol et ceux du diphényl phosphate. Nous avons donc choisi d'utiliser la RMN-$^{13}$C quantitative pour déterminer la fonctionnalité phosphate du produit de réaction (FigureI.6). On choisit de comparer les intégrations des signaux des atomes de carbones aromatiques en positions méta du phosphate : les signaux *b* et *d* correspondants respectivement au phloroglucinol et au groupement phényle. Le rapport de leur intégration confirme une fonctionnalité de trois.

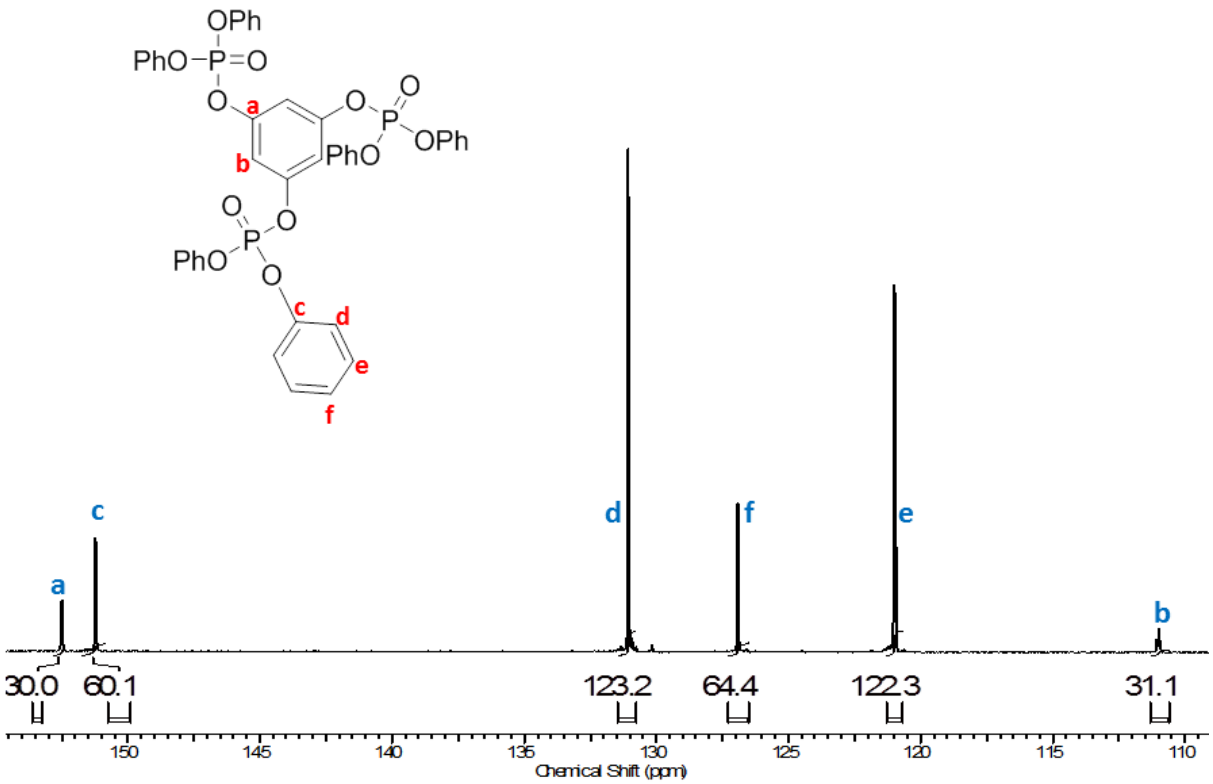
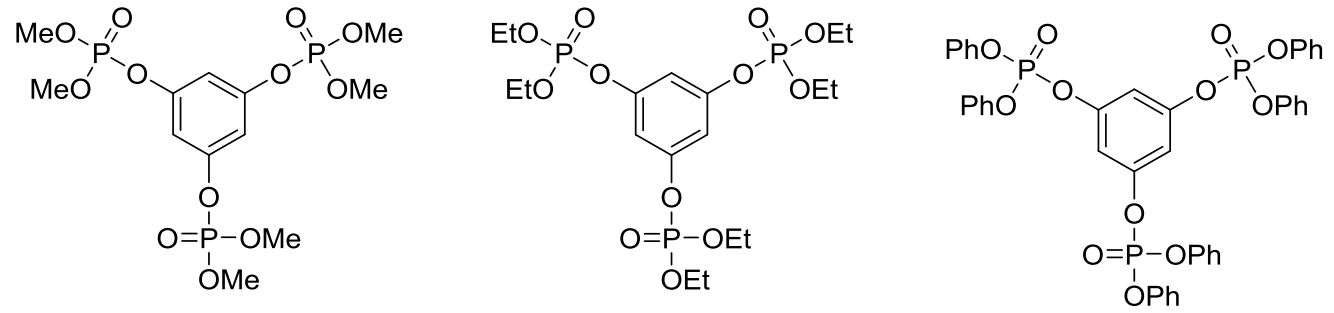



**Figure 6 : Spectre RMN-$^{13}$C quantitative du phloroglucinol tri-diphénylphosphate**

Les analyses RMN-$^{1}$H ou $^{13}$C quantitatives sur les trois RFP synthétisés montrent que des fonctionnalités égales à 3 sont obtenues dans les trois cas, confirmant ainsi la substitution totale des groupements hydroxy et donc la fonctionnalisation totale du phloroglucinol. Le rendement moyen de ces synthèses est de 65%.

Trois dérivés tri-phosphate du phloroglucinol possédant des groupements R de différentes masses molaires et donc différents taux de phosphore sont obtenus (FigureI.7) et seront utilisés comme retardateurs de flamme additifs en matrice époxy. Les propriétés ignifugeantes de ces dérivés triphosphatés du phloroglucinol ainsi que l'impact de leur incorporation sur le réseau thermodurcissable seront évalués dans le chapitre suivant.




Phloroglucinol-tris diméthylphosphate
**P3P(OMe)**
**20.7 w%P**

Phloroglucinol-tris diéthylphosphate
**P3P(OEt)**
**17.5w%P**

Phloroglucinol-tris diphénylphosphate
**P3P(OPh)**
**11.3w%P**

**Figure 7 : Structures et nomenclatures des dérivés tri-phosphate du phloroglucinol**

Dans le but de créer des RFP réactifs, des essais de fonctionnalisations partielles ont été réalisés en réduisant la quantité de chlorophosphates afin de conserver des groupements hydroxy pour un autre type de fonctionnalisation qui permettra le greffage de fonctions réactives. Nous avons utilisé un ratio chlorophosphate/phloroglucinol = 1/1.

Cependant les analyses RMN-$^{1}$H montrent l'obtention d'un mélange composé majoritairement de phloroglucinol et de phloroglucinol tris-phosphate. Il semble que la substitution du premier groupement hydroxy augmente le caractère nucléophile des alcoolates restants, favorisant ainsi la fonctionnalisation totale des groupements hydroxy présents sur une même molécule devant la fonctionnalisation partielle. L'étude menée par Marosi et al.[103] sur la phosphorylation/phosphinylation de certains biophénols a également montré que la phosphorylation du phloroglucinol n'est pas sélective et ne permet pas d'obtenir le dérivé monophosphate du phloroglucinol. Cette voie de synthèse n'est donc pas poursuivie.

Afin de permettre à la fois le greffage de fonctions phosphorées et de fonctions réactives sur la structure du biophénol, une autre stratégie sera donc mise en place (partie II)2)).

### II) 1) 2) Greffage d'halogénophosphonate sur un biophénol par réaction de Williamson

Comme expliqué précédemment, afin de favoriser une action en phase condensée de nos RFP, nous visons des structures type phosphate et phosphonate. Nous nous intéressons maintenant à la synthèse de structures type phosphonate par fonctionnalisation directe du phloroglucinol. Nous choisissons dans ce cas aussi de procéder par éthérification de Williamson, mais cette fois-ci, le précurseur phosphoré doit posséder au moins un atome de carbone entre les

atomes de phosphore et d'halogène. Pour des raisons économiques, notre choix se porte sur le 2-bromoéthyle phosphonate de diéthyle. Nous réalisons donc la phosphonation du phloroglucinol par le 2-bromoéthyle phosphonate de diéthyle en présence de triéthylamine selon la réaction suivante (Schéma II.5). Les conditions réactionnelles les mêmes que celles utilisées lors de la phosphatation du phloroglucinol décrite précédemment.

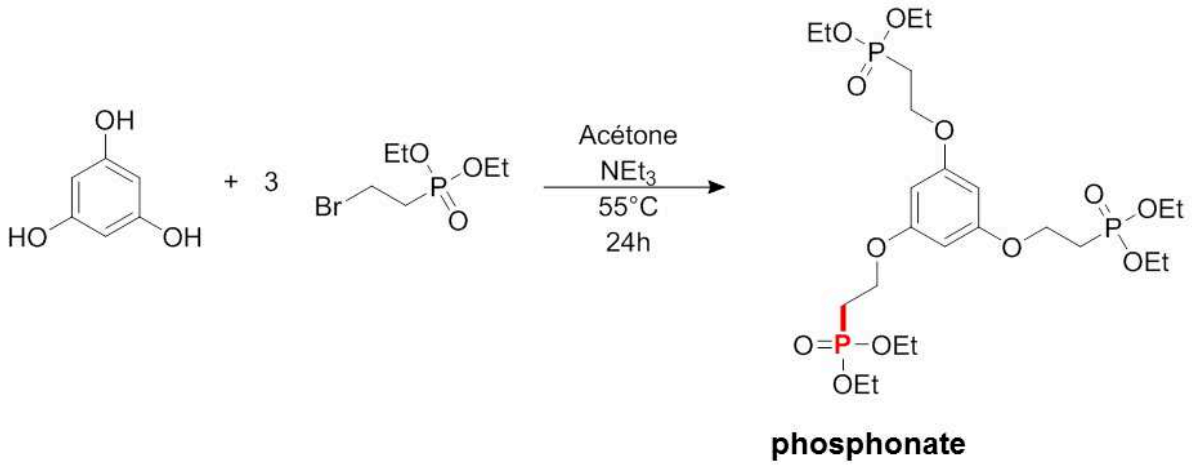



**Schéma 5 : Phosphonation du phloroglucinol par le 2-bromoéthyle phosphonate de diéthyle**

La réaction est suivie par RMN-$^{31}$P sur 24h : on observe un shift du signal initial du 2-bromoéthyle phosphonate de diéthyle de 25.95 vers 17.06 ppm. Bien que non quantitative, l'analyse RMN-$^{31}$P découplée permet d'évaluer l'avancement de la réaction qui est de 98% après 24 h de réaction (Figure 8).

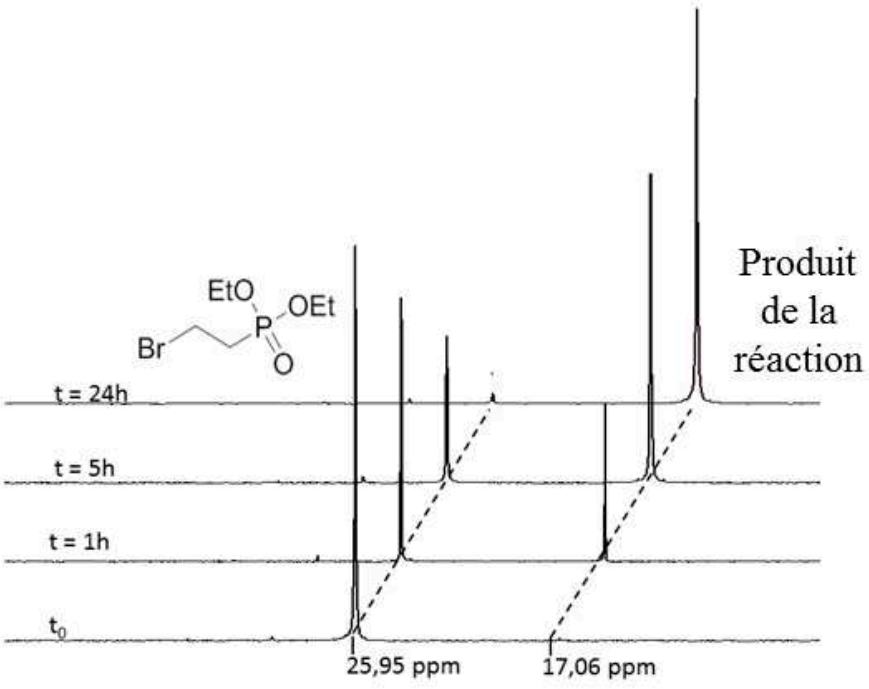



**Figure 8 : Suivi de la phosphonation du phloroglucinol en RMN $^{31}$P**

**2-bromoéthyle phosphonate de diéthyle(25,95ppm), produit de la réaction (17,06 ppm)**

Cependant, le déplacement chimique observé en RMN-$^{31}$P de 8.9 ppm est trop important pour être dû à la réaction de Williamson. En effet, la réaction de Williamson n'entraînerait pas de modification de l'environnement chimique direct de l'atome de phosphore. Un déplacement chimique du signal RMN-$^{31}$P de l'ordre de 2 à 3 ppm est attendu. Ce résultat nous montre que la réaction attendue n'est pas celle qui a eu lieu.

Une analyse RMN-$^{1}$H est donc effectuée pour identifier le composé obtenu. Nous constatons que les signaux des protons aromatiques du phoroglucinol à 5,65 ppm sont inchangés en fin de réaction. Nous observons également que les signaux des protons des groupements hydroxy du phloroglucinol à 8,94 ppm sont toujours présents en fin de réaction et leur intégration est elle aussi inchangée. La réaction n'a donc pas lieu sur le phloroglucinol. En revanche, on observe la disparition des signaux des protons des –$CH_2$- du précurseur phosphoré et l'apparition d'un signal à 4,02 ppm correspondant à la fonction vinyle (Figure 9).

L'hypothèse de la réaction d'élimination suivante est donc posée (Schéma 6). En effet, lors d'une réaction de SN2, il y a toujours compétition entre substitution et élimination[104].

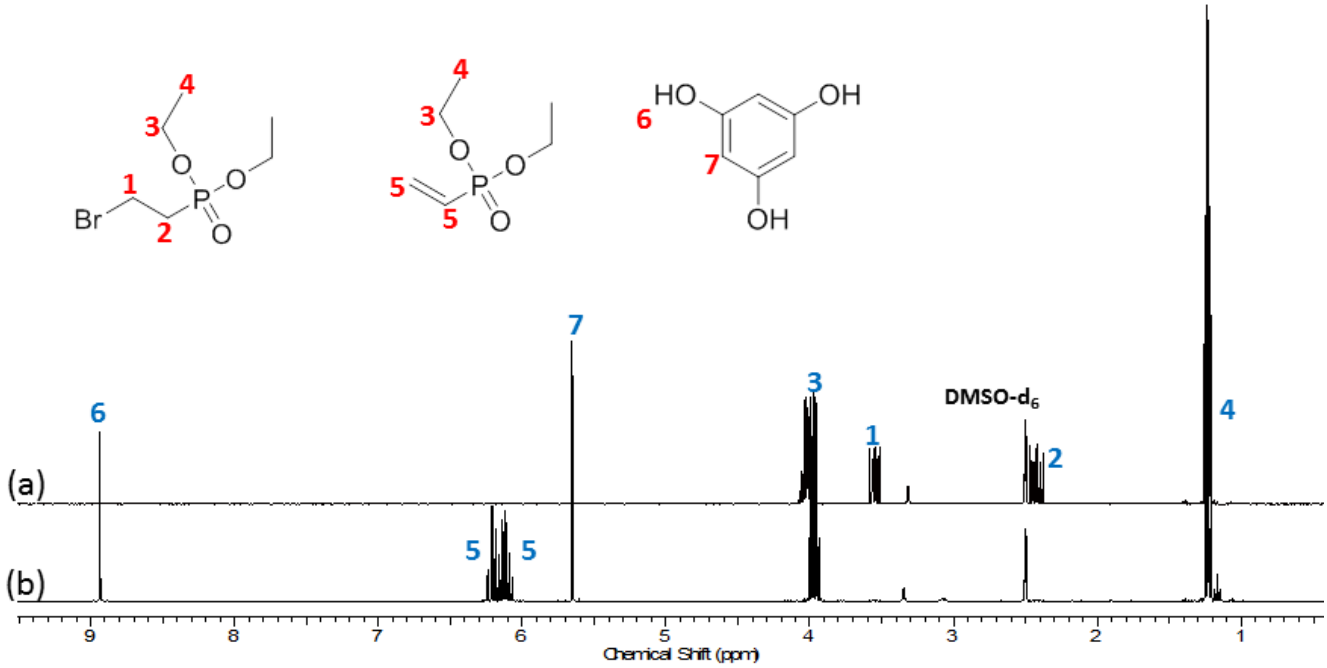



**Figure 9: Spectre RMN-$^{1}$H du 2-bromoéthylephosphonate de diéthyle (a) et du mélange réactionnel brut (b)**

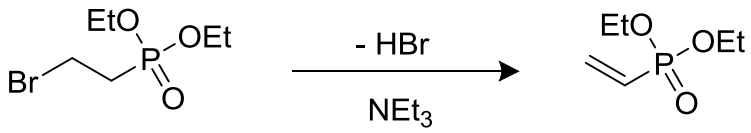



**Schéma 6 : Déshydrohalogénation du 2-bromoéthyle phosphonate de diéthyle**

Une analyse RMN-$^{31}$P d'un vinylphosphonate de diéthyle commercial ($\delta_{RMN\text{-}31P}$ = 17,05 ppm) confirme l'hypothèse de la déshydrohalogénation du 2-bromoéthyle phosphonate de diéthyle.

Nous supposons une nucléofugacité des halogènes trop faible lorsqu'ils sont liés à un atome de carbone, favorisant l'élimination devant la substitution. En effet, le caractère nucléofuge de l'atome d'halogène dépend de sa polarisabilité ainsi que de la différence entre son électronégativité et celle de l'atome auquel il est lié. Le carbone étant plus électronégatif que le phosphore, l'atome de brome du 2-bromoéthyle phosphonate de diéthyle est donc un moins bon groupe partant que l'atome de chlore des chlorophosphates utilisés précédemment, ce qui rend la réaction d'élimination prépondérante sur la SN2.

La fonctionnalisation du phloroglucinol en une étape par des précurseurs phosphorés de type chlorophosphate à permis de synthétiser trois dérivés tri phosphates qui seront utilisés comme RFP additif dans une résine époxy. En revanche, l'utilisation d'un précurseur phosphoré de type bromophosphonate dans les mêmes conditions conduit à la réaction d'élimination et n'a donc pas permis la synthèse du phloroglucinol tri-phosphonate. Les échecs de synthèse de dérivés mono-phosphate du phloroglucinol nous orientent vers un autre type de stratégie de fonctionnalisation afin de permettre le greffage d'un deuxième type de fonction sur la structure du phloroglucinol.

## II) 2) Synthèses de RFP additifs et réactifs par fonctionnalisation en deux étapes du phloroglucinol

Dans cette partie, nous nous intéressons à la synthèse de différents RFP, additifs et réactifs par fonctionnalisation en deux étapes du phloroglucinol. La stratégie consiste dans un premier temps en une fonctionnalisation totale du biophénol par des fonctions possédant une réactivité permettant l'intégration au réseau thermodurcissable (fonctions époxy). Puis, dans une seconde étape les fonctions réactives sont partiellement ou totalement fonctionnalisées par un précurseur phosphoré pour synthétiser respectivement un RF phosphonate réactif ou additif (Figure 10).

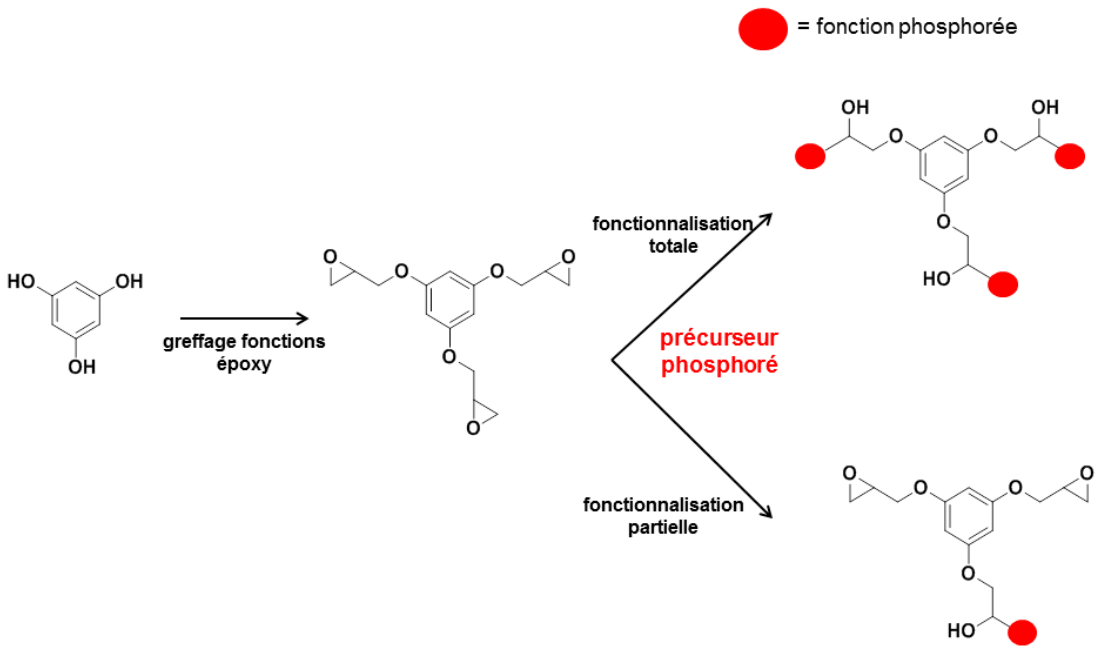



**Figure 10 : Stratégie de fonctionnalisation indirecte du phloroglucinol**

### II) 2) 1) Première étape de fonctionnalisation : Glycidylation du phloroglucinol

Cette première étape de fonctionnalisation a pour objectif d'apporter la réactivité au futur RFP et consiste donc à greffer des fonctions réactives sur les groupements hydroxy du phloroglucinol. Afin de créer un lien covalent entre le RF phosphoré et la matrice époxy, il est possible d'introduire différentes fonctions réactives. Pour obtenir un agent réticulant du système époxy amine, il existe plusieurs possibilités. En effet, nous savons que les cycles oxiranes sont réactifs vis-à-vis de différentes fonctions telles que : les amines, les acides carboxyliques, les anhydrides, les alcools ou encore les thiols[16]. Cependant l'introduction d'un troisième type de fonction possédant une réactivité différente au sein du système époxy-amine entrainerait une réticulation en « deux temps » qui ne permettrait pas une incorporation optimale du RFP au sein du réseau thermodurcissable lors de sa formation. Nous nous concentrons donc sur les fonctions déjà présentes dans le système époxy-amine, soit les amines primaires et les cycles oxiranes.
La structure d'une amine primaire influe fortement sur sa réactivité. Il est donc peu probable qu'un phloroglucinol greffé amine primaire ait la même réactivité que l'agent de réticulation cycloaliphatique envisagé pour la réalisation des matériaux.

Pour toutes ces raisons, nous choisissons de travailler avec des fonctions glycidyles de réactivité comparable à celles du précurseur époxy (DGEBA : Bisphénol A diglycidyle éther) qui formera le réseau afin d'obtenir un RFP réactif qui jouera le rôle de co-précurseur époxy.
Il existe plusieurs voies de synthèse pour greffer des fonctions glycidyle sur les groupements hydroxy. Parmi les voies possibles, dans le cas présent, seule la glycidylation par SN2 est envisagée.

Il est possible de réaliser la glycidylation des groupements hydroxy par l'épichlorhydrine [16, 105]en une étape (SN2). L'épichlorhydrine est largement utilisée pour la synthèse d'époxy thermodurcissables, tant dans la recherche académique[106-108] que dans l'industrie[109, 110]. Traditionnellement, l'épichlorhydrine était fabriquée par chlorohydrination du chlorure d'allyle obtenu lui-même par réaction de chlore sur du propylène[111]**.** L'épichlorhydrine était même utilisée jusqu'il y a peu pour la production de glycérol. De plus, l'épichlorhydrine présente l'avantage d'être potentiellement biosourcée. En effet, depuis peu, l'essor de l'industrie des biocarburants s'est accompagné de la production de glycérol biosourcé comme sous-produit en

quantité importante. La production d'épichlorhydrine à partir de glycérol est ainsi devenue économiquement intéressante. Solvay a ainsi breveté[112] le procédé EPICEROL™ en avril 2007.

Cette voie de synthèse permet de greffer des fonctions époxy sur les groupements hydroxy en une seule étape. Cependant, bien que la réaction de glycidylation par substitution nucléophile (SN2) soit majoritaire, elle s'accompagne de réactions secondaires par ouverture du cycle oxirane. En effet, la première étape de la glycidylation consiste en la déprotonation des phénols par une base. Les phénolates ainsi formés ont la possibilité d'attaquer tous les carbones de l'épichlorhydrine, donnant donc trois réactions possibles (Schéma 7).

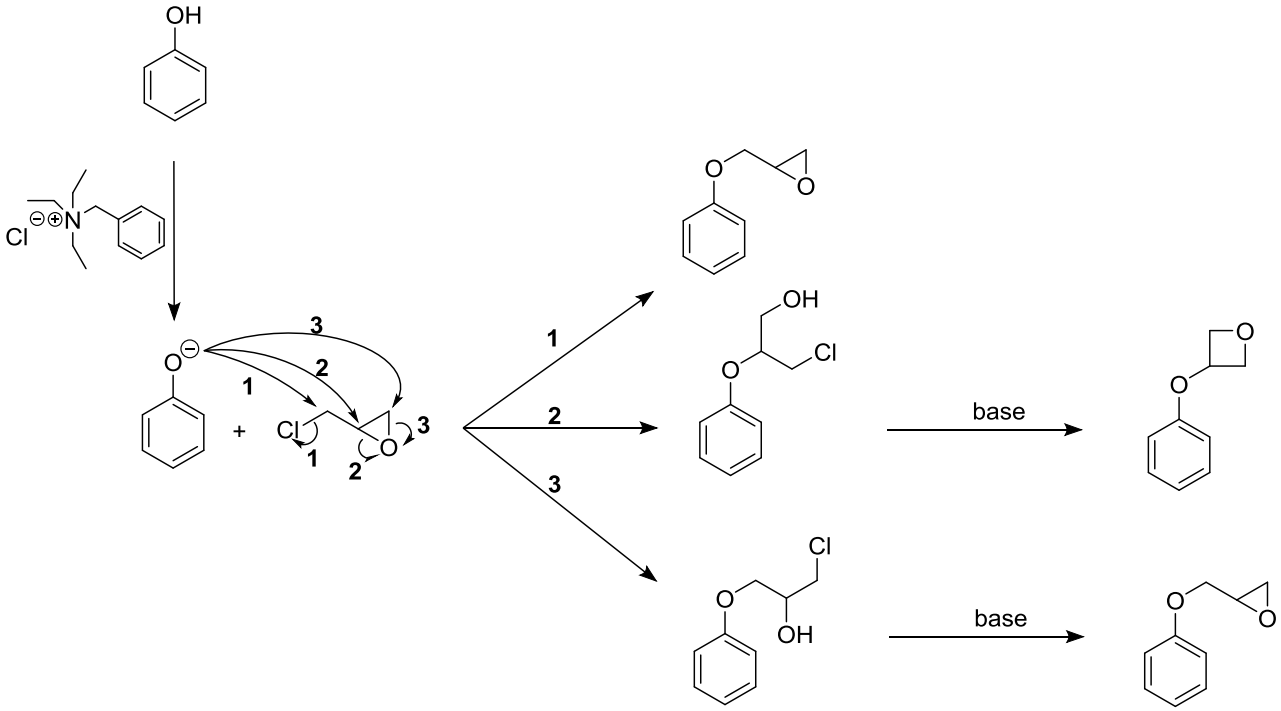



**Schéma 7 : Mécanisme de glycidylation par SN2 (voie 1), par ouverture du cycle époxy suivie d'un traitement basique (voie 3) et formation d'oxétane (voie 2)**

Les produits intermédiaires des voies 2 et 3 nécessitent une étape de fermeture des cycles par un traitement basique. Cependant, les fonctions époxy fermées obtenues par la voie 1 sont sensibles au pH et peuvent s'ouvrir en milieu basique. Les conditions de ce traitement doivent donc être douces afin de réussir à refermer les époxy (et oxétane) ouvertes sans ouvrir les fonctions époxy de l'épichlorhydrine greffée par SN2. Il est difficile par cette voie de synthèse d'obtenir un composé dont la fonctionnalité époxy finale correspond à la fonctionnalité hydroxy initiale.

On réalise donc la glycidylation du phloroglucinol selon la méthode décrite par Aouf et al[113].

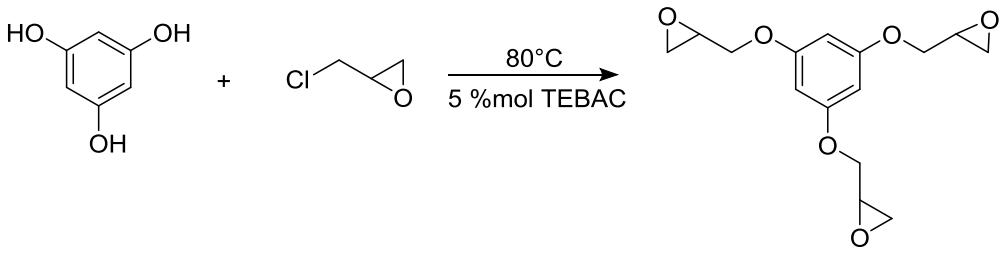



**Schéma 8 : Glycidylation du phloroglucinol**

L'analyse RMN-$^1$H du produit obtenu (Figure 11) permet de déterminer sa fonctionnalité époxy. En prenant pour référence l'intégration des protons aromatiques, la fonctionnalité époxy du biophénol époxydé est déterminée par intégration du signal correspondant au proton du carbone tertiaire de la fonction glycidyle à 3.3 ppm, soit environ égale à 2,5 époxy/phloroglucinol.

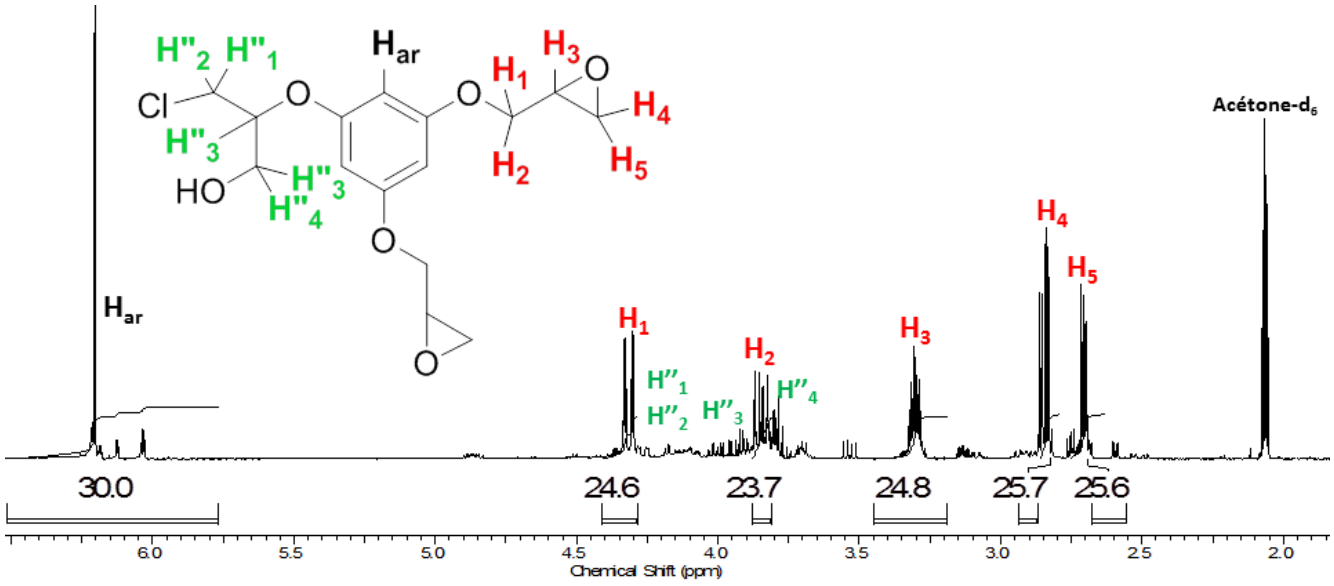



**Figure 11 : Spectre RMN-$^1$H du phloroglucinol époxydé dans $(CD_3)_2CO$**

Pour confirmer la fonctionnalité époxy déterminée par RMN-$^1$H, nous choisissons d'utiliser une autre technique qui consiste à mesurer la température de transition vitreuse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de différents matériaux réticulés (par une diamine de

fonctionnalité connue précisément) en considérant des fonctionnalités époxy différentes. Le matériau dont la température de transition vitreuse (de la première montée en température) est la plus élevée est le plus proche de la fonctionnalité exacte. Sur l'histogramme (Figure 12) suivant, on constate que la Tg la plus élevée est obtenue pour le matériau considérant une fonctionnalité époxy de 2,6, ce qui est proche de la fonctionnalité époxy déterminée par RMN-$^{1}$H. Pour la suite des travaux, la fonctionnalité de 2,6 sera utilisée.

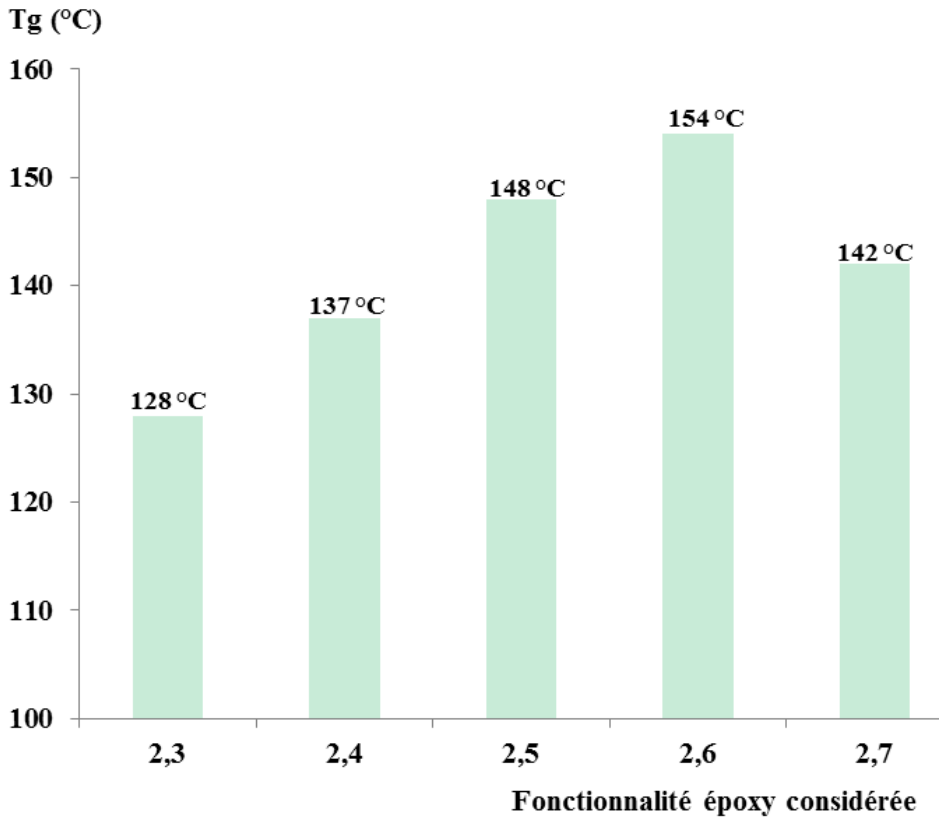



**Figure 12 : Evolution des Tg avec la fonctionnalité époxy du phloroglucinol époxydé considérée**

Cette première étape de greffage de fonctions époxy sur les groupements hydroxy du phloroglucinol a donc permis d'apporter au biophénol la réactivité qui lui permettra de s'intégrer au réseau thermodurcissable en formation.

### II) 2) 2) Seconde étape de fonctionnalisation du phloroglucinol : fonctionnalisation des groupements glycidyles par ouverture de cycle

#### II) 2) 2) 1) Introduction

Parmi les voies de synthèse permettant de fonctionnaliser des fonctions époxy, l'utilisation de précurseurs phosphorés porteurs d'une liaison P-H en milieu basique est la plus répandue. En 1979, Baboulene et al.[114] ont été les premiers à étudier la réactivité des phosphites avec les cycles oxirane en milieu basique pour former des composés du type β-hydroxy phosphonate. D'autre travaux ont utilisé la diéthylphosphite de lithium[115, 116], ou une phosphite de trialkyle avec des catalyseurs du type triflate[117, 118]. Cependant, ces méthodes de fonctionnalisation des cycles oxiranes présentent certains inconvénients tels que des traitements difficiles ou l'utilisation de bases fortes du type BuLi[119] ou NaH[120].

En 2007, Sardarian et al.[121] ont développé une méthode simple permettant la synthèse de β-hydroxy phosphonate dans des conditions douces en utilisant une trialkylphosphite et en catalysant par le chlorure de zinc. Cette méthode a déjà été réutilisée par Catel et al. [122] en 2012 pour synthétiser différents monomères méthacrylates porteurs de groupemente acides phosphoniques à température ambiante. Nous choisissons d'utiliser cette méthode de synthèse pour greffer un groupement phosphonate sur une partie des fonctions époxy du phloroglucinol tri-époxy.

- Ouverture du cycle oxirane par un composé type phosphite :

Comme décrit ci-dessus, les cycles oxiranes présentent une réactivité vis-à-vis des phosphites (Figure X) qui leur permet de réagir par ouverture de cycle en présence d'eau et d'un catalyseur tel que le chlorure de zinc ou le triflate d'aluminium.

Bien que décrit dans la littérature, aucun des travaux n'a établi clairement le mécanisme réactionnel de l'ouverture du cycle oxirane par la trialkylephosphite. L'hypothèse proposée (Schéma II.9) implique la présence d'eau dans le milieu réactionnel en quantité stoechiométrique :

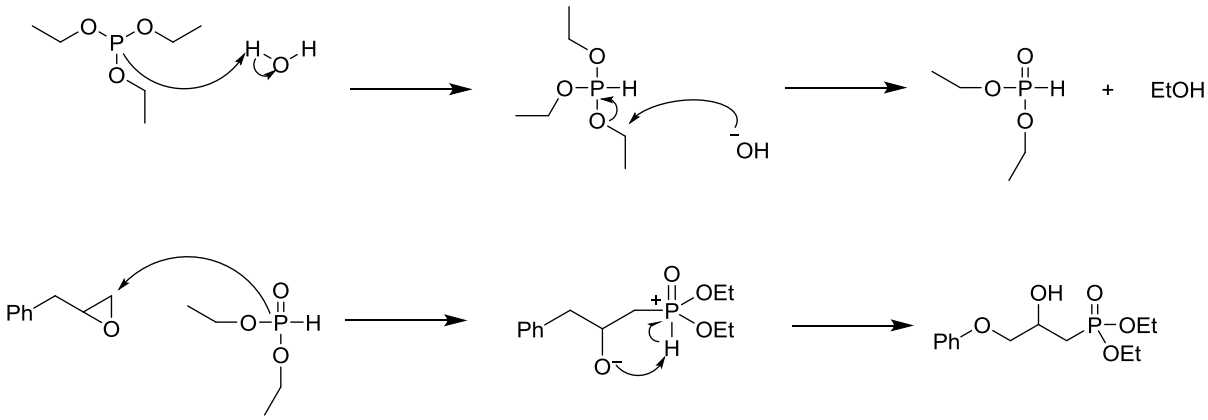



**Schéma 9 : hypothèse de mécanisme réactionnel d'ouverture du cycle oxirane par une phosphite en présence d'eau**

Cette voie de fonctionnalisation présente l'avantage de créer un lien covalent entre l'atome de phosphore de la phosphite et le carbone secondaire du cycle oxirane, ce qui limite l'apport de carbones aliphatiques aux groupements R de la phosphite : cela est souhaitable pour une application du composé en ignifugation.

- L'addition de Mickaël d'un thiol phosphoré :

De par leur forte réactivité, les thiols peuvent réagir soit par réaction radicalaire soit par réaction nucléophile avec une multitude de fonctions, telles que les insaturations C=C et les fonctions époxy. La forte réactivité des thiols s'explique par la combinaison des orbitales d et la densité électronique inhérente au soufre, les thiols sont classés comme nucléophiles mous propices à réagir avec les électrophiles mous dans des réactions de substitution nucléophile ou des additions sur les carbones insaturés en beta d'un carbonyle.

Mais les thiols sont également capables de réagir avec les fonctions époxy par ouverture du cycle selon les mécanismes suivants (Schéma 10). L'utilisation d'une base pour déprotoner le thiol et former le thiolate est nécessaire. Une quantité catalytique de base est suffisante pour amorcer la réaction : la base est régénérée lorsque l'alcoolate issu de l'ouverture de l'époxy capte son proton (Schéma 10, voie b). Le thiol peut lui-même protoner l'alcoolate, reformant ainsi un ion thiolate qui poursuit la réaction sur une autre fonction époxy (Schéma 10, voie c).

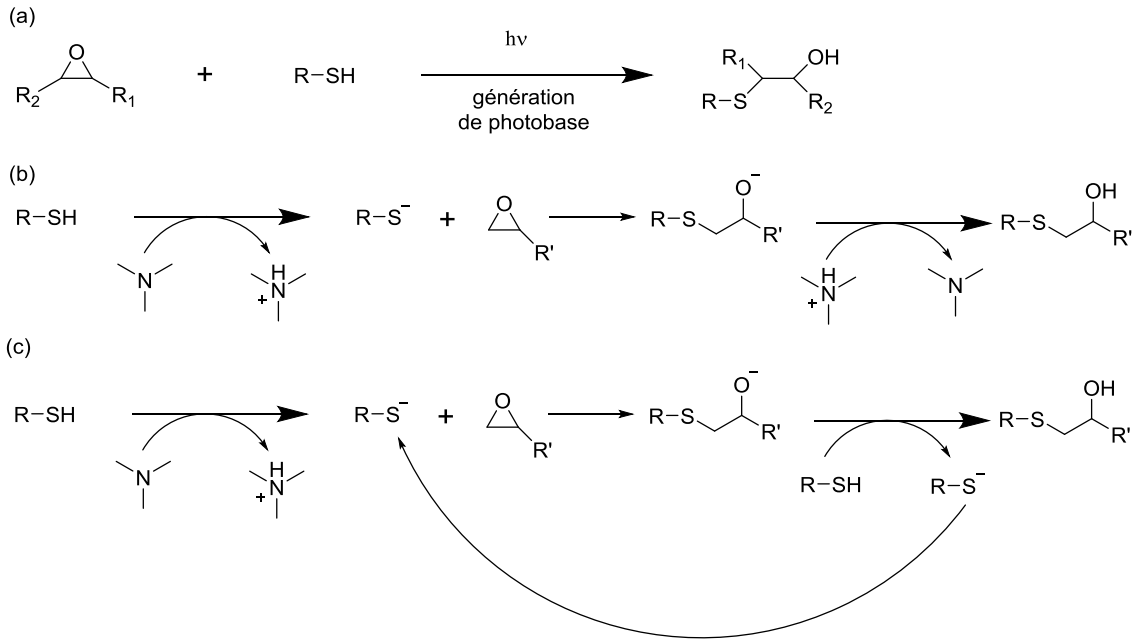



**Schéma 10 : Addition d'un thiol par ouverture de cycle oxirane**

L'excellente réactivité des thiols vis-à-vis des cycles oxiranes permet souvent de considérer cette réaction comme une réaction « click »[123, 124]. Nous choisissons donc d'utiliser cette réactivité pour la fonctionnalisation du phloroglucinol tri-époxy par un précurseur phosphoné porteur d'une fonction thiol. Cependant, à notre connaissance il n'existe aucun thiol phosphoné commercial pouvant être directement utilisé, ce précurseur doit donc préalablement être synthétisé.

Dans les deux cas, ces fonctionnalisations conduisent à la formation de groupements hydroxy en position β des atomes de soufre ou de phosphore. Ce type de groupement est susceptible de créer des liaisons hydrogènes qui participent à la cohésion de réseau thermodurcissable, ce qui améliore les propriétés thermiques et mécaniques de ce dernier.

### II) 2) 2) 2) Ouverture de cycle oxirane par une phosphite

On se propose donc de fonctionnaliser le phloroglucinol tris-époxy (P3EP) synthétisé lors de la première étape de fonctionnalisation par un précurseur phosphoré de type phosphite : la phosphite de triéthyle, selon la réaction suivante :

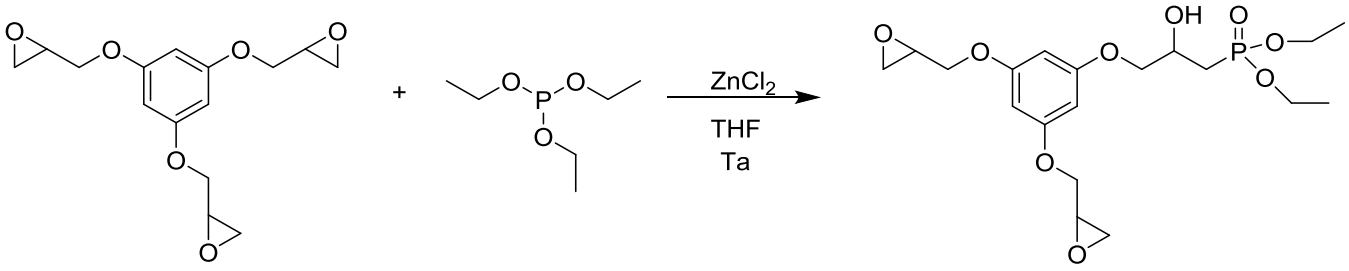



**Schéma 11 : Fonctionnalisation du P3EP par la triéthyle phosphite en présence de chlorure de zinc**

Nous réalisons donc dans un premier temps la fonctionnalisation partielle du P3EP par un équivalent de triéthyle phosphite. Le P3EP est préalablement solubilisé dans le THF, puis on ajoute le catalyseur et enfin la phosphite lentement à température ambiante. La réaction est suivie par RMN-$^{31}$P (Figure 13) et nous observons un important blindage des déplacements chimiques de 138.12 ppm à 28.93 ppm. Le déplacement chimique observé correspond bien à la transformation d'une phosphite en phosphonate.

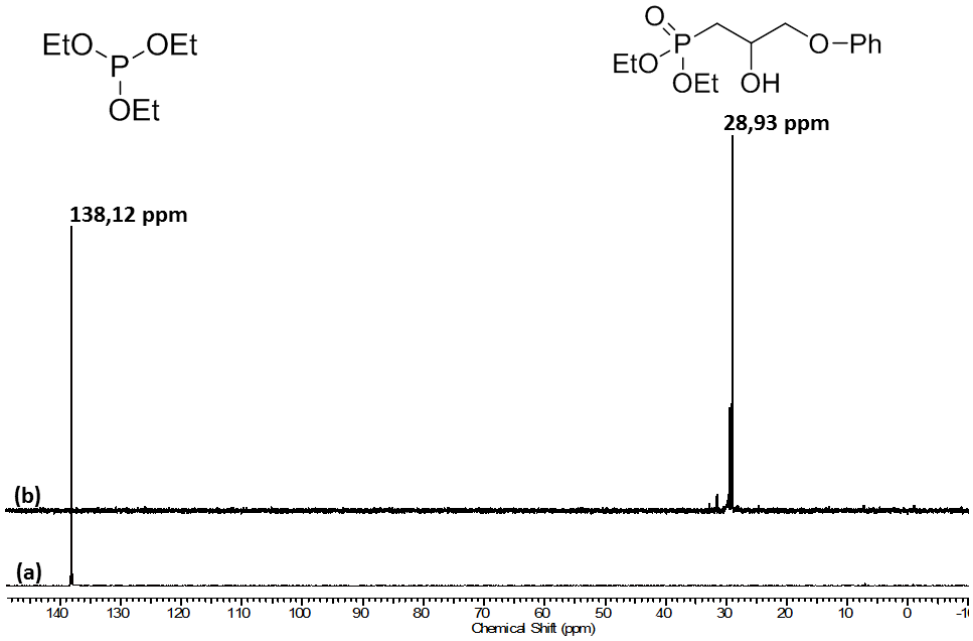



**Figure 13 : Spectres RMN-$^{31}$P de la phosphite de triéthyle (a) et du produit de la réaction (b)**

Le produit de la réaction est également analysé par RMN-$^{1}$H (Figure 14). On observe l'apparition des signaux correspondant aux protons portés par le groupement éthyle du phosphonate à 4,1 ppm (P-C**H$_2$**-) et 1,3 ppm ( P-CH$_2$-C**H$_3$**). L'apparition de signaux

correspondant aux protons portés par le groupement glycidyle fonctionnalisé confirme la réaction. En prenant l'intégration des signaux des protons aromatiques à 6,7 ppm pour référence, on détermine la fonctionnalité époxy du produit de la réaction par intégration du signal correspondant aux protons du carbone tertiaire du cycle oxirane à 3,3 ppm : on observe en fin de réaction que les intégrations des fonctions glycidyle sont réduites d'environ un équivalent : soit une fonctionnalité époxy égale à 1,4.

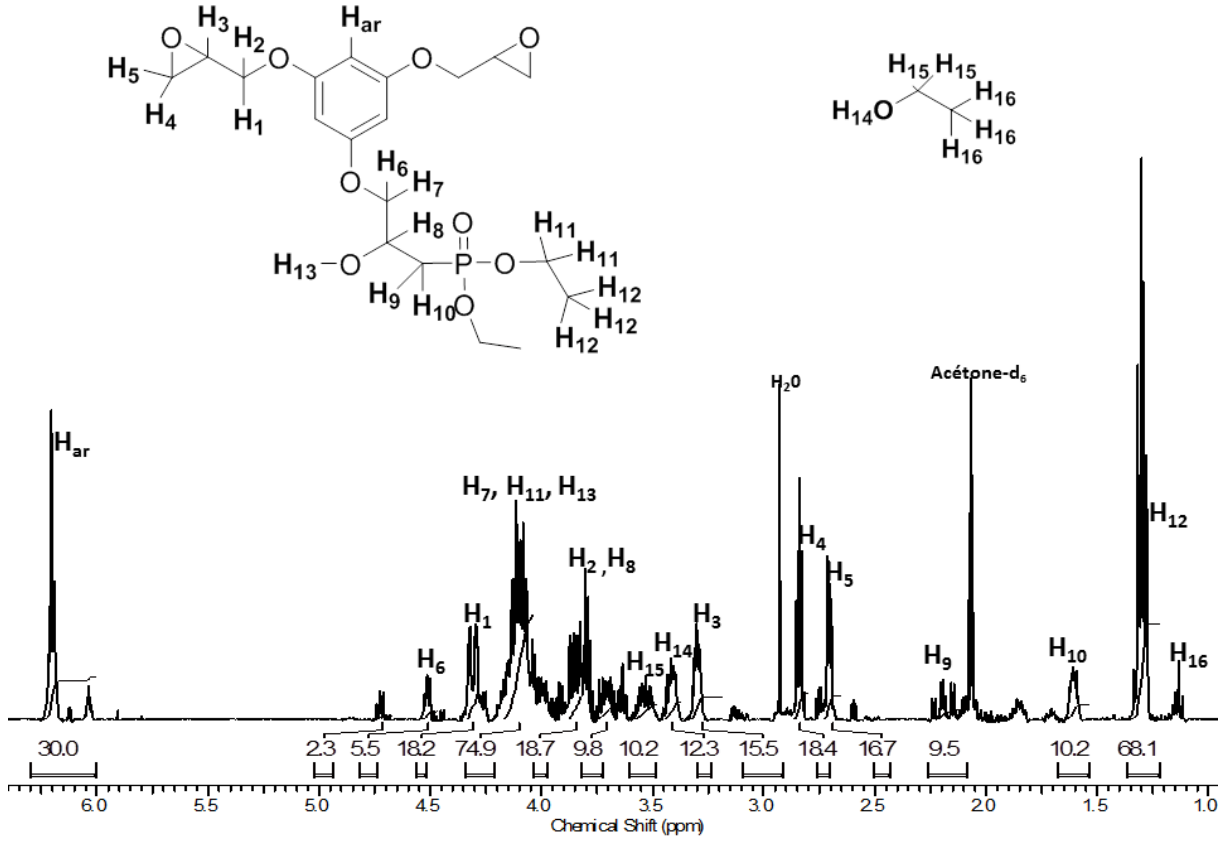



**Figure 14 : Spectre RMN-$^1$H du produit de la réaction**

Une caractérisation d'un mélange du composé obtenu et d'une diamine primaire par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) montre que les fonctions époxy restantes possèdent la même réactivité que celle du phloroglucinol tri-époxy. Le composé obtenu possède donc bien une réactivité qui lui permettra de s'intégrer au réseau thermodurcissable en formation.

Nous obtenons donc un RFP réactif phosphoré de fonctionnalité époxy égale à 1,4.

Dans le but de synthétiser un RFP additif par cette voie de synthèse, des essais de fonctionnalisation totale ont été réalisés dans les mêmes conditions sans succès.

### II) 2) 2) 3) Ouverture de cycle oxirane par addition nucléophile d'un thiol phosphoré

On s'intéresse maintenant à la fonctionnalisation par ouverture de cycle oxirane par l'addition de Michaël d'un thiol phosphoré.

#### II) 2) 2) 3) 1) Synthèse du thiol phosphoré :

- **Etape 1 : Réaction de thiol-ène de l'acide thioglycolique sur l'allyle phosphonate de diéthyle**

La littérature décrit différentes méthodes pour réaliser la synthèse de thiols porteurs d'une fonction phosphorée. Les composés possédant des liaisons S-C-O-P tels que ceux synthétisés par Clouet et al.[125] sont sensibles à l'hydrolyse et thermiquement moins stables que les liaison S-C-P. L'action ignifugeante du RF phosphoré est favorisée si sa dégradation se produit dans la même plage de température que celle de sa matrice. Afin de favoriser cet effet, l'introduction de liaisons faibles dans la structure du RF est à éviter. C'est pourquoi, nous nous intéressons uniquement à la synthèse de composés S-C-P. Pour cela, Farrington et al.[126] ont décrit en 1989 une voie de synthèse en quatre étapes à partir de polyoxyméthylène utilisant le tribromure de phosphore comme agent bromant. Dans les années 1990, deux autres équipes ont synthétisé des composés de ce type en trois étapes avec des « spacer » entre les atomes de soufre et de phosphore du type $(CH_2)_n$, avec n allant de 8 à 10. Cependant, la synthèse décrite par Boutevin et al.[127] en 1998 permet la synthèse de ce type de composés en deux étapes avec un n du spacer plus faible, ce qui réduit la quantité de carbone aliphatique introduit dans la structure du RF. En effet, les carbones aliphatiques sont une excellente source de combustible. Nous choisissons donc de suivre cette dernière méthode.

La synthèse du thiol phosphoné est donc réalisée en deux étapes à partir de l'allyle phosphonate de diéthyle et de l'acide thioacétique selon le schéma II.12. La réaction thiol-ène est réalisée dans un réacteur UV pendant 24h, en présence de 2% molaire de benzophénone comme photoamorceur.

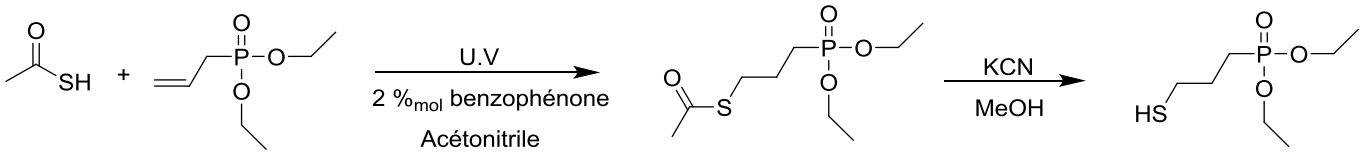



**Schéma 12 : Synthèse du thiol phosphoré par réaction thiol-ène puis hydrolyse**

La première étape (thiol-ène) est suivie en RMN-$^{31}$P. Comme le montre la Figure 15, on observe un changement du déplacement chimique de l'atome de phosphore montrant la modification de son environnement chimique d'environ 4 ppm et une conversion totale de l'allyle phosphonate de diéthyle.

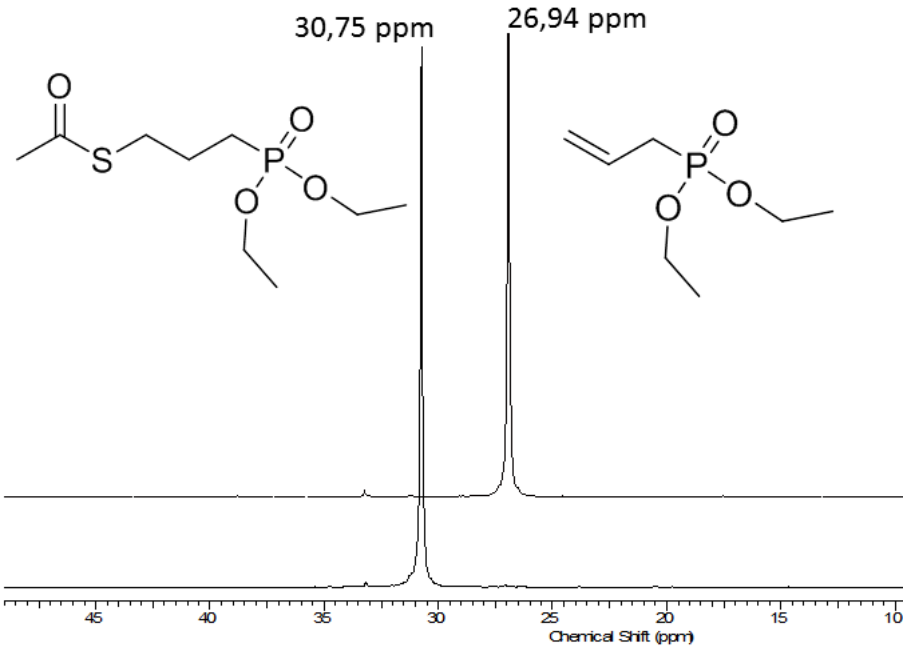



**Figure 15 : Spectre RMN-$^{31}$P du diéthylallyl phosphonate et du S-(3-(diethoxyphosphoryl)propyl) ethanethioate obtenu**

Afin de confirmer que la réaction attendue a bien eu lieu, un suivi de la réaction par RMN-$^{1}$H est également réalisé. Ce dernier montre la disparition des signaux correspondant aux protons portés par l'insaturation C=C (5,3 et 5,7 ppm) et l'apparition des signaux correspondant aux protons des –$CH_2$- (1,7 ppm pour le $CH_2$ en β de l'atome de soufre et 2,9 ppm pour le $CH_2$ en α de l'atome de soufre) formés par la réaction thiol-ène (Figure.15 et II.16).

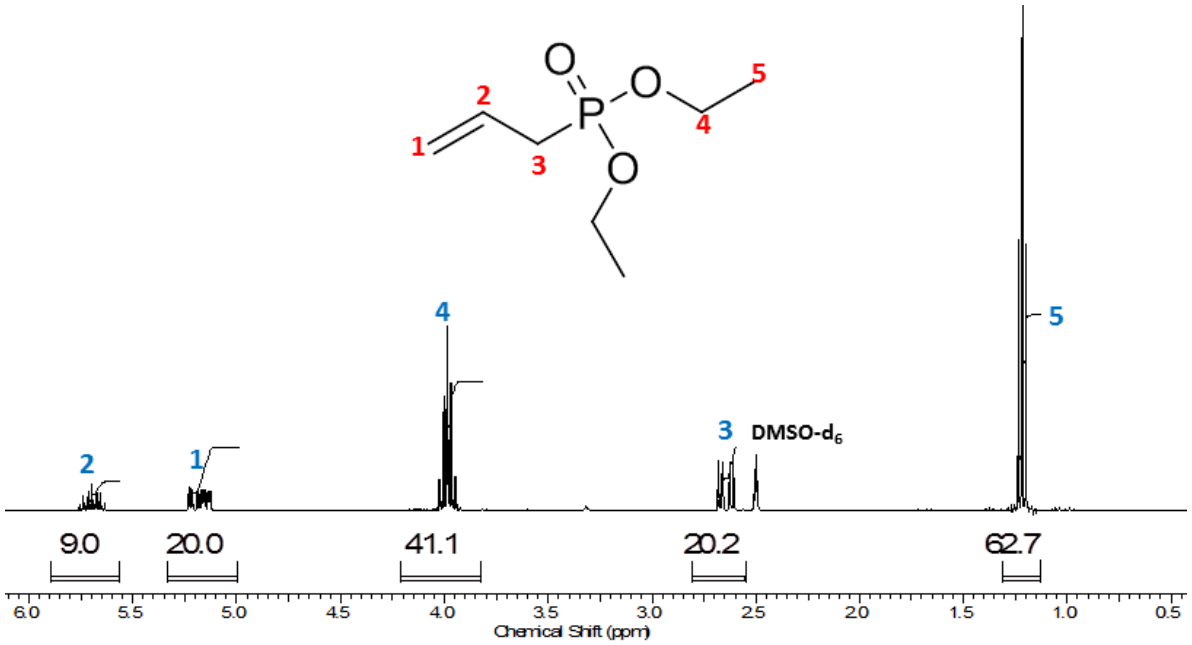



**Figure 15 : Spectre RMN-$^1$H de l'allyle phosphonate de diéthyle**

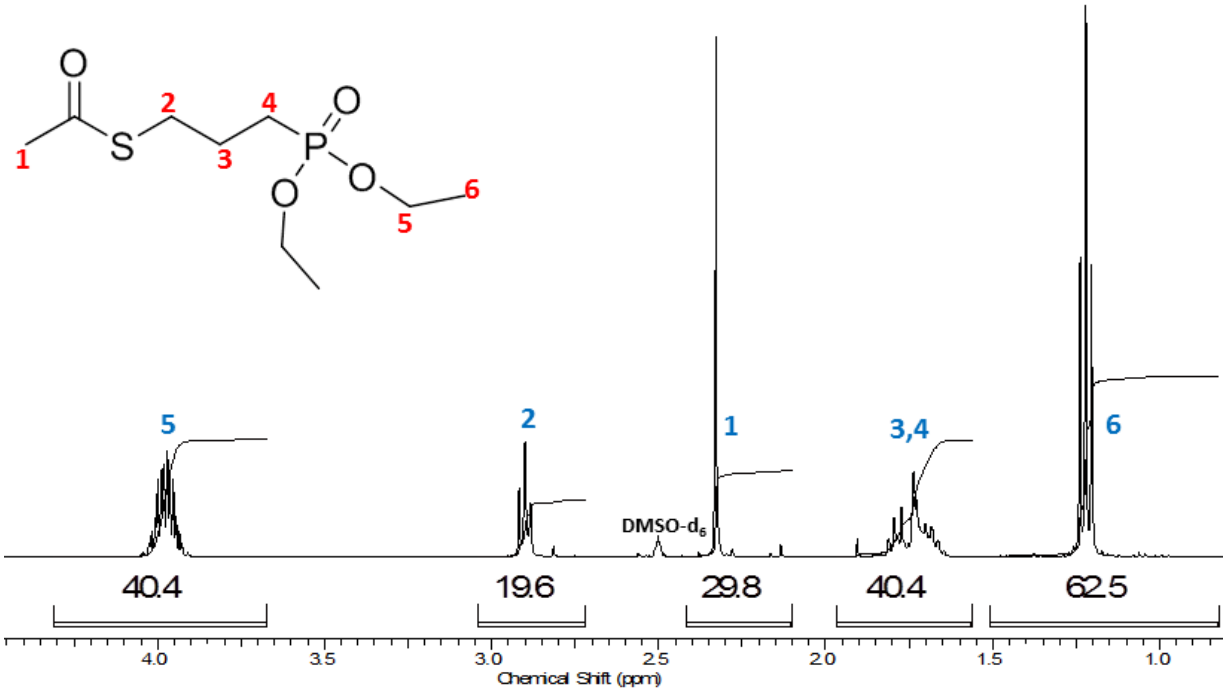



**Figure 16 : Spectre RMN-$^1$H du S-(3-(diethoxyphosphoryl)propyl) ethanethioate**

Après purification et distillation, un rendement de 87 $_w$% est atteint en fin de première étape. Cette même réaction a également été réalisée avec succès sur le vinyle phosphonate de

diéthyle. Cependant, la réactivité moindre et le coût plus élevé de ce réactif ont orienté l'étude sur l'allyle phosphonate de diéthyle malgré une chaine carbonée plus longue d'un $-CH_2-$.

- **Etape 2 : Hydrolyse du S-(3-(diethoxyphosphoryl)propyl) ethanethioate:**

La deuxième étape de synthèse consiste en l'hydrolyse du groupement acétyle. Certains travaux de la littérature[128, 129] ont utilisé une quantité stœchiométrique d'acide chlorhydrique pour réaliser cette hydrolyse. Cependant, cette hydrolyse est réalisable en présence d'une quantité catalytique de KCN dans du méthanol. Nous suivrons donc cette dernière méthode. Dans leur travaux, Boutevin et al.[127] ont proposé le mécanisme suivant (Schéma 13):

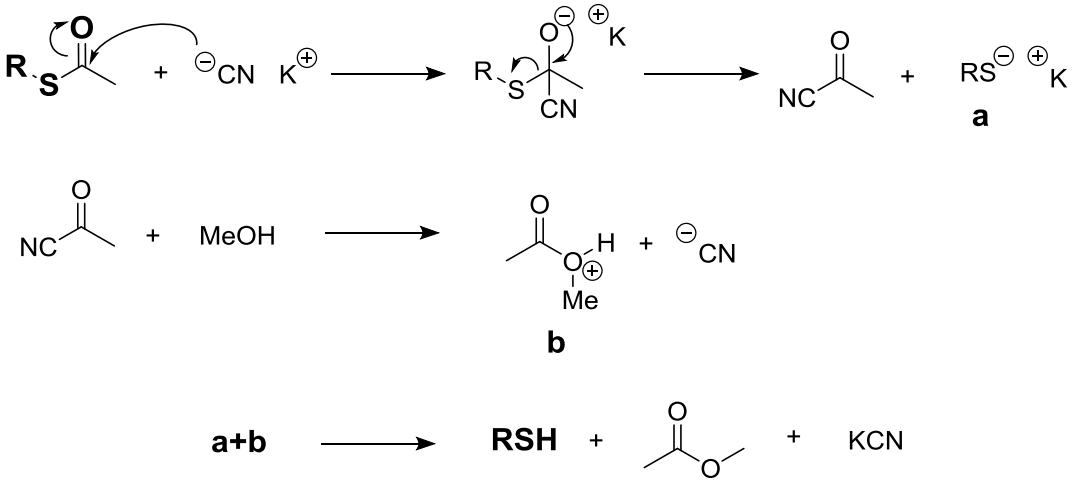



**Schéma 13 : Mécanisme d'hydrolyse de la liaison thioether catalysé par KCN dans le MeOH**

Le produit ainsi obtenu est analysé par RMN-$^1$H et donne le spectre suivant (Figure 17). On observe l'apparition d'un signal large à 2,35 ppm correspondant au proton porté par l'atome de soufre ainsi que la disparition du signal correspondant aux protons portés par le groupement méthyle du S-(3-(diéthoxyphosphoryl)propyl) éthanethioate.

Le thiol-phosphonate diéthyl (3-mercaptopropyl)phosphonate (SP) a donc été synthétisé avec succès.

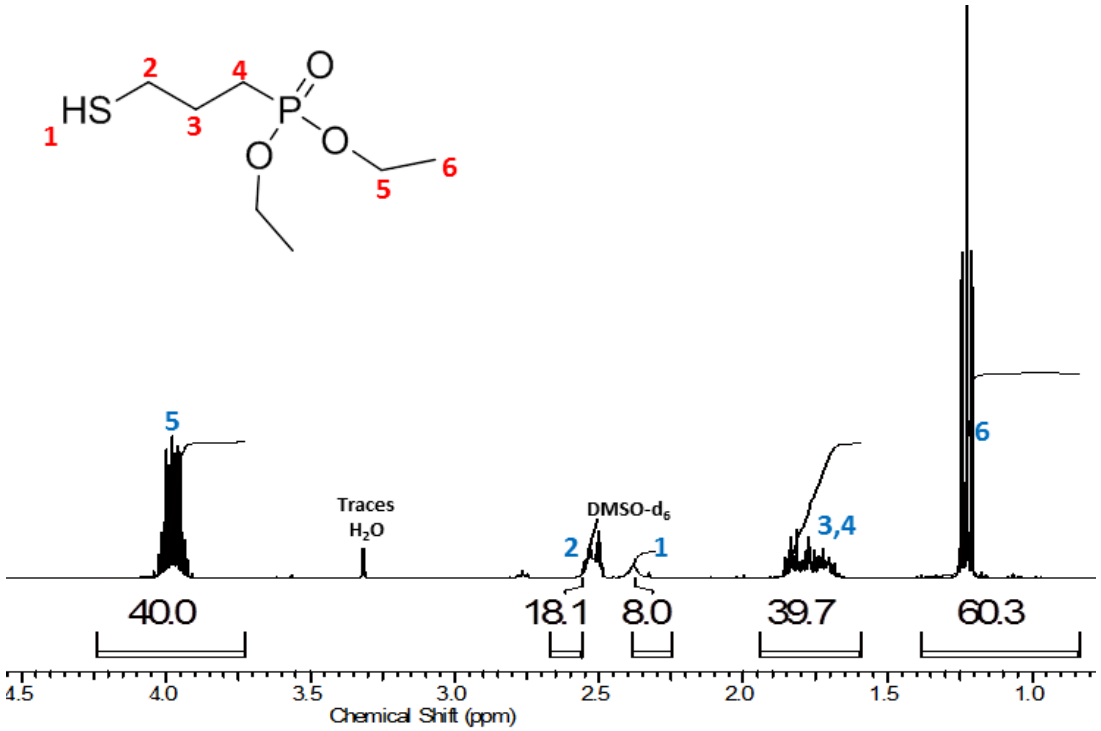



**Figure 17 : Spectre RMN-$^1$H du diéthyl (3-mercaptopropyl)phosphonate**

### II) 2) 2) 3) 2) Fonctionnalisation du phloroglucinol tri-époxy par addition de Mickaël diéthyl (3-mercaptopropyl)phosphonate

Le thiol porteur d'une fonction phosphonate préalablement synthétisé est maintenant utilisé pour fonctionnaliser le phloroglucinol époxydé (P3EP) lors de la première étape de fonctionnalisation. Nous réalisons la fonctionnalisation partielle ou totale du P3EP par SP en modifiant le ratio molaire SP/P3EP, respectivement de 1 à 2,6. La réaction est catalysée par une quantité catalytique de base, nous choisissons d'utiliser une amine tertiaire pour éviter une réaction époxy/base. Nous utilisons donc la triéthylamine pour déprotoner une partie du thiol et catalyser la réaction suivante (Schéma II.14). La réaction est effectuée en masse sous agitation mécanique pendant 2h.

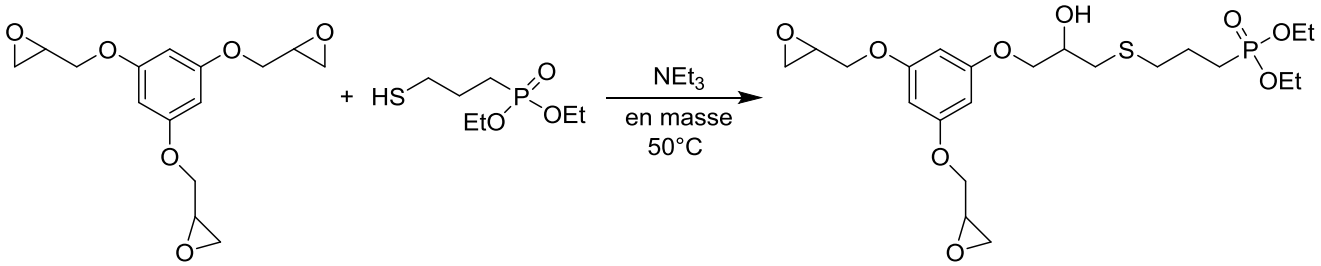



**Schéma 14 : Addition de Mickaël du diéthyle (3-mercaptopropyl)phosphonate (SP) sur le phloroglucinol tri-époxy (P3EP)**

## ➢ Fonctionnalisation partielle du P3EP par SP

Le produit obtenu par fonctionnalisation partielle du P3EP est analysé par RMN-$^{1}$H (Figure 18) et $^{13}$C (Figure 19). Sur la FigureI.18, nous observons la disparition du signal à 2,35 ppm correspondant au proton du thiol, mais également l'apparition d'un signal à 5,20 ppm pour environ un équivalent, correspondant au proton porté par le carbone tertiaire issu de l'ouverture d'un cycle oxirane. Les signaux correspondant aux protons des groupements glycidyle sont toujours présents et leur intégration permet de déterminer que la fonctionnalité époxy du composé est réduite d'environ un équivalent en passant de 2,6 à 1,8.

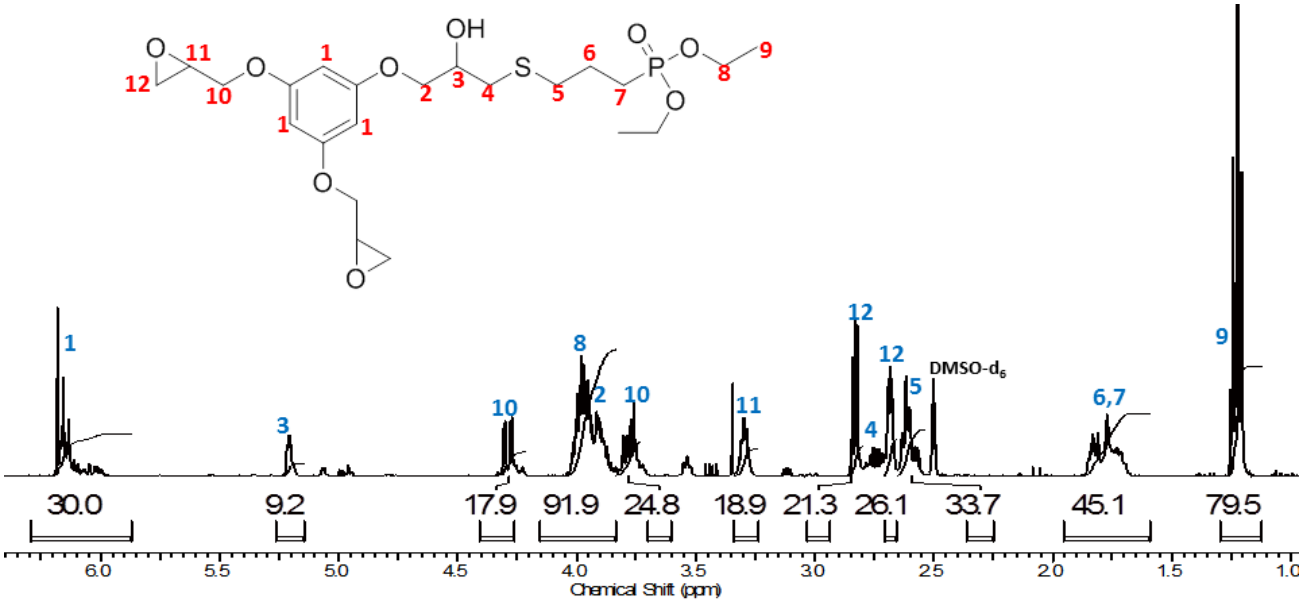



**Figure 18 : Spectre $^{1}$H du produit de la fonctionnalisation partielle du P3EP par SP**

Afin de s'assurer du greffage covalent du thio-phosphonate sur la structure du P3EP, une analyse RMN 2D HMBC $^{1}$H/$^{13}$C (Heteronuclear MultiBond Correlation) est réalisée.

Préalablement, l'attribution des signaux RMN-$^{13}$C (Figure 19) est vérifiée par une analyse RMN 2D HMQC $^{1}$H/$^{13}$C (Heteronuclear Multi-Quanta Correlation). Le spectre 2D de cette analyse (en annexe) confirme la présence des fonctions époxy ainsi que l'ouverture partielle par addition du thiol phosphoré. (Annexe 1)

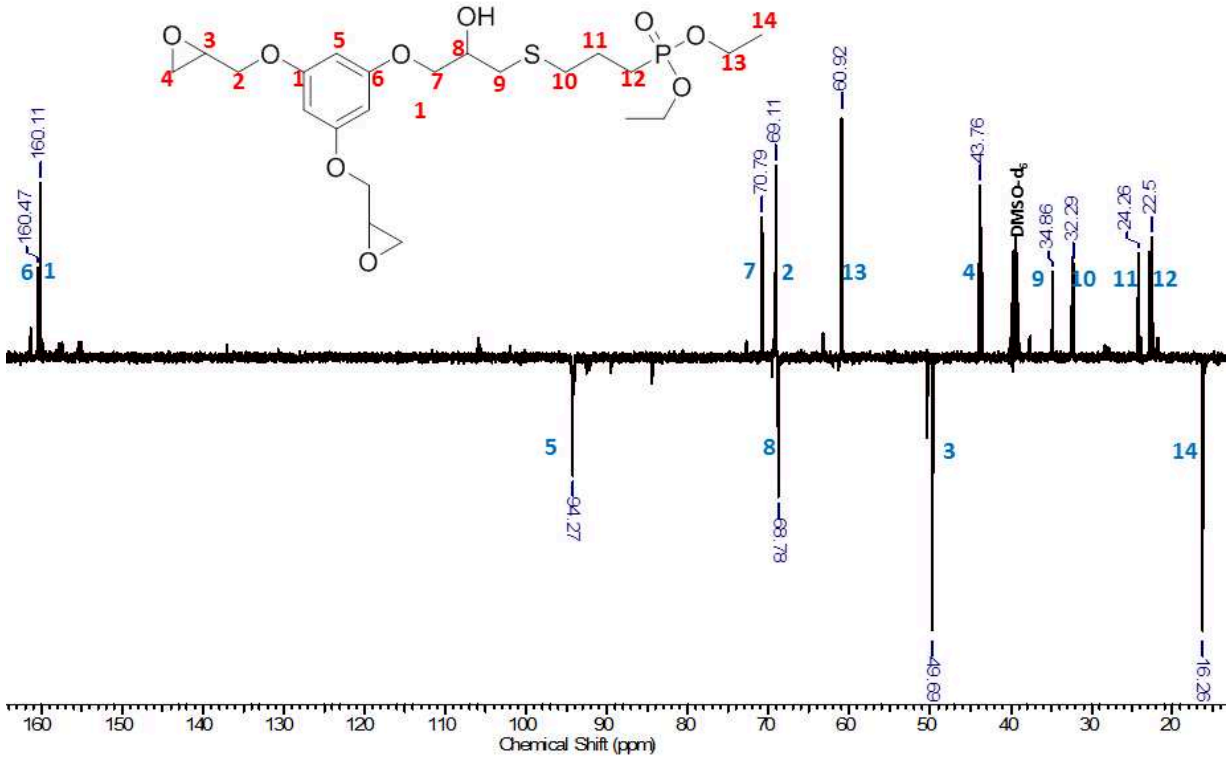



**Figure 19 : Spectre $^{13}$C du produit de la fonctionnalisation partielle du P3EP par SP**

Le spectre RMN 2D HMBC $^{1}$H/$^{13}$C est donné en Figure 20 et permet d'observer un couplage en $^{3}$J entre le signal du carbone secondaire issu de l'ouverture du cycle oxirane ($C_9$) et celui des protons portés par le carbone en position α de l'atome de soufre ($H_5$). Ce résultat prouve le greffage de SP sur P3EP et confirme que l'addition de Mickaël a bien eu lieu. On obtient donc un composé réactif soufré et phosphoré qui sera utilisé comme RF réactif dans des formulations époxy/amine. La fonctionnalité époxy de ce composé déterminée par RMN-$^{1}$H est de 1,8.

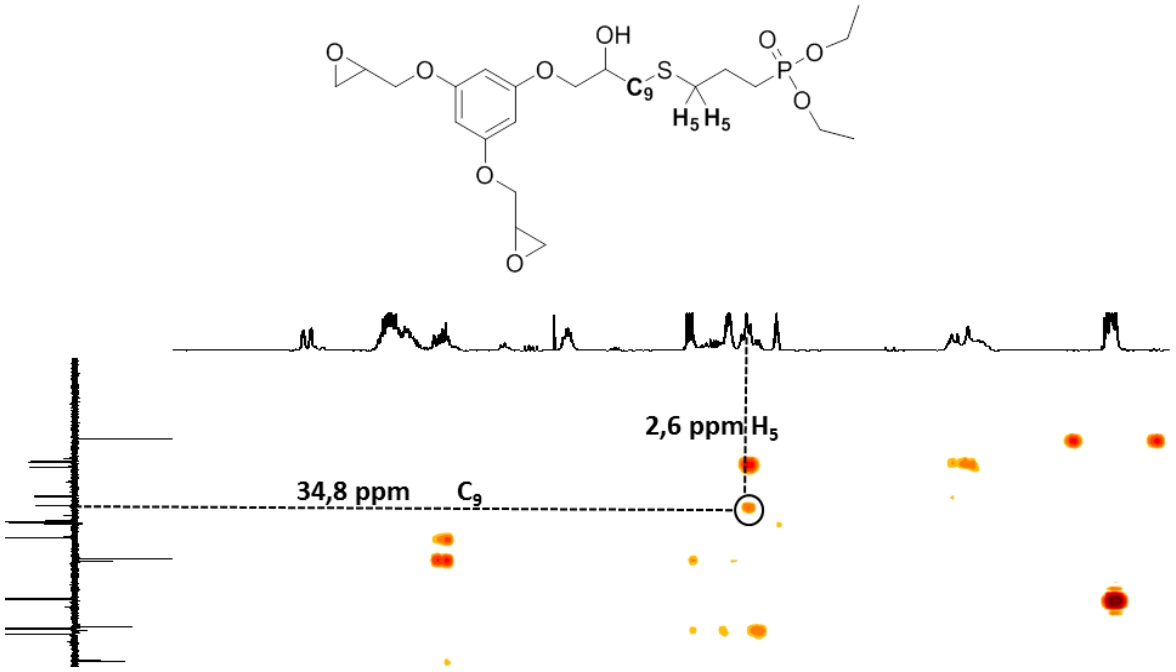



**Figure 20 : Spectre RMN-2D $^{1}H/^{13}C$ HMBC du produit de la fonctionnalisation partielle du P3EP par SP**

## ➢ Fonctionnalisation totale du P3EP par SP

Le produit issu de la fonctionnalisation totale du P3EP par SP est également caractérisé par RMN-1H (Figure 21). On observe la disparition totale des signaux correspondant aux protons des groupements glycidyl. Une analyse RMN-$^{13}$C confirme la conversion totale des fonctions époxy par la disparition des signaux à 43,8 ppm, 49,7 ppm et 69,1 ppm. Une analyse par calorimétrie différentielle à balayage d'un mélange de ce composé et d'une diamine ne montre pas le pic exothermique de la réaction époxy/amine : ce résultat confirme la conversion totale des fonctions époxy. La totalité des fonctions époxy a donc été ouverte par le thiol phosphoré SP. On obtient donc un composé non réactif soufré et phosphoré qui sera utilisé comme RFP additif dans des formulations époxy/amine.

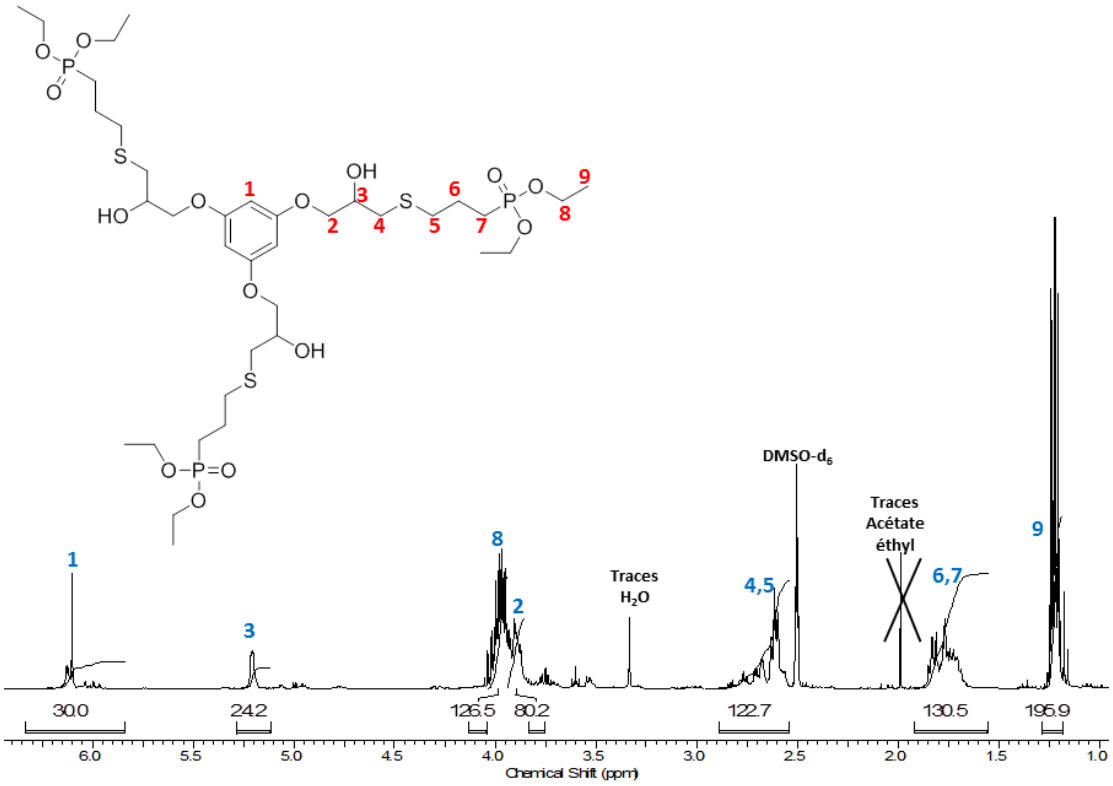



**Figure 21 : Spectre RMN-1H du produit de la fonctionnalisation totale du P3EP par SP**

- La fonctionnalisation partielle conduit au phloroglucinol di-époxy mono-thiophosphonate (**P2EP1SP**) qui sera utilisé comme **RFP réactif de fonctionnalité époxy 1,8.**
- La fonctionnalisation totale conduit au phloroglucinol tri-thiophosphonate (**P3SP**) qui sera utilisé comme **RFP additif**.

Les synthèses présentées dans cette partie ont permis la réalisation de différents RFP additifs et réactifs sur un composé modèle : le phloroglucinol. Cependant, les deux voies de fonctionnalisation par ouverture de cycle oxirane décrites conduisent aux RFP réactifs P2EP1P et P2EP1SP, qui possèdent des fonctionnalités époxy respectivement égales à 1,4 et 1,8 : inférieures à 2 dans les deux cas. Ces RFP réactifs, lorsque utilisés comme co-précurseurs époxy dans une formulation époxy-amine auront pour effet de réduire le taux de réticulation du matériau fini.

Dans le but de corriger ce défaut de fonctionnalité la partie suivante de ce chapitre s'intéresse à la synthèse d'un RFP réactif à partir d'un biophénol de plus haute fonctionnalité en groupements hydroxy que le phloroglucinol (3) : l'acide gallique, dont la fonctionnalité en groupements hydroxy est égale à 4.

## III) Synthèse de RFP réactifs à partir de l'acide gallique

Dans cette partie, nous proposons de réaliser des systèmes RFP réactifs à partir de l'acide gallique selon les voies de synthèse mises en place sur le phloroglucinol dans la partie précédente.

### III) 1) Glycidylation de l'acide gallique par l'epichlorhydrine

Cependant, une étude menée au sein de l'équipe IAM par Aouf et al.[113] en 2013 a déjà montré, lors de la synthèse de précurseurs époxy biosourcés, que la glycidylation de l'acide gallique n'est pas totale et aboutit à un mélange d'acide gallique tri et tétra époxydé. De nouveaux essais réalisés dans des conditions de synthèse optimisées ne permettent pas de dépasser une fonctionnalité finale de 3,4. La gène stérique générée par les trois groupements hydroxy en position ortho les uns des autres peut être responsable de cette fonctionnalisation partielle.

Cependant, il existe une autre voie de synthèse en deux étapes conduisant au groupement glycidyl. Il s'agit d'une allylation des groupements hydroxy par le bromure d'allyle suivie d'une seconde étape d'oxydation des insaturations C=C (Schéma 15).

### III) 2) Epoxydation de l'acide gallique par allylation/oxydation

#### III) 2) 1) Allylation de l'acide gallique par le bromure d'allyle

La réaction d'allylation en présence de bromure d'allyle est elle aussi du type SN2 et permet la fonctionnalisation totale des groupements hydroxy par des fonctions allyl sans réaction secondaire. Malgré cet avantage, la réaction d'allylation est usuellement effectuée dans le diméthylformamide, un solvant classé CMR et qui tend à être subsituté. L'oxydation de ces fonctions allyle s'effectue ensuite en présence d'un oxydant fort (Schéma II.15).

Nous choisissons tout de même de procéder par cette méthode.

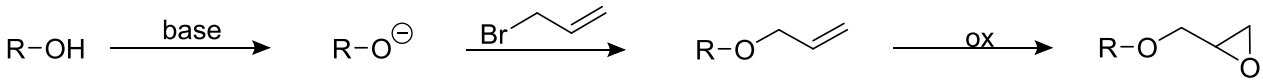



**Schéma 15 : Epoxydation par allylation/oxydation**

Une étude menée au sein de l'équipe IAM par Aouf et al.[113] a déjà montré que l'allylation de l'acide gallique conduit au dérivé tétra-fonctionnel, contrairement à la glycidylation. Nous réalisons donc la première étape d'allylation de l'acide gallique.

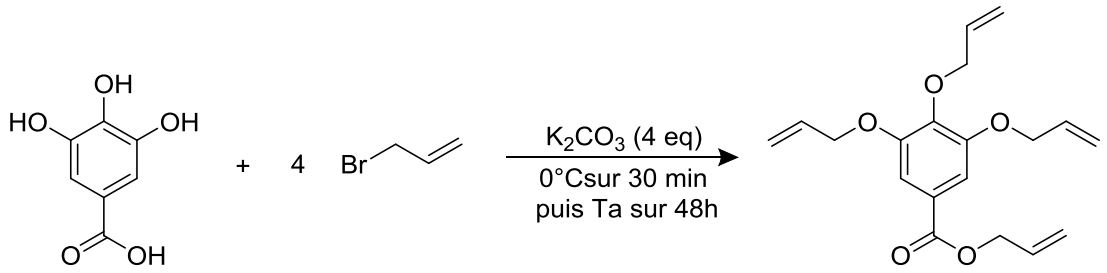



**Schéma 16 : Allylation de l'acide gallique par le bromure d'allyle**

Une fois purifié, le produit de synthèse est analysé par RMN-$^1$H et donne le spectre suivant (Figure 22). En prenant le signal des protons aromatiques pour référence, l'intégration des signaux des protons des groupements allyles permet de déduire la fonctionnalité allyle du composé synthétisé. Dans le cas présent, nous constatons une fonctionnalité de 4 ; soit 100% de conversion des groupements hydroxy. L'acide gallique tétra-allylé est donc obtenu avec un rendement global de synthèse de 74%.

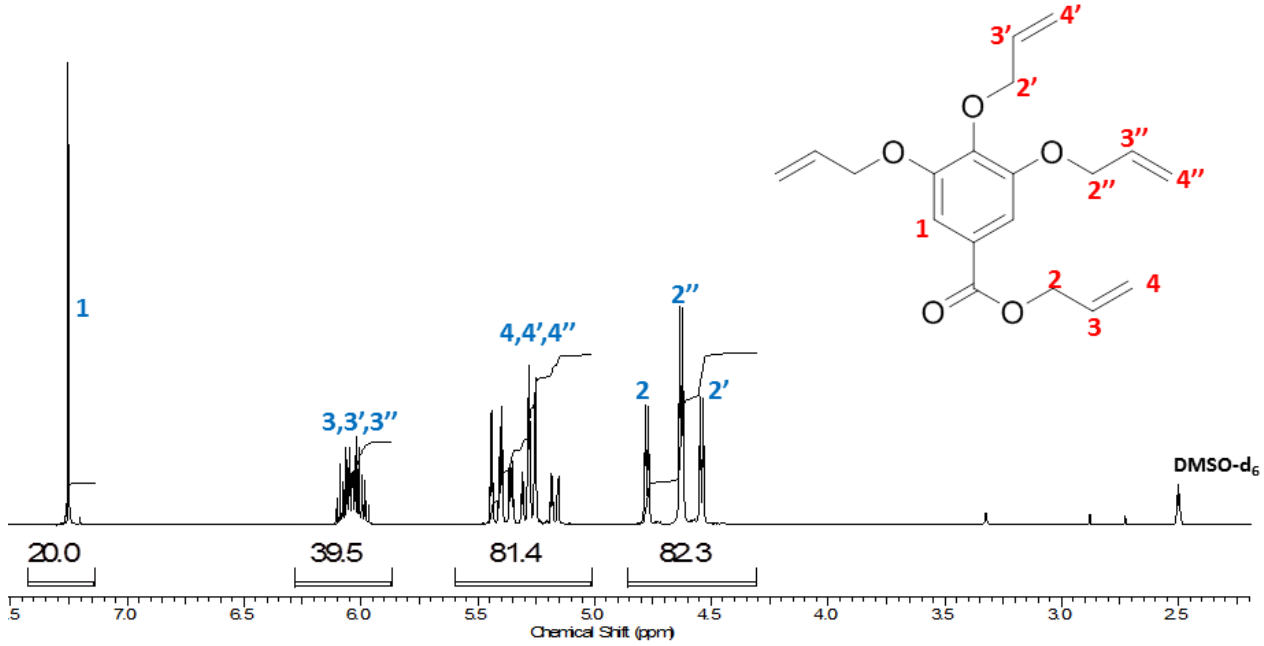



**Figure 22 : Spectre RMN-1H de l'acide gallique tétra allylé**

### III) 2) 2) Oxydation de l'acide gallique tetra allylé

Nous réalisons maintenant l'oxydation de l'acide gallique tetra-allylé en présence d'un large excès de peracide organique : l'acide métachloroperbenzoique (MCPBA) selon la méthode décrite par Aouf et al**.** L'analyse RMN-$^1$H du produit obtenu après 72h de réaction (Figure 23) montre toujours la présence des signaux des protons H6, 7, 8, 9 et 10 correspondant aux fonctions glycidyle, cependant les signaux des protons des groupements allyle sont toujours présents en quantité significative : les fonctions allyle n'ont donc pas été oxydées dans leur totalité. L'intégration comparative de ces signaux montre qu'environ 50% des groupements allyles ont été oxydés.

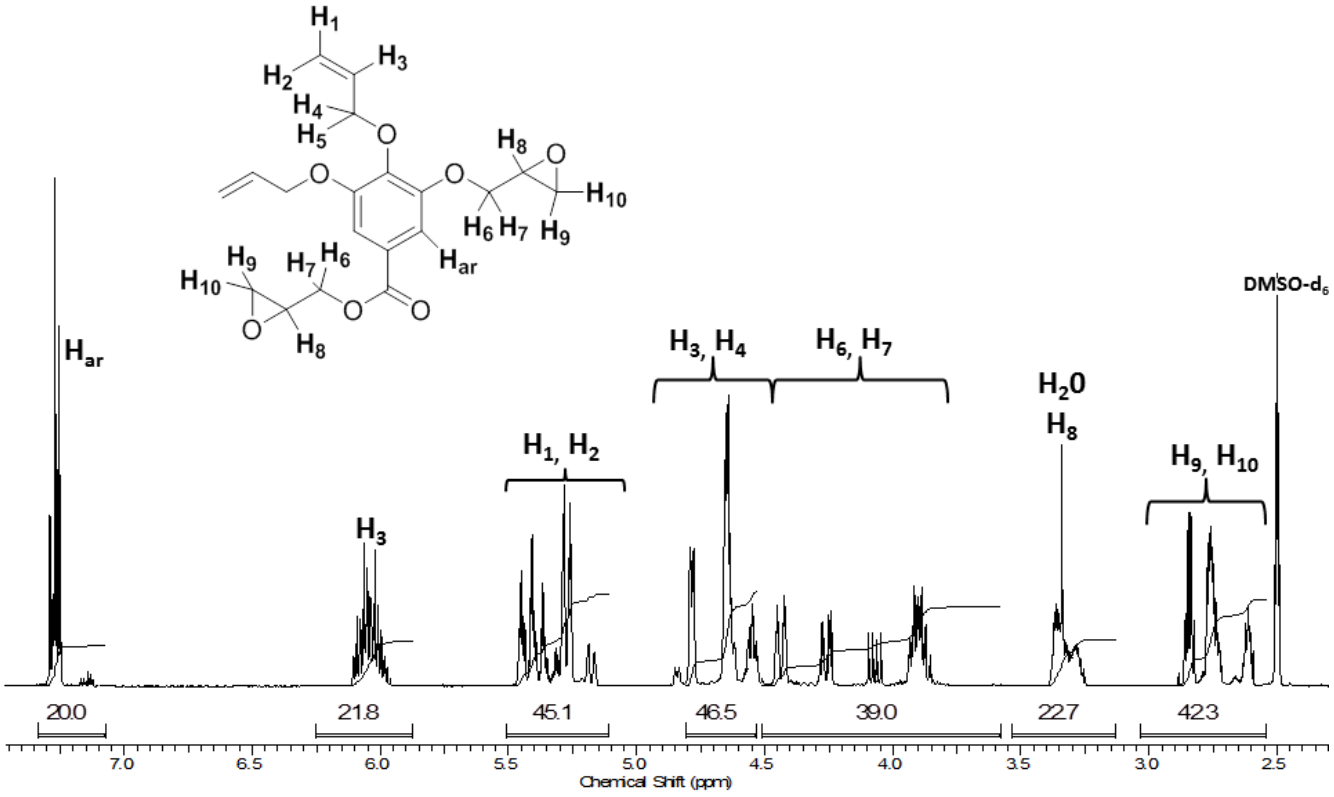



**Figure 23 : Spectre RMN-$^1$H de l'acide gallique tétra-allylé oxydé.**

Malgré des conditions de synthèse optimisées (temps, température), nous ne parvenons pas à obtenir une conversion des insaturations supérieure à 50 %. L'oxydation de l'acide gallique tetra-allylé ne permet pas une conversion totale des insaturations C=C en fonction époxy. Cette voie de synthèse en deux étapes ne sera donc pas suivie pour introduire une réactivité au système.

Cependant, les fonctions allyle présentent intrinsèquement une réactivité permettant leur fonctionnalisation. La fonctionnalisation totale de l'acide gallique tetra-allylé par le précurseur thiol-phosphonate (SP) présenté dans la partie précédente pour conduire à un RFP additif est donc maintenant étudiée.

### III) 2) 3) Fonctionnalisation de l'acide gallique tétra allylé par réaction thiol-ène

En effet, de par leur forte réactivité, les thiols peuvent réagir soit par réaction radicalaire soit par réaction nucléophile avec une multitude de fonctions. La forte réactivité des thiols s'explique par la combinaison des orbitales d et la densité électronique inhérente au soufre, les thiols sont classés comme nucléophiles mous propices à réagir avec les électrophiles mous dans des réactions de substitution nucléophile ou des additions sur les carbones insaturés en beta d'un carbonyle. Les thiols vont pouvoir réagir facilement avec les ènes riches en électrons par voie radicalaire (Figure 24), les ènes pauvres en électrons par addition de Michael (Figure 25).

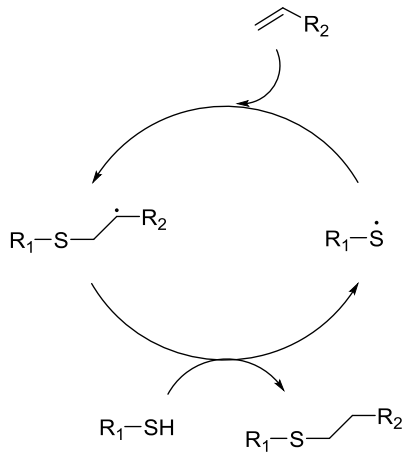



**Figure 24 : Addition radicalaire thiol-ène**

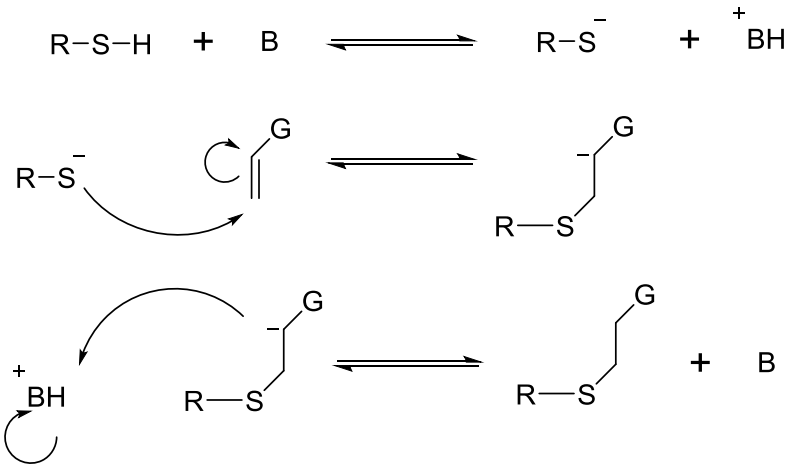



**Figure 25 : Addition de Mickaël d'un thiol sur une insaturation C=C**

Dans cette partie, nous proposons de greffer le thiol phosphoré SP synthétisé dans la partie précédente sur les insaturations C=C de l'acide gallique tetra-allylé. Deux voies de synthèses pourraient permettre ce type de fonctionnalisation : une addition de Mickaël ou une réaction thiol-ène radicalaire.

L'addition de Mickaël se produit en milieu basique. Cependant la présence de la fonction ester sur la structure de l'acide gallique tétra-allylé, sensible à l'hydrolyse en milieu basique oriente notre choix vers la voie radicalaire.

On réalise dans un premier temps l'addition de SP sur l'acide gallique tétra-allylé dans les conditions utilisées pour la synthèse de SP : sous rayonnement U.V en présence d'un photoamorceur (Schéma 17).

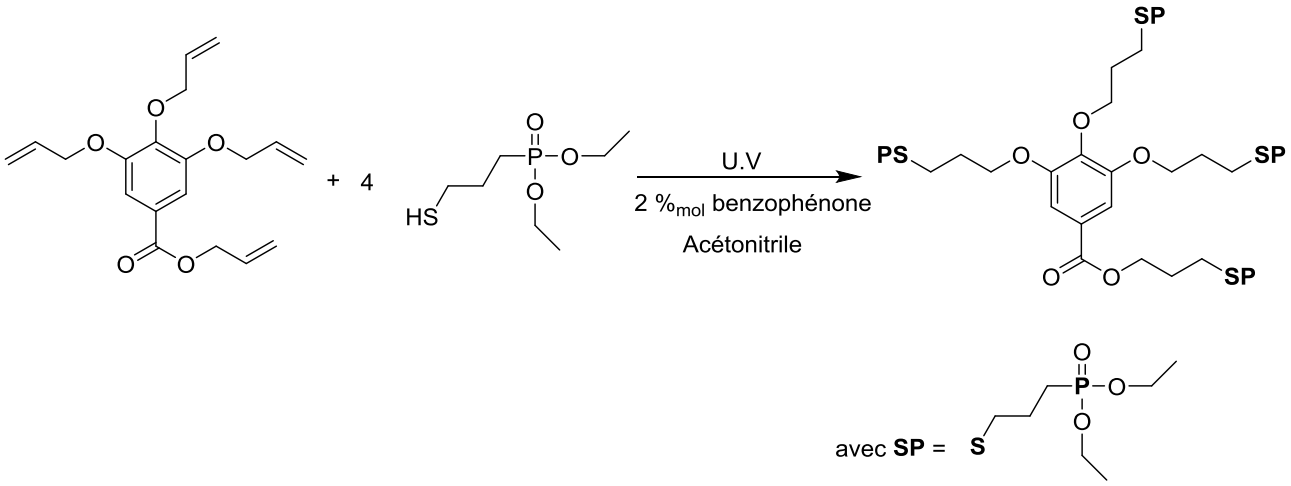



**Schéma 17 : Fonctionnalisation de l'acide gallique tetra-allylé par SP par reaction thiol-ène**

La réaction est suivie par RMN-$^1$H pendant 48 heures. Les résultats montrent un taux de conversion maximal des fonctions allyle égal à environ 50 %. Un temps de réaction plus long ne permet pas d'améliorer ce taux de conversion. Un essai est réalisé par voie thermique en présence d'un amorceur thermique (TAPPI : tert-amyl perpivalate) et permet cette fois-ci un taux de conversion maximal des fonctions allyle de 60 %.

Les faibles taux de conversion obtenus lors de ces synthèses peuvent s'expliquer par le fait que l'insaturation C=C de la fonction allyle est pauvre en électrons, ce qui diminue sa réactivité par voie radicalaire. Cette voie de synthèse ne sera pas poursuivie.

## IV. Conclusions et perspectives

Les travaux de synthèse présentés dans ce chapitre ont permis de préparer différents RFP par différentes voie de synthèse. La fonctionnalisation directe des groupements hydroxy du phloroglucinol par des chlorophosphates a conduit à trois RFP additifs, P3P(OMe), P3P(OEt) et P3P(OPh) possédant des taux de phosphore différents. La fonctionnalisation du phloroglucinol en deux étapes nous a permis de préparer un RFP additif (P3SP) et un RFP réactif phosphonate de structures comparables par addition nucléophile du thiol phosphoné SP. Enfin, toujours dans la fonctionnalisation en deux étapes, l'utilisation d'une phosphite pour fonctionnaliser les groupements époxy du phloroglucinol triépoxy a permis la synthèse d'un dernier RFP réactif dont la taille de la chaîne aliphatique entre le cycle aromatique et l'atome de phosphore est réduite.

Parmi les perspectives à donner à ce projet, il est envisagé de réaliser des dimères de biophénol afin d'en augmenter la fonctionnalité hydroxy disponible pour les post-fonctionnalisations. Pour cela, nous avons envisagé la synthèse d'un dimère de phloroglucinol par étherification de Williamson par un dichlorophosphate (Schéma 18) ou encore la trans-amidation du méthyl gallate par une diamine aliphatique (Schéma 19).

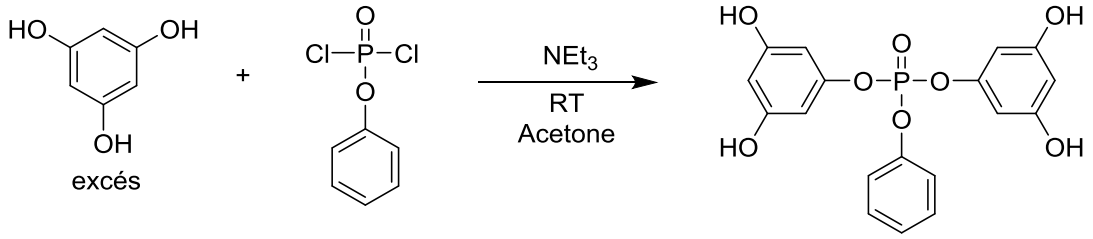



**Schéma 18 : Dimérisation du phloroglucinol par étherification de Williamson en présence d'un dichlorophosphate**

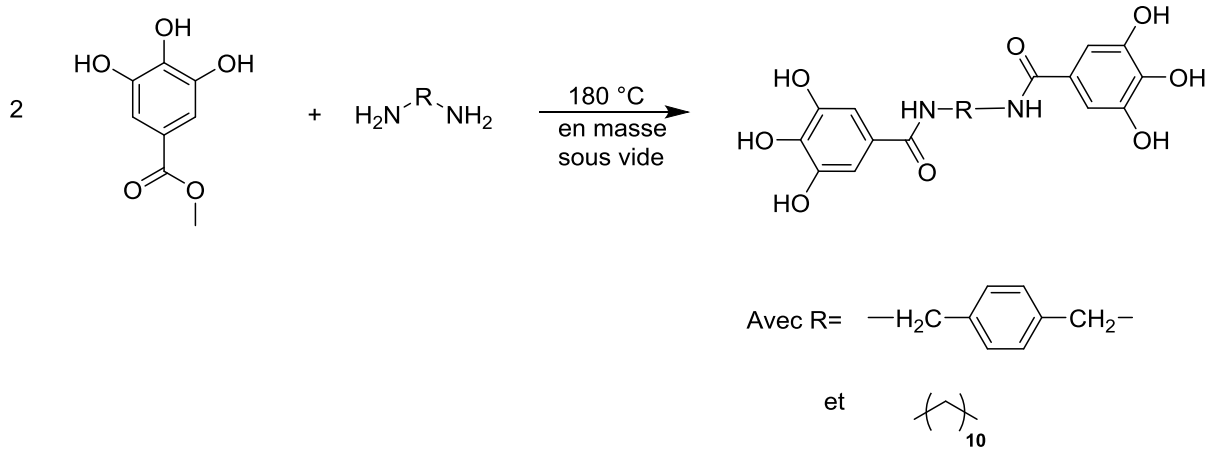



**Schéma 19 : Trans-amidation du methyl gallate par une diamine**

## V. Partie expérimentale

### V.1. Greffage des halogénophosphate par réaction de Williamson

Les diméthyle, diéthyle, diphényle chlorophosphates, phloroglucinol, carbonate de potassium, sont achetés chez Sigma-Aldrich. La triéthylamine ($NEt_3$) a été fournie par Acros organic.

Le phloroglucinol (1 eq, 0,040 mol, 5,0 g) est dissous dans 60 ml d'acétone, à laquelle on ajoute une base (4 eq, 0.159 mol) (21.9g de $K_2CO_3$ pour la synthèse du P3P(OMe) ou 16.0 g de $NEt_3$ pour les synthèses du P3P(OEt) et du P3P(OPh)), dans un ballon tricol équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant et d'un septum. Le système est chauffé à 56°C sous vive agitation pendant 30 minutes sous atmosphère inerte puis (3.5 eq, 0.139 mol) de chlorophosphate (20.1 g de diméthyle chlorophosphate, 24.0 g de diéthyle chlorophosphate, 37.3 g de diphényle chlorophosphate) sont introduits goutte à goutte dans le milieu réactionnel. Après 5 heures de réaction, le milieu réactionnel est filtré, évaporé et repris dans 150 ml de chloroforme avant d'être lavé à l'eau par extraction liquide/liquide. La phase organique ainsi obtenue est séchée sur sulfate de sodium avant d'être évaporée pour obtenir un liquide jaune dans le cas du P3P(OMe), une huile jaune dans le cas du P3P(OEt) ou un solide jaunâtre dans le cas du P3P(OPh). Les rendements de synthèses correspondants sont respectivement de 60%, 66% et 74%.

### V.2. Greffage de l'halogénophosphonate par réaction de Williamson

L'acétone, le 2-bromoethyldiethyl phosphonate sont achetés chez Sigma-Aldrich. La triéthylamine ($NEt_3$) a été fournie par Acros organic.

Le phloroglucinol (1 eq, 0,040 mol, 5,0 g) est dissous dans 60 ml d'acétone, on ajoute au mélange 16.0 g de $NEt_3$ dans un ballon tricol équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant et d'un septum. Le système est chauffé à 56°C sous vive agitation pendant 30 minutes sous atmosphère inerte puis (3.5 eq, 0.139 mol, XX g) de 2-bromoethyldiethyl phosphonate sont introduits goutte à goutte dans milieu réactionnel. Après 5 heures de réaction, le milieu réactionnel est filtré, évaporé et repris dans 150 ml de chloroforme avant d'être lavé à l'eau par extraction liquide/liquide. La phase organique ainsi obtenue est séchée sur sulfate de sodium avant d'être évaporée sous vide.

### V.3. Glycidylation du phloroglucinol

La totalité des réactifs de cette synthèse sont achetés chez Sigma-Aldrich

Le phloroglucinol ( 1 éq ) est introduit avec le triethyl benzyl ammonium chloride ( 0,1 éq ) et l'épichlorhydrine ( 60 éq ) dans un ballon monocol de 100 ml équipé d'un réfrigérant. Le mélange est chauffé à 80 °C sous vive agitation pendant 24 h. Après 24 h de réaction, l'excès d'épichlorhydrine est distillé à 80°C sous vide. Le produit obtenu est ensuite solubilisé dans 100 ml d'acétate d'éthyle auquel on ajoute une solution de soude à 10 $_w$%. Le mélange est ensuite placé dans un bain de glace et vivement agité pendant 30 minutes. Après démixtion totale, la phase organique est lavée à l'eau par extraction liquide/liquide puis séchée sur sulfate de sodium avant d'être évaporée sous vide.

### V.4. Synthèse du P2EP1P par ouverture des fonctions glycidyles par la triéthyle phosphite

Une solution de phloroglucinol triépoxy (10 g, 34 mmol) dans 100 ml de THF est introduite dans un ballon bicol de 250 ml équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique. Le chlorure de zinc (1,78 g, 13.1 mmol) est ajouté à la solution sous agitation. Puis, la triéthyle phosphite (2,17 g, 13,1 mmol) est ajoutée lentement au mélange à l'aide d'une ampoule de coulée. Le système est maintenu à temperature ambiante pendant 10 h sous vive agitation. En fin de réaction, 250 ml d'acétate d'éthyle sont introduits et la phase organique est lavée avec une solution saturée de chlorure d'ammonium puis avec de l'eau distillée. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium puis distillée sous vide.
Rendement: 73 %

### V.5. Synthèse du thiol phosphoré

#### Etape 1 : Thiol-ène de l'acide thioacétique sur le diethyl allyl phosphonate

Dans un réacteur U.V, on introduit 20 g de diethyl allylphosphonate (1 éq, 112 mmol), 9.12 g d'acide thioacétique (1.1 éq, 120 mmol) et 0.40 g de benzophénone ( 0.02 éq, 2.2 mmol). Le réacteur est soumis à un rayonnement U.V de 16x35W à $\lambda$=254 nm pendant 48h. Au bout de 48h, le système est distillé à 80°C sous vide pour évaporer le solvant et l'excès d'acide thioacétique. La conversion du diethyl allyl phosphonate est de 100 %. Le S-(3-(diethoxyphosphoryl)propyl) ethanethioate est obtenu avec un rendement de 98 %.

**Etape 2 : Hydrolyse du S-(3-(diethoxyphosphoryl)propyl) ethanethioate**

Dans un ballon de 250 ml, on introduit 29 g de S-(3-(diethoxyphosphoryl)propyl) ethanethioate ( 1 éq, 112 mmol ), 1.5 g de cyanure de potassium ( 0.2 éq, 23 mmol ) et 200 ml de méthanol. Le système est agité à température ambiante pendant 24 h puis distillé à 90 °C avant d'être solubilisé dans l'acétate d'éthyle puis lavé à l'eau par extraction liquide/liquide. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium avant d'être évaporée pour donner le diethyl (3-mercaptopropyl)phosphonate (SP) avec un rendement de 80 $_w$%. Le rendement global de la synthèse est de 78 $_w$%.

**V.6. Synthèse du P3SP**

On introduit 1 g de P3EP (1 éq, 3.4 mmol ) dans un ballon bicol de 50 ml équipé d'un agitateur mécanique. On porte la température du ballon à 50 °C sous agitation. On mélange 2.16 g de SP (2.6 éq, 10.2 mmol ) à 50 mg de triéthylamine (0.13 éq, 0.51 mmol ), puis on introduit le mélange goutte à goutte dans le ballon. Le système est maintenu sous agitation à 50 °C pendant 5h. Le mélange est ensuite solubilisé dans l'acétate d'éthyle puis lavé à l'eau par extraction liquide/liquide. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium avant d'être évaporée sous vide pour donner le P3SP.

**V.7. Synthèse du P2EP1SP**

On introduit 1 g de P3EP (1 éq, 3.4 mmol) dans un ballon bicol de 50 ml équipé d'un agitateur mécanique. On porte la température du ballon à 50 °C sous agitation. On mélange 0.72 g de SP (1 éq, 3.4 mmol) à 20 mg de triéthylamine (0.05 éq, 0.20 mmol ), puis on introduit le mélange goutte à goutte dans le ballon. Le système est maintenu sous agitation à 50 °C pendant 5h. Le mélange est ensuite solubilisé dans l'acétate d'éthyle puis lavé à l'eau par extraction liquide/liquide. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium avant d'être évaporée sous vide pour donner le P2EP1SP.

**V.8. Allylation de l'acide gallique par le bromure d'allyle**

On solubilise 0.68g d'acide gallique (4mmol) dans 30 ml de diméthylformamide dans un ballon bicol équipé d'un réfrigérant et d'un septum. Le mélange est refroidi à l'aide d'un bain de glace puis 2.21g de $K_2CO_3$ (16 mmol) sont introduits. Après quelques minutes, 1,4 ml de bromure

d'allyle (16mmol) sont ajoutés goutte à goutte à l'aide d'une seringue. Le système est agité pendant 1 h a 0 °C puis pendant 48h à température ambiante. Puis 100 ml d'eau sont ajoutés au système. La phase organique est lavée à l'eau par extraction liquide/liquide, séchée sur sulfate de sodium puis évaporée sous vide. Le rendement de la synthèse est de 73 $_w$%.

**V.9. Oxydation de l'acide gallique tétra-allylé**

Dans un ballon bicol de 250 ml équipé d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée, on solubilise 1 g d'acide gallique tétra-allylé (1éq, 3 mmol) dans 50 ml de dichlorométhane avant de baisser la température à 0°C à l'aide d'un bain de glace. Puis, 9 g (12 éq, 37 mmol ) d'acide métachloroperbenzoïque sont solubilisés dans 100 ml de dichlorométhane avant d'être ajoutés goutte à goutte dans le ballon à 0°C sous agitation magnétique. A la fin de l'ajout, la température est maintenue à 0 °C pendant 15 minutes, puis à température ambiante pendant 24h. Enfin, on ajoute au système : 100 ml d'une solution à 10 $_w$% de $Na_2SO_3$, 100 ml d'une solution saturée de $NaHCO_3$ et 50 ml d'eau. La phase aqueuse est ensuite extraite par extraction L/L à l'aide de 100 ml de dichlorométhane. La phase organique et ensuite séchée sur sulfate de sodium avant d'être concentrée sous vide.

# Chapitre III

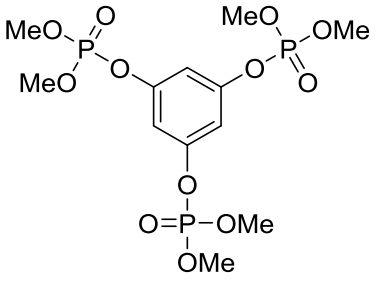
# Ignifugation d'une résine époxy par approche additive

# Chapitre III

# Ignifugation d'une résine époxy par approche additive

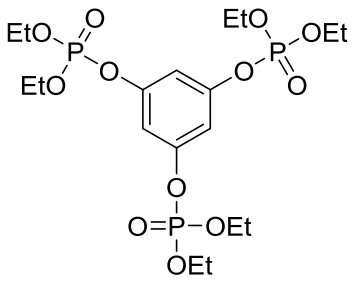
## Introduction

Ce chapitre a pour objectif d'évaluer le potentiel ignifugeant des RFP additifs phosphatés biosourcés synthétisés et présentés dans le chapitre II. Pour cela, P3POMe, P3POEt et P3POPh (Figure 1) sont incorporés physiquement dans une matrice époxy de référence, la DGEBA réticulée par l'isophorone diamine (IPDA), à différents taux de phosphore. L'influence de l'incorporation de ces RFP sur les propriétés thermiques, physiques et mécaniques des matériaux finis ainsi que des résidus obtenus sera étudiée.



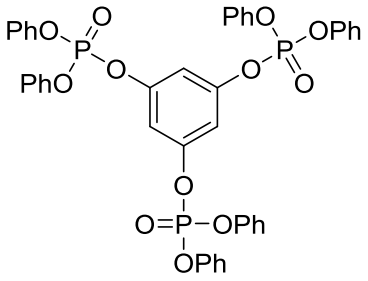
**P3POMe**

**Taux de phosphore = 20,7 $_w$%**



**P3POEt**

**Taux de phosphore = 17,4 $_w$%**



**P3POPh**

**Taux de phosphore = 11,3 $_w$%**

**Figure 1 : Structures des RFP additifs étudiés dans ce chapitre : P3POMe, P3POEt, P3POPh**

La première partie de ce chapitre présente la formulation des différents matériaux époxy ignifugés et leur caractérisation par des essais à petite échelle (mg). L'évaluation de leur incorporation au sein du réseau thermodurcissable sera effectuée en premier lieu à travers des observations au microscope électronique à balayage équipé d'une sonde EDX (Energy Dispersive X-ray). La mesure des Tg des matériaux par DSC permettra d'observer l'effet de l'incorporation de ces additifs sur la transition vitreuse des matériaux thermodurcissables. Les propriétés ignifugeantes seront ensuite évaluées par des caractérisations à l'échelle du milligramme telles que l'analyse thermogravimétrique (ATG) ou la microcalorimétrie de combustion (PCFC : Pyrolysis Combustion Flow Calorimetry). Cette première partie est sous la forme d'un article qui a été publié dans *Pure And Applied Chemistry* en 2014.

Puis, dans une seconde partie, nous présenterons la caractérisation des matériaux à l'échelle de quelques grammes. Cette partie aura pour but d'évaluer l'impact de cette voie d'ignifugation sur les propriétés mécaniques (module, températures de transitions mécaniques) des matériaux par analyses mécaniques dynamiques (DMA : Dynamic Mechanical Analysis) mais également le comportement des matériaux dans les conditions réelles d'un feu par des essais au cône calorimètre. Le comportement thermique et l'aspect structural seront également discutés.

## I. Formulations des matériaux ignifugés par voie additive et caractérisations thermiques à l'échelle microscopique (mg)

### Synthesis of biobased phosphate flame retardants-Characterization of flame retardancy on epoxy thermosets

R. Ménard, C. Negrell, L. Ferry, R. Sonnier, G. David. *Pure And Applied Chemistry*. **2014**, 86 (11) 1637-1650

***Abstract***

An approach to prepare some biobased flame retardant (FR) compounds is presented. The adopted strategy consists in functionalizing an aromatic biobased phenolic compound, the phloroglucinol, with different phosphate groups in order to promote a charring effect. Different chlorophosphates were grafted onto phloroglucinol hydroxy groups and the functionalization of the hydroxy groups was quantitative. The synthesized biobased FR were incorporated into an epoxy matrix as additive to estimate their flame retardant properties. The influence of different parameters were studied such as the phosphorus content of the thermoset or the nature of the R group of the used phosphate P-O-R. MEB/EDX observations proved the influence of this R group on the compatibility between the FR and the matrix and its importance to obtain homogeneous thermoset. Thermogravimetric analyses of the phosphorus-containing thermosets showed a small decrease in thermal stability accompanied by a char yield almost tripled for a $3\%_{w}$P-containing thermoset compared to that of the thermoset without any FR. Pyrolysis combustion flow calorimetry was also used to evaluate the flammability of the modified epoxy thermoset. A significant decrease in peak of heat release rate and total heat released was observed compared to thermoset without FR. These results demonstrate the good flame retardant properties of these

biobased phosphates in an epoxy matrix. In addition these results show the potential of the biobased phenolic compounds as raw material for flame retardants syntheses.

## INTRODUCTION

Epoxy resins are widely used for their characteristics, such as excellent mechanical properties, adhesion or thermal resistance and have many applications in adhesive industry, coatings, electronic components and materials for energy. The flammability of these resins is one of their main drawbacks and implies the systematic introduction of flame retardant compounds (FR) in their formulation.

Phosphorus-containing FRs are known for their different mechanisms that occur during burning. They can act in gas and/or in condensed phases. Phosphorus atoms promote charring and the char formed acts as a barrier against heat and gas ($O_2$ and pyrolysis gases). Their action in condensed phase appears as a key parameter of the fireproofing material. An additional mode-of-action is flame poisoning. Organophosphorus compounds used as additives represent an important part of flame retardant market[130] and are currently the most studied FRs mainly due to the restrictions of halogenated products imposed by REACH or RoHS regulations [5, 6]. It is likely to note that phosphorus FR release much less toxic compounds[15] than halogenated ones.

The mode-of-actions of phosphorus-containing FRs depend upon several parameters and most often the action in the condensed phase is preferred. The aromaticity of the FR structure promotes the char formation during the thermal decomposition. The oxidation state of the phosphorus atom is also a key parameter. Indeed, some studies showed that the higher the oxidation degree of phosphorus atom, the better the action in condensed phase[12, 64]. So, both phosphate and phosphonate are the most suitable phosphorus groups to promote charring during the thermal decomposition of the material.

Our previous study[100] achieved with phosphorus-containing oligomers allowed determining that an aliphatic FR used in an aromatic matrix led to a phase segregation which provides heterogeneous thermosets. Thus, the similarity between the FR and the matrix structure also appears as a key parameter to make available flame-retarded thermosets.

To the best of our knowledge, no biobased aromatic phosphorus-containing FR commercially available used in epoxy matrix[19, 131] has been reported so far. Some studies found in the literature describe the synthesis of biobased phosphorus-containing FRs: Ma et al.[87] used the itaconic acid as bio-based resource and grafted the 9,10-dihydro-9-oxy-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) onto the C=C bond to afford both aromaticity and phosphorus group. Lligadas et al.[83] also grafted the DOPO onto fatty acid derivative.

However, some biobased ressources naturally show an aromatic structure. Phenolic products coming from the depolymerization of lignins exhibit the required aromatic structure and are easily available. Indeed, lignins are the second most abundant raw material in the nature and the most abundant aromatic polymer. These phenolic products can be modified by functionalizing their reactive groups as aldehydes, carboxylic acids or hydroxy groups and these last ones can easily be functionalized via a Williamson etherification[132]. Using the same reaction, these reactive functions can also be grafted with phosphorus-containing compounds. Thus these products are good candidates to prepare some biobased FR compounds. Some studies found in the literature explored this way. Marosi et al. [103] carried out the selective phosphorylation and phosphinylation of hydroquinone and phloroglucinol with diethyl chlorophosphate and diphenylphosphonyl chloride by a nucleophile substitution reaction (SN2). Ren et al.[97] used the same reaction (SN2) to carry out the dimerization of catechol functionalizing the hydroxyl groups with the phenyl phosphonic dichloride to form a phosphorus-containing aromatic diphenol which is glycidylated to obtain a reactive phosphorus-containing flame retardant.

The purpose of the present study is to synthesize and evaluate new biobased phosphate flame retardant additives for epoxy thermoset. To promote the charring effect, we have chosen to work with phosphate groups. Our strategy consists in functionalizing a biobased phenolic compound with different dialkyl chlorophosphate groups by a Williamson reaction. The chosen biobased resource for this study is the phloroglucinol thanks to its symmetrical structure, which allows the three hydroxyl functions to show the same reactivity. Different parameters were studied such as the influence of the **R** group present in P-O-**R** phosphonic ester or the thermoset phosphorus content.

The flame retardant properties of the synthesized FR and their impact on thermoset physical properties were assessed in an epoxy matrix commonly used, the diglycidylether of bisphenol A (DGEBA) cross-linked by the isophorone diamine (IPDA).

## EXPERIMENTAL PART

### Thermosets preparation

Different thermosets were prepared with the different FRs synthesized to evaluate the influence of phosphorus content and the nature of the phosphate groups on the flame retardancy. Table 1 summarizes data for thermosets preparation.

The FR was solubilized in DGEBA under stirring at 80 °C for 10 minutes. The mixture was cooled at 50 °C to avoid any crosslinking upon mixing with the hardener. A stoichiometric epoxy/amine ratio (2/1) was used. The system was stirred manually for 5 minutes. Lastly the mixture was crosslinked in a circular rubber mold according to the following temperature program: 4 h at 80 °C and 10 h at 150 °C. Thermosets were named according to their phosphorus content followed by the used FR: "x%P(used FR)". The reference thermoset was the stoichiometric system DGEBA/IPDA (2/1).

| Thermosets | Weight composition ($\%_w$) (DGEBA/IPDA/FR) | Used FR | Phosphorus content ($\%_w$P/thermoset) |
|---|---|---|---|
| *reference* | (80/20/0) | none | **0** |
| *1%P(P3P(OMe))* | (76.0/19.0/5.0) | P3P(OMe) | **1** |
| *2%P(P3P(OMe))* | (72.1/18.0/9.9) | P3P(OMe) | **2** |
| *3%P(P3P(OMe))* | (68.1/17.00/14.9) | P3P(OMe) | **3** |
| *4%P(P3P(OMe))* | (64.2/16.1/19.7) | P3P(OMe) | **4** |
| *1%P(P3P(OEt))* | (75.4/18.9/5.7) | P3P(OEt) | **1** |
| *2%P(P3P(OEt))* | (70.8/17.7/11.5) | P3P(OEt) | **2** |
| *3%P(P3P(OEt))* | (66.2/16.6/17.2) | P3P(OEt) | **3** |
| *4%P(P3P(OEt))* | (61.6/15.4/23.0) | P3P(OEt) | **4** |
| *1%P(P3P(OPh))* | (73.0/18.2/8.8) | P3P(OPh) | **1** |
| *2%P(P3P(OPh))* | (65.9/16.4/17.7) | P3P(OPh) | **2** |
| *3%P(P3P(OPh))* | (58.8/14.7/26.5) | P3P(OPh) | **3** |
| *4%P(P3P(OPh))* | (51.7/12.9/35.4) | P3P(OPh) | **4** |

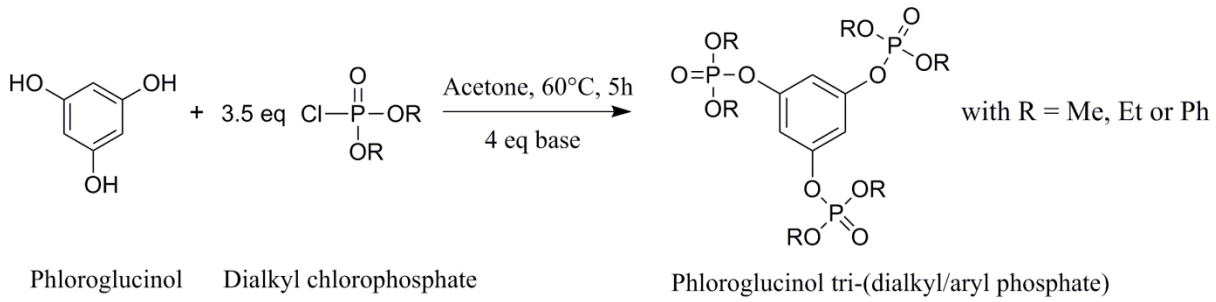
**Table 1: Compositions of the formulated epoxy thermosets**

## RESULTS AND DISCUSSION

### Synthesis of phloroglucinol tris-(di-alkyl/aryl(R) phosphate) compounds

Williamson etherification [102] is a well-known organic reaction regarding the O-alkylation of an alcohol with halide, leading to an ether bond. This reaction was performed between chlorophosphate and biobased phloroglucinol and showed a similar reactivity of the three hydroxyl functions. The use of a chlorophosphate and phloroglucinol allows the formation of phosphonic ester functions between the aromatic ring and the phosphorus atom. The synthesis of phloroglucinol tris-(di-R phosphate) was carried out by using a phloroglucinol/chlorophosphate ratio of 1.0/3.5 (Scheme 1). The formation of the phenolate ion is usually carried out by the introduction of a conventional base but can also be performed by the presence of metal as zinc[133]. Triethylamine was chosen for the syntheses using diethyl-chlorophosphate and diphenyl-chlorophosphate to obtain phloroglucinol-tris(diethyl phosphate) (P3P(OEt)) and phloroglucinol-tris(diphenyl phosphate)) (P3P(OPh)), respectively. $K_2CO_3$ was used as the base for the

P3P(OMe) synthesis. The conversion of hydroxyl functions was complete for any R groups and the average yield of these three syntheses was around 70%.




**Scheme 1: Synthesis of FR by nucleophilic substitution of chlorophosphate onto phloroglucinol**

NMR characterizations

Phosphate functionalities of P3P(OMe) and P3P(OEt) were determined by $^{1}$H-NMR (Annexe 2) and the degree of purity was assessed by $^{13}$C-NMR (Annexe 3). Results show a total conversion of hydroxyl groups and pure products after purification. However, for the compound P3P(OPh) the signals of all the aromatic protons overlapped; hence, the $^{1}$H-NMR spectroscopy does not allow determining the phosphate functionality. Quantitative $^{13}$C-NMR spectra can be obtained by inverse gated (IG) decoupling and long accumulating delays of 60 seconds between two pulses. Thus, quantitative $^{13}$C (IG)-NMR was used and showed a total conversion of hydroxyl groups into phosphate groups (Figure 1).

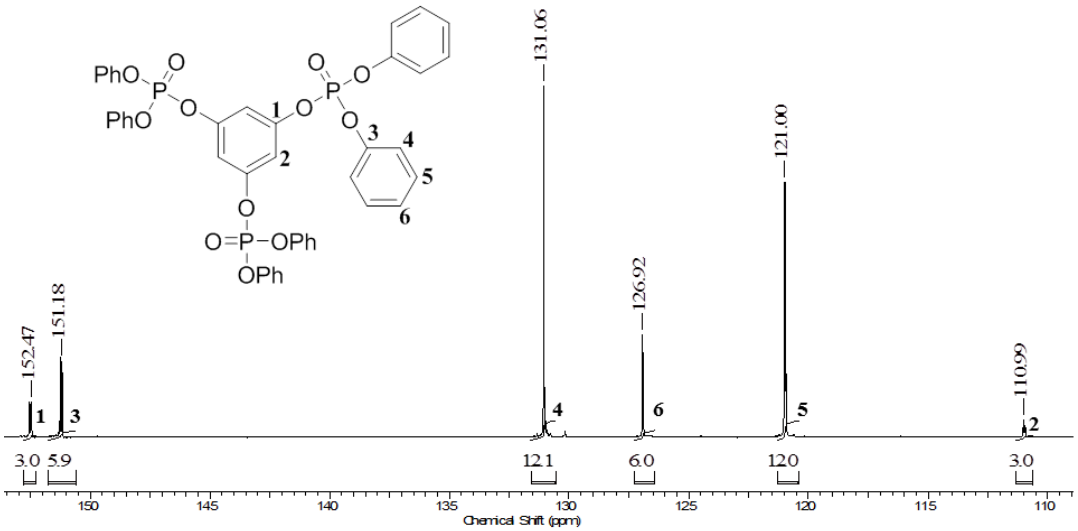



**Figure 1: quantitative $^{13}$C(IG)-NMR spectrum of *P3P(OPh)***

These three FR P3P(OMe), P3P(OEt) and P3P(OPh) possess different phosphorus contents, 20.7 $_w$%, 17.4 $_w$% and 11.3 $_w$%, respectively. The FR contents incorporated into the epoxy resin were adjusted to range the phosphorus content in the thermoset from 1 to 4 $_w$%P/thermoset.

**Thermal stability of the FRP**

Figure 2 represents TGA thermograms performed for all FRs. Concerning the thermal stability of the three FRs, it is shown that the main thermal degradation step starts beyond 150 °C for all FR. However, it is observed that the thermal behaviors for the three FRs are rather different. R groups used on phosphate impacts the dissociation energy of the P-O bond. The P3P(OMe) and P3P(OEt) FRs, which bear an alkyl group bonded to their phosphate group show similar thermal stabilities; their $T_{10}$ ($T_{10}$ represents the temperature at which the thermoset loses 10 % of its initial mass) are 228 and 198 °C, respectively. However, P3P(OPh) FR, which has an aryl group bonded to the phosphate group, displays a better thermal stability. Indeed, its $T_{10}$ value is 364 °C. P3P(OPh) FR which exhibits only one type of P-O bonds decomposes in a single step beyond 400 °C, while the P3P(OEt) and P3P(OMe) FR which have two types of P-O bond, decompose in two steps: the first one is around 250 °C and corresponds to the P-O bond scission followed by the formation of phosphonic anhydride[134] ; while, the second one around 450 °C corresponds to the reorganization of the formed anhydride. This difference can be explained by the mesomeric donor effect of the aromatic ring which stabilizes the P-O bond until higher temperature and allows the two mechanisms to occur at the same temperature during the P3P(OPh) thermal degradation. The char amounts at 700 °C are also different: the P3P(OMe), P3P(OEt), P3P(OPh), which contain 20.7 wt%P, 17.5 wt%P and 11.3 wt%P, respectively, undergo 47.5%$_w$, 27.0%$_w$ and 16.2%$_w$ of char. Thus the higher the phosphorus content of the FR, the higher the intrinsic char amount at 700 °C. An apparent charring efficiency which correspond to the char content reported to the initial phosphorus content can also be determined: 2.29 for P3P(OMe), 1.54 for P3P(OEt) and 1.43 for P3P(OPh). Among them, P3P(OMe) presents the highest charring efficiency.

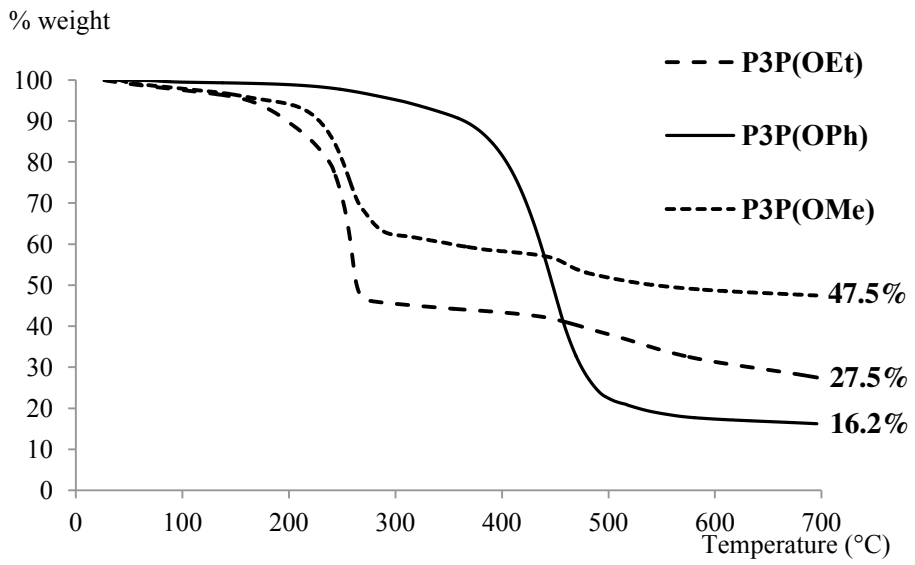



**Figure 2: TGA thermograms of the synthesized flame retardants P3P(OMe), P3P(OEt) and P3P(OPh) under nitrogen atmosphere at 10 °C/min**

## FORMULATIONS AND CHARACTERIZATIONS OF FLAME RETARDED RESINS

### Incorporation in epoxy matrix and assessment of the compatibility FRP/matrix

To evaluate their efficiency as FRs, phosphorus based additives were introduced in a conventional epoxy matrix, i.e. DGEBA, cured by IPDA (Figure 3). The DGEBA exhibits an aromatic structure leading to rigid network with excellent mechanical properties and good chemical inertness. That is why DGEBA is widely used, especially in the production of coatings or high performance composites [135, 136]. Isophorone diamine is a cycloaliphatic cross-linking agent and appears to provide a good balance between reactivity and network rigidity. The matrix was also chosen according to FR degradation temperature, which has to be higher than the curing temperature to avoid FR degradation during the thermoset cross-linking.

Epoxy/amine ratio was fixed to 2/1 in order to optimize the cross-linking. The reaction between an epoxy function and a primary amine forms a secondary amine which is then able to react with another epoxy function. Indeed, thermal stability of thermosets is directly dependent on the cross-linking density.

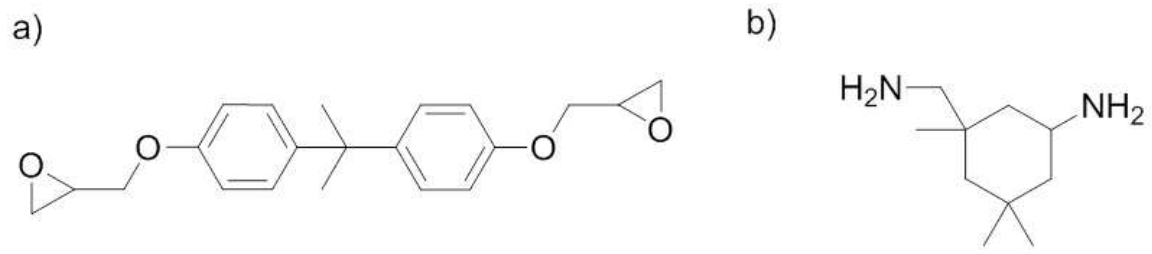



**Figure 3: a) Diglycidylether Bisphenol A (DGEBA), b) Isophorone diamine (IPDA)**

The curing conditions of this matrix were determined in our previous study[100]. Different thermosets were prepared with various FR and phosphorus contents. Thermosets were named according to their phosphorus content followed by the used FR : "x%P(used FR)".

A possible incompatibility between the matrix and the FR could lead to a partial phase segregation. During early stages of curing, viscosity of the system decreases and may allow sedimentation or creaming of segregated phases. The homogeneity of the cured thermosets was studied by scanning electron microscopy with Energy Dispersive X-ray technology (EDX).

Figure 4 represents pictures and SEM pictures (x2000) of 3%P(P3P(OMe)), 3%P(P3P(OEt)), 3%P(P3P(OPh))-thermosets. SEM picture of 3%P(P3P(OMe)) shows the presence of different phases (Figure 4, 1-B) at the micrometric scale. This phase segregation visually results in an opaque material (Figure 4, 1-A). The thermosets prepared with P3P(OEt) and P3P(OPh) are translucent (Figure 4, 2-A, 3-A)) and their SEM pictures show the presence of a single phase. These results evidence a better compatibility between the FR and the matrix for the *P3P(OEt)* and *P3P(OPh)* compounds compared to *P3P(OMe).*

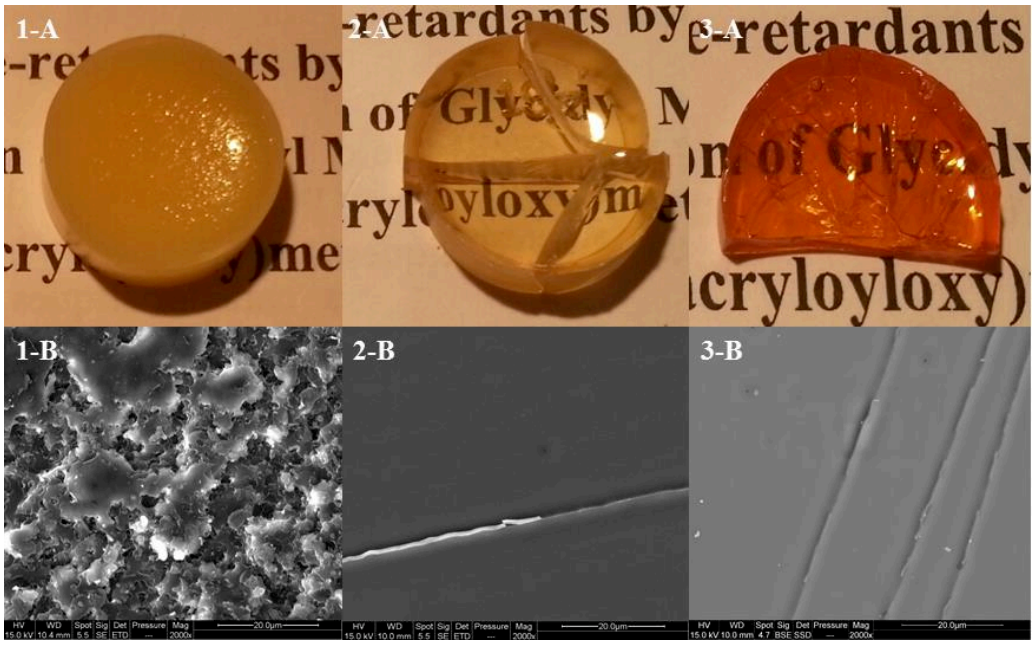



**Figure 4: Pictures (A) and SEM pictures x2000 (B) of thermosets *3%P(P3P(OMe))* (1), *3%P(P3P(OEt))* (2), *3%P(P3P(OPh))* (3)**

Phosphorus content was determined at different depths from the upper to the lower surface of 3%P(P3P(OMe)) and 3%P(P3P(OEt)) (Figure 5). The 3%P(P3P(OEt))-thermoset shows a homogeneous distribution of the phosphorus content; such as 3%P(P3P(OPh))-thermoset, whereas a significant evolution of phosphorus content is observed for the 3%P(P3P(OMe))-thermoset. These results evidence that the biphasic structure observed in Figure 4 allows the sedimentation of the phosphorus phases and leads to a gradient in phosphorus content into the thermosets. The biphasic structure of the P3P(OMe)-containing thermoset have to be considered regarding the properties of these thermosets.

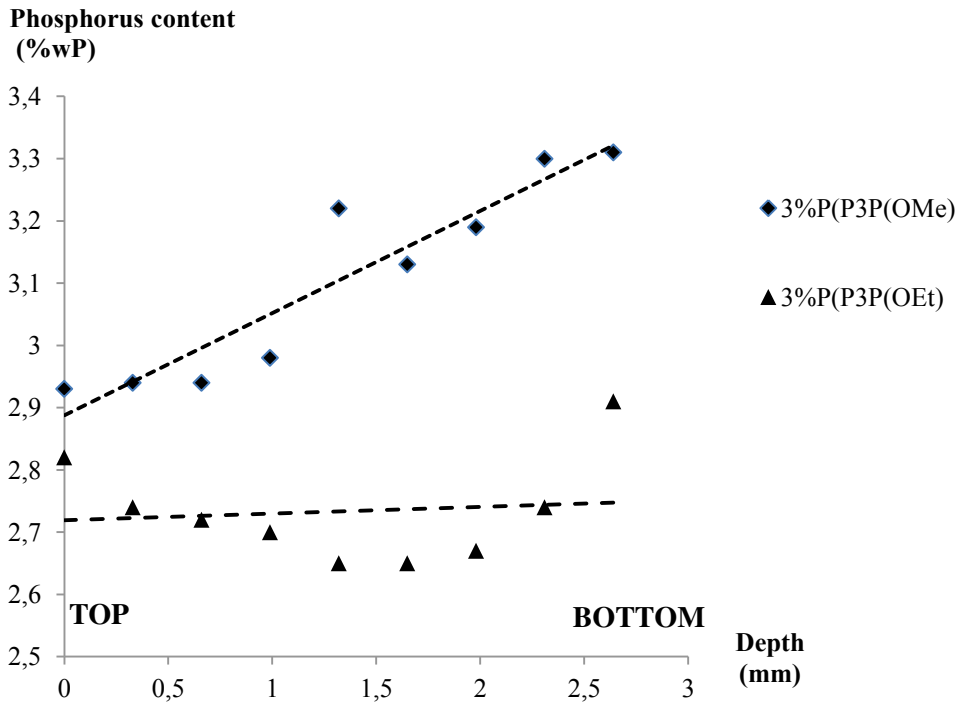



**Figure 5: Evolution of the phosphorus content *versus* the depth from the surface in the 3%P(P3P(OMe)) and 3%P(P3P(OEt)) thermosets**

## DSC analyses of cross-linked thermosets

Physical properties of thermosets can be assessed measuring their glass transition temperature (Tg). The Tg is the temperature needed to break the non-covalent inter-chains interactions. It corresponds to the relaxation of the network and the transition between the brittle and the rubbery states. Most often, high Tg are targeted for the thermosets to reach both high thermal and mechanical properties.

DSC analyses were performed on cross-linked thermosets. Figure 6 shows the evolution of the Tg values when increasing the phosphorus content for each thermoset. Two distinct behaviors are clearly observed. When both P3P(OEt) and P3P(OPh) are used as additives in the epoxy matrix, a decrease of the Tg values with the phosphorus content is noted (Annexe 4). Since these FR additives are homogeneously distributed into the matrix, they then act as plasticizers and create space between network chains, thus reducing the crosslinking concentration.

For similar phosphorus content, Tg values determined for the P3P(OPh)- and P3P(OEt)-containing thermosets are comparable even both FRs are incorporated in different amounts into the thermosets. On the one hand, the plastisizing effect of the P3P(OPh) should be more significant due to the larger FR size but on the other hand, this effect is counterbalanced by a higher rigidity induced by the FR aromaticity. The second behavior is observed when P3P(OMe) is used as additive. Tg values determined for these thermosets do not follow the same trend than as that of all other thermosets. Indeed, for the same phosphorus content, i.e. 1% $_w$, Tg values are 126 °C and 150 °C for P3P(OMe) and P3P(OEt), respectively.

The P3P(OMe) FR introduced in small amount in the material plasticized the network due to the formation of a segregated microphase which avoids the intramolecular interactions between the chains. However, when P3P(OMe) was introduced in higher amounts, Tg values were less affected and almost comparable to that of the reference one. Indeed, 3%P(P3P(OMe)) and 4%(P3P(OMe)) thermosets show Tg values of 140 and 153 °C, respectively. The increase of the phosphorus content for P3P(OMe)-containing thermosets generates strong phase segregation and the FR does not act as plasticizer anymore.

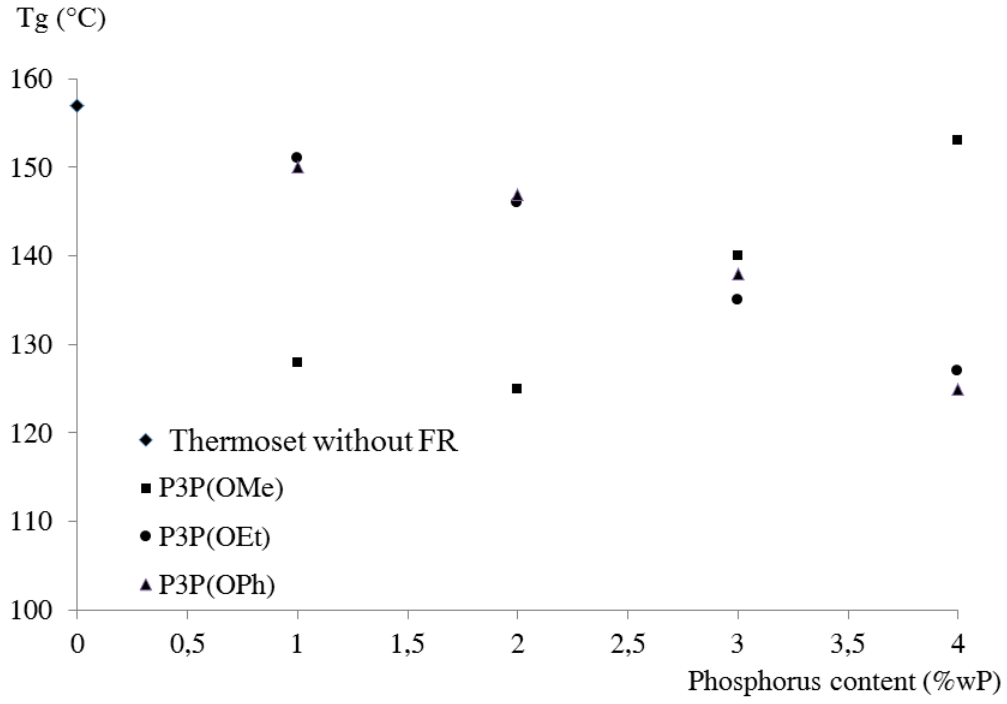



**Figure 6: Tg values obtained by DSC analyses *versus* the phosphorus content in all thermosets**

## THERMAL PROPERTIES AND FLAMMABILITY OF EPOXY THERMOSETS

Phosphorus-containing FRs are known for their different flame-retardancy mechanisms. They can act in gas and/or in condensed phases[137]. In the gas phase, they act by flame inhibition. Thermal decomposition of phosphorus group can generate radical species $PO_2^{\cdot}$, $PO^{\cdot}$ and $HPO^{\cdot}$, which scavenge the $H^{\cdot}$ and $OH^{\cdot}$ radicals, slowing down the combustion and even reducing the combustion efficiency. In the condensed phase, chains dehydroxylation occur due to the action of phosphoric acid onto the hydroxyl groups, leading to conjugated molecules, and then to polyaromatic structures by Diels-Alder cyclization[15]. The formed char can act as a barrier against heat and gas ($O_2$ and pyrolysis gases).

The flammability of the different thermosets was assessed according to different parameters such as high temperature char amounts, heat release rates or total heat released during decomposition. Thermosets are characterized by thermogravimetric and pyrolysis combustion flow calorimetry (PCFC) analyses to highlight the effects of FR on the thermal properties and flammability. However, these analyses do not allow to highlight the flame inhibition of the physical action of the char.

### Thermogravimetric analyses of flame retarded thermosets

TGA analyses were performed to assess the influence of FR on thermal stability and charring of the flame retarded thermosets. $T_{10}$ represents the temperature at which the material loses 10% of its initial mass. Figure 7 compares the thermoset without FR to the three thermosets, each containing $3\%_w$P. Thermosets $3\%_w$P(P3P(OMe)), $3\%_w$P(P3P(OEt)), $3\%_w$P(P3P(OPh)) exhibit lower thermal stabilities than that of the thermoset without FR. Indeed their $T_{10}$ are respectively 311, 307 and 304 °C compared to 369 °C for the thermoset without FR. These lower degradation temperatures are assigned to the early stage of decomposition for phosphorus-containing groups. Price et al.[61] described the phosphonic-ester decomposition ranging between 300 and 340 °C by alkyl chain loss. It may be assumed that phosphonic-ester decomposition generates radical species which initiate the matrix decomposition.

For a phosphorus content of $3\%_w$, the three thermosets $3\%_w$P(P3P(OMe)), $3\%_w$P(P3P(OEt)) and $3\%_w$P(P3P(OPh)) contains FR in different amounts, $14.9\%_w$ of P3P(OMe), $17.2\%_w$ of P3P(OEt) and $26.5\%_w$ of P3P(OPh), respectively. However these three thermosets

displayed similar thermal stability, i.e. their $T_{10}$ are in the 304-311 °C range. This result was verified on other phosphorus content and thus shows that the thermal stability of thermoset is only modified by the phosphorus content, not by nature of the phosphate group. The influence of the phosphorus content on the thermal behavior of the thermoset is also studied. TGA thermograms of thermosets *reference* and P3P(OPh)-containing thermosets are presented in Figure 8 and show that the higher the phosphorus content of a thermoset, the lower its thermal stability. The same trend is observed with the other biobased FR. Thus, thermal stability of the thermosets is impacted by the phosphorus content.

Figure 7 also exhibits that phosphorus-containing thermosets provide a higher amount of stable residue at high temperature than the thermoset without FR. The $3\%_{w}$P(P3P(OMe)) and $3\%_{w}$P(P3P(OEt))-thermosets provide equivalent char amount between 17 and $18\%_{w}$. The thermoset $3\%_{w}$P(P3P(OPh)) generates about $22.3\%_{w}$ of char, i.e. three times higher than that of the thermoset without any FR.

Expected char contents have been calculated with an additive rule by summing the respective char content of each component of the system. These calculated char content do not consider the action of the FR on the matrix. Results are given in Table 2. It is observed that experimental values are higher than the theoretical ones. It demonstrates the action of the three FR additives to promote charring of the matrix. However, even if P3P(OMe) displays the intrinsically higher charring efficiency, when the three FR are introduced into the matrix, P3P(OPh) allows a better charring effect on the matrix. We assume that the phase segregation observed in the case of the P3P(OMe) could reduce the condensed phase action of the FR. TGA curves of the P3P(OPh)-containing thermosets (Figure 8) also exhibit an increase in the char content when phosphorus rate increases. With $4\%_{w}$P brought by P3P(OPh), the epoxy thermoset generates more than three times the char amount obtained with the thermoset without any FR. It shows the ability of this aromatic biobased polyphosphate to improve the charring effect of an epoxy matrix during its thermal degradation. The same trend was observed on TGA thermograms of P3P(OEt)-containing thermosets. TGA thermograms of P3P(OMe)-containing thermosets are not presented in this study because of some reproducibility issue probably due to the heterogeneous structure as discussed above.

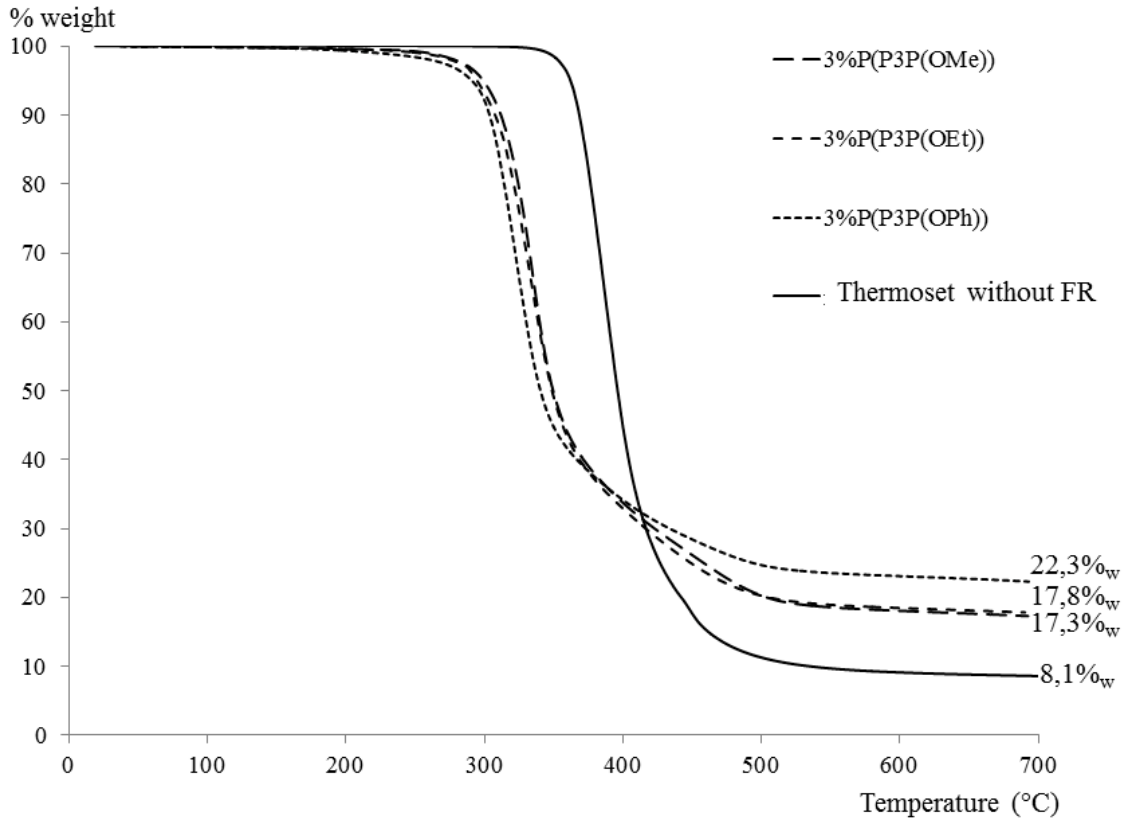



**Figure 7: TGA thermograms of 3%$_w$P-containing thermosets compared to the thermoset without FR**

| Thermosets | Calculated char content* (%$_w$) | Experimental char content** (%$_w$) | Δ(exp-calc) |
|---|---|---|---|
| **3%P(P3P(OMe))** | **14.0** | **17.3** | **3.3** |
| **3%P(P3P(OEt))** | **11.4** | **17.8** | **6.4** |
| **3%P(P3P(OPh))** | **10.2** | **22.3** | **12.1** |

**Table 2 : Comparisons between calculated and experimental char content values for 3%P(P3P(OMe)), 3%P(P3P(OEt)) and 3%P(P3P(OPh)) thermosets**

*%char calculated = (%FR/thermoset) x ( %char FR) + (%matrix/thermoset) x (%char matrix)

** from TGA

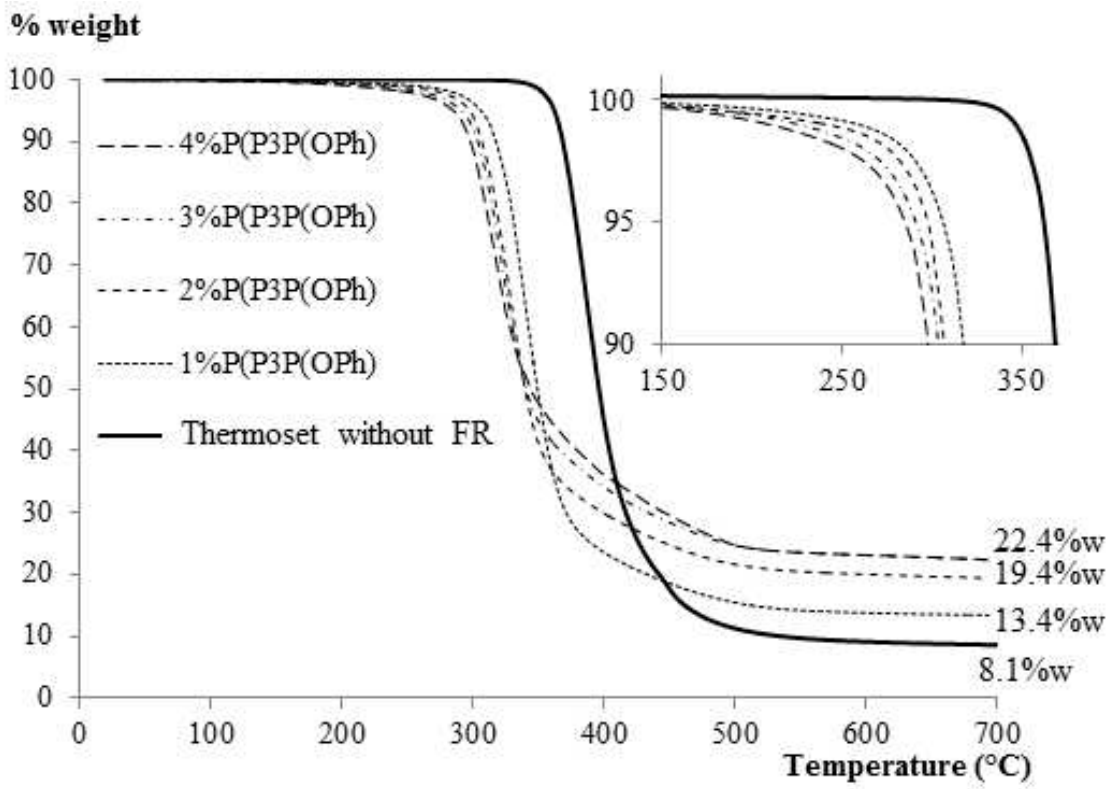



**Figure 8: TGA thermograms of P3P(OPh)-containing thermosets compared to the thermoset without FR**

**Flammability analyses: Pyrolysis Combustion Flow Calorimetry (PCFC)**

To assess the flame retardant properties of synthesized phosphate, thermosets were characterized by pyrolysis/combustion flow calorimetry. PCFC analyses correspond to anaerobic thermoset pyrolysis followed by the high temperature oxidation of decomposition products (complete combustion)[138].

pHRR is the maximal value of the heat release rate. Tα represents the temperature at pHRR. The total heat released (THR) was obtained by integration of PCFC curves. The effective heat of combustion (EHC) represents the released heat by lost mass. It is calculated as the ratio between THR /mass loss measured in TGA. We assume that the char rate obtained by TGA is equivalent to the PCFC one.

The reference values for pHRR and THR wee respectively 664 W/g and 34.2 kJ/g. For equal phosphorus contents, HRR curves of the thermoset containing P3P(OMe), P3P(OEt) and P3P(OPh) exhibit equivalent HRR curves (Figure 9).

Figure 10 also shows the similar action of the three phosphates FR on the different parameters studied (pHRR, THR, Tα and EHC). Peak of heat release rate (Figure 10-A) is significantly reduced, from 664 W/g for the thermoset without FR to around 400 W/g for the thermosets containing 3% $_{w}$P brought by any of the phosphate FR, i.e. a decrease of 40%.

The total heat released is also reduced (Figure 10-B) from 34 kJ/g for the thermoset without FR to around 27 kJ/g for the thermosets containing 3%$_{w}$P brought by any of the phosphate FR, i.e., a decrease of 21 %. The THR decreased linearly by increasing the phosphorus content, which increases the char content at high temperature. Indeed, the charring reduces the amount of decomposition gases which are able to participate to the combustion and thus reduces the total heat released by the thermoset. Nevertheless, the THR appears to be slightly higher with P3P(OPh) than with other FR, at least at high phosphorus content, despite the higher char amount of this thermoset.

Combining the char rate obtained by TGA to the THR measured by PCFC analyses allows determining the EHC for P3P(OEt) and P3P(OPh)-containing thermosets**.** Figure 10-D shows a decrease of the EHC values starting from 2-3%$_{w}$P. If phosphorus content is lower than this value, EHC remains constant and highlights the action of the FR in the condensed phase. The Tα of the thermoset (Figure 10-C) is also reduced by the phosphorus amount. From 385 °C for the reference thermoset to around 330 °C for the thermosets containing 4%$_{w}$P. This loss of thermal stability is comparable to that observed from TGA analyses (Figure 7).

However, for similar phosphorus contents, the different FR were not introduced into the same amount in the resin formulation. Thus, the similar behavior of the thermosets containing the same phosphorus content brought by the different FRs shows that the additive nature does not affect the flammability of the thermoset at microscale. Moreover, the structural heterogeneity observed for P3P(OMe)-containing thermosets does not influence the action of the FR. This result could show that a micrometric repartition of the FR in the matrix is enough to ensure good FR properties. Nevertheless, it could also be assumed that a high temperature would better homogenize the RF into the thermoset. However, the incompatibility observed between the P3P(OMe) FR and the DGEBA-IPDA matrix has probably an influence on the migration of the FR in the cross-linked thermoset and favors a non permanent thermal behavior. In this study, the flammability of thermosets was studied just after manufacturing, not after ageing. Thus, it is observed that only the initial phosphorus content has an influence on the flammability of the thermosets.

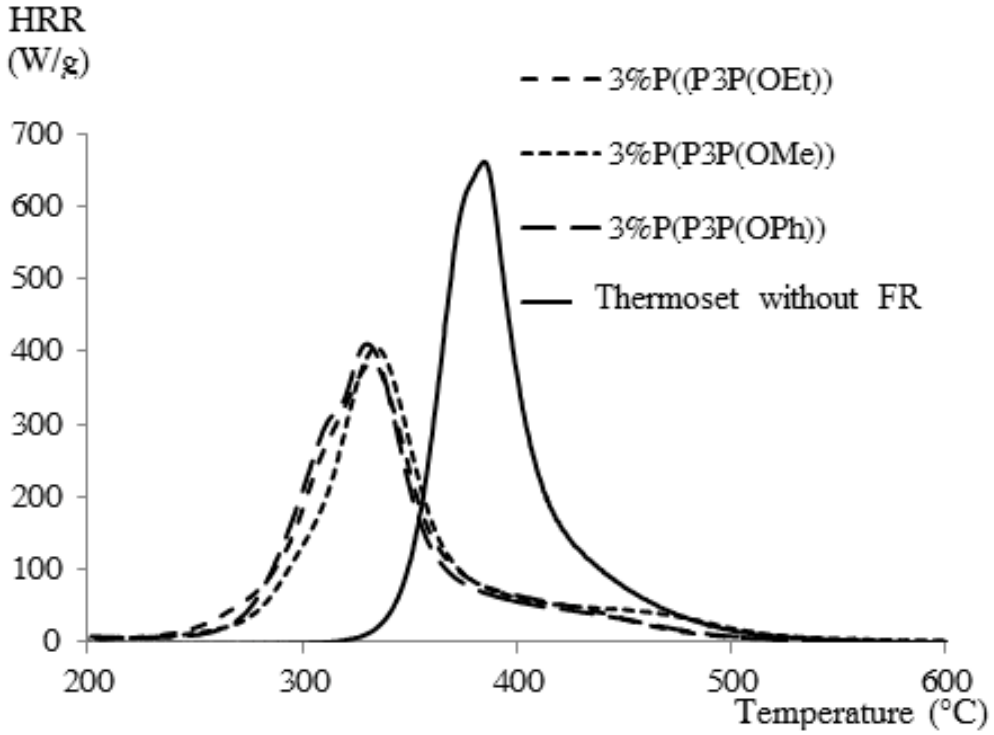



**Figure 9: PCFC curves of the 3%$_w$P-containing thermosets compared to the thermoset without FR**

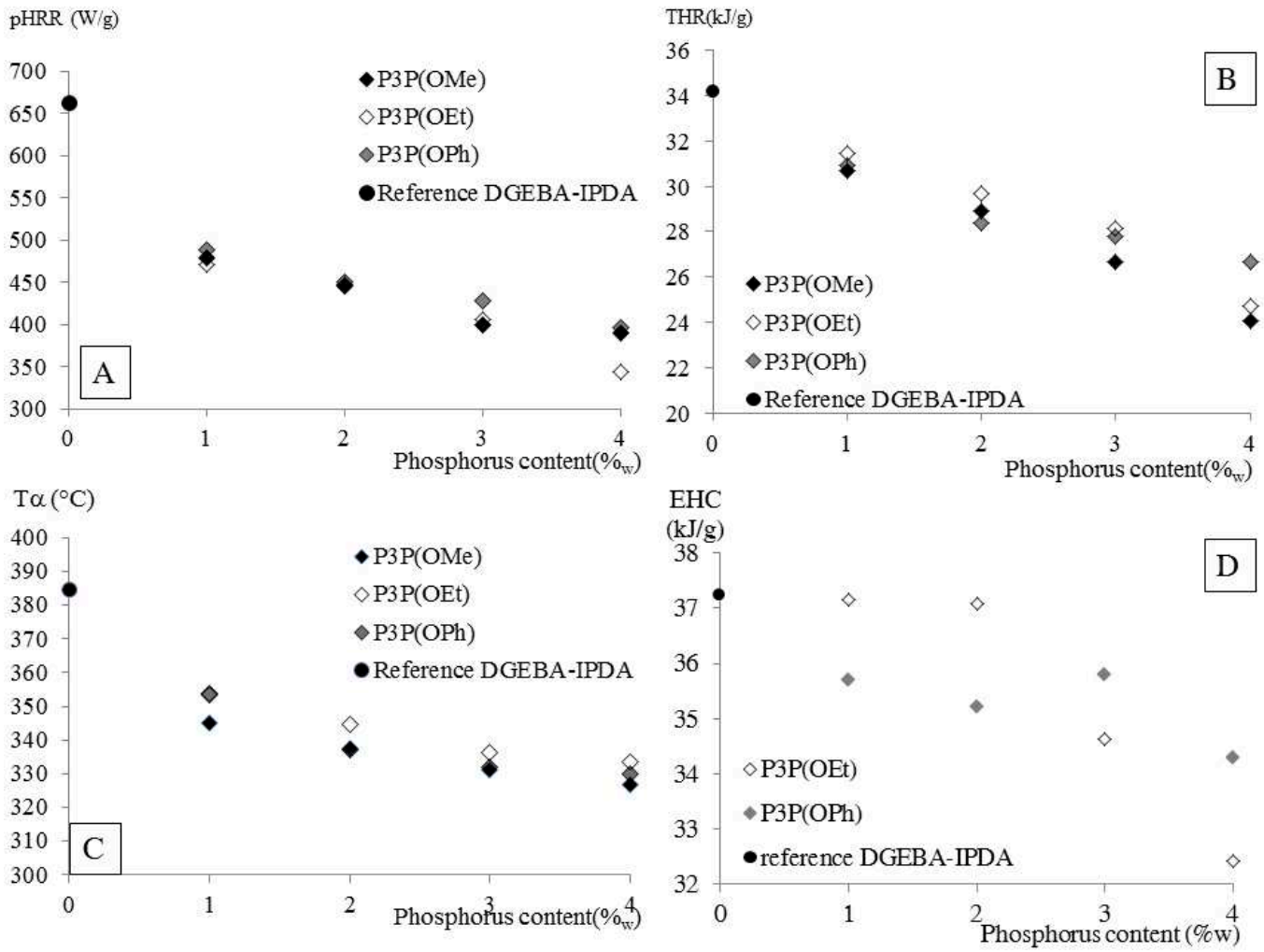



**Figure 10: Evolution of pHRR (A), THR (B), Tα (C) and EHC (D) *versus* initial phosphorus content of all thermosets**

## CONCLUSION

Williamson etherification was successfully used on phloroglucinol to synthesize some phosphorus-containing biobased phosphates with different R groups in the phosphate groups P-O-R. The average yield of these syntheses is around 70 %. Flame retardant properties of these phosphates were evaluated in an epoxy matrix. The influence of R group of the phosphate P-O-R was evidenced by obtaining opaque thermosets which display phase heterogeneity using a methoxy phosphate. It was shown the importance of the compatibility between FR and matrix structures to preserve visual aspect of the thermoset and to obtain homogeneous thermosets. A plasticizing effect was highlighted by the decrease of the glass transition temperatures of

thermosets by introducing any of the FR. TGA and PCFC analyses showed that thermosets flammability mainly depends on the phosphorus content. A decrease in the thermal stability was observed for all phosphorus-containing thermosets, and is attributed to the earlier decomposition of phosphorus groups. Nevertheless, this decrease in thermal stability is accompanied by a significant increase in char yield and reduction of flammability. Indeed, THR was reduced by 21% and pHRR by 40% with 3 wt%P compared to that of thermoset without FR. The heterogeneity of the P3P(OMe)-containing thermosets does not influence the action of the FR on the matrix. However, this heterogeneity should promote the migration of the additive into the network and hence modify its FR efficiency. The chosen biobased ressource is a model molecule of the biophenol really targeted. So far, the pholoroglucinol is produced by bacterial fermentation of glucose and has a limited availability. However, some biobased phenolic compounds such as gallic acid are more available than the phloroglucinol and could be used from the same synthesis pathway for a possible development as new biobased FR.

## II. Caractérisations thermiques à l'échelle macroscopique (quelques grammes)

### II.1. Caractérisation du comportement au feu : essais au cône calorimètre

La partie précédente de ce chapitre a montré par des analyses thermogravimétriques et PCFC la capacité des RFP phosphates synthétisés à augmenter le taux de char formé lors de la dégradation thermique et à réduire l'inflammabilité d'un matériau thermodurcissable époxy. Cependant, les techniques d'analyses utilisées ne reproduisent que partiellement le processus de combustion. Afin d'évaluer le réel potentiel ignifugeant de nos RFP biosourcés additifs phosphates P3POR, de nouveaux matériaux ignifugés sont préparés sous la forme de plaques carrées de 10 cm de côté et 3 mm d'épaisseur, afin de pouvoir être testés au cône calorimètre. Il s'agit de la technique de caractérisation du comportement au feu d'un matériau la plus représentative, à l'échelle du laboratoire, de la réalité d'un incendie (dans de bonne conditions de ventilation). Elle présente certaines différences avec la microcalorimétrie de combustion (voir partie « matériels et méthodes » en fin de manuscit) la plus importante étant la masse d'échantillon analysé, d'environ 30 g pour le cône calorimètre alors que le microcalorimètre et l'ATG n'analysent qu'environ 10 mg de matériau. Cet effet « de masse » rend possible l'observation de l'action physique du résidu formé en tant que barrière aux différents flux

(thermique et gazeux) qui peut ainsi ralentir/stopper la dégradation du matériau. De plus, les conditions d'oxydation au cône calorimètre permettent d'observer les effets d'inhibition de flamme.

Le flux de chaleur total auquel l'échantillon est soumis est composé des flux radiatifs émis par le cône chauffant (fixé à 35 $kW.m^{-2}$ pour nos études), et par la flamme elle-même après ignition. La totalité des matériaux de l'étude ne sont pas caractérisés au cône calorimètre par manque de matière. Seuls les matériaux ignifugés par les RFP P3POEt et P3POPh sont caractérisés au cône calorimètre. En effet, il a été montré par ATG que P3POPh augmente le plus le taux de char, il nous parait donc intéressant d'évaluer ce RFP au cône. P3POEt est lui aussi caractérisé car, parmi les trois phosphates, c'est celui qui nous semble le moins susceptible de dégager des produits de dégradation toxiques par hydrolyse des esters phosphoniques, tels que le phénol ou le méthanol. Pour des raisons d'homogénéité des matériaux, le P3POMe est écarté de cette partie de l'étude. De plus, P3POEt et P3POPh sont économiquement plus accessibles que P3POMe (meilleurs rendements des synthèses et moindre coût des réactifs). Nous avons choisi de comparer, à taux de phosphore équivalent, les performances de nos RFP biosourcés à celles de deux RFP présentés dans le chapitre bibliographique et communément utilisés pour l'ignifugation des résines époxy. Il s'agit de l'APP (ammonium polyphosphate) et du TPP (triphényle phosphate). Le TPP, est choisi pour sa structure chimique proche de celle du P3POPh, tandis que l'APP, est choisi pour son taux d'azote important susceptible de conduire à un résidu expansé. L'incorporation du TPP conduit à un matériau transparent (Figure 14-C) et homogène, tandis que l'APP, de par sa dimension et son caractère ionique présente une faible solubilité dans la résine et conduit à un matériau opaque.

L'ensemble des paramètres mesurés ou calculés à partir des données brutes figure dans le tableau 3. Le paramètre d'ignition est le temps d'ignition ou TTI (*time to ignition*). Le pHRR (*peak of heat release rate*) correspond au débit calorifique maximal dégagé par la combustion du matériau. Le THR (*total heat release*) correspond à la chaleur totale dégagée. L'EHC (*effective heat of combustion*) est le dégagement de chaleur ramené à la quantité de produits volatiles au cours de la mesure, calculée entre le TTI et le temps d'extinction, et représente mathématiquement la chaleur totale dégagée divisée par la perte de masse dans le même temps.

La figure 11 présente l'évolution du débit calorifique en fonction du temps pour tous les matériaux préparés. Nous constatons premièrement que, contrairement à ce qui a été observé au PCFC, les deux RFP biosourcés ne conduisent pas à la même réduction du pHRR. En effet, il semble que P3POEt soit le plus performant des RFP. En effet, les matériaux 3%P(P3POPh) et 3%P(P3POEt) conduisent à des pHRR de 551 et 256 kW/m² respectivement, soit des réductions de 55 et 79 %. Il est également important de noter que ces réductions du débit calorifique maximal sont très supérieures à celles observées par microcalorimétrie de combustion (environ -40 %). Cela peut montrer une action ignifugeante supplémentaire lors des essais au cône calorimètre. Nous constatons aussi que le TPP et l'APP sont, en termes de réduction de débit calorifique maximal, aussi performant que le P3P(OPh) à même taux de phosphore.

Le temps d'ignition d'un matériau au cône calorimètre dépend de multiples paramètres tels que l'émissivité, la conductivité thermique mais aussi la stabilité thermique qui influe directement sur le temps d'ignition. Concernant les stabilités thermiques, ici traduites par les temps d'ignitions, nous notons que tous les RFP de type phosphate semblent avoir des impacts équivalents sur la stabilité thermique du matériau. En effet, 3%P(P3POPh), 3%P(P3POEt) et 3%P(TPP) ont des temps d'ignition très proches, 44, 41 et 49 secondes respectivement. Ce résultat rejoint celui du PCFC. En revanche, nous remarquons qu'à taux de phosphore égal (3 $_w$%), tous les phosphates moléculaires réduisent davantage le temps d'ignition du matériau ignifugé que l'APP. En effet, le matériau 3%P(APP) a un temps d'ignition de 58 secondes, supérieur à tous ceux des matériaux contenant des phosphates. Ce résultat rejoint ceux de la littérature[24, 46, 47], à savoir que les RFP phosphates moléculaires réduisent significativement la stabilité thermique du réseau époxy ignifugé, tandis que le composé ionique, impacte moins son comportement. Nous avançons également l'hypothèse que la structure oligomérique de l'APP, présentant des liaisons P-O-P plus stables que les liaisons P-O-C des RFP phosphates, le rend thermiquement plus stable et permet ainsi une ignition plus tardive. La comparaison des matériaux 1%P(P3POPh) et 3%(P3POPh) nous apprend que la stabilité thermique et le pHRR varient tous deux en fonction du taux de phosphore (ou du taux d'additif) (Tableau 3), comme nous avons pu l'observer grâce aux autres techniques de caractérisation thermiques à l'échelle microscopique.

| Matériaux | TTI (s) | pHRR (kW/m²) | THR (MJ/m²) | EHC (MJ/kg) | Taux de résidu ($_w$%) |
|---|---|---|---|---|---|
| Référence DGEBA-IPDA | 97 | **1212** | **97,1** | 24,4 | **3,5** |
| 3%P(APP) | 58 | 475 | 35,7 | 22,7 | 46,8 |
| 3%P(TPP) | 49 | 501 | 45,9 | 17,4 | 23,1 |
| 1%P(P3POPh) | 56 | 909 | 47,5 | 21,3 | 31,3 |
| 3%P(P3POPh) | 44 | 551 | 38,7 | 21,7 | 46,7 |
| 3%P(P3POEt) | 41 | **256** | **21,1** | 19,6 | **69,7** |

**Tableau 3 : Données expérimentales des essais au cône calorimètre sur les matériaux ignifugés par l'approche additive**

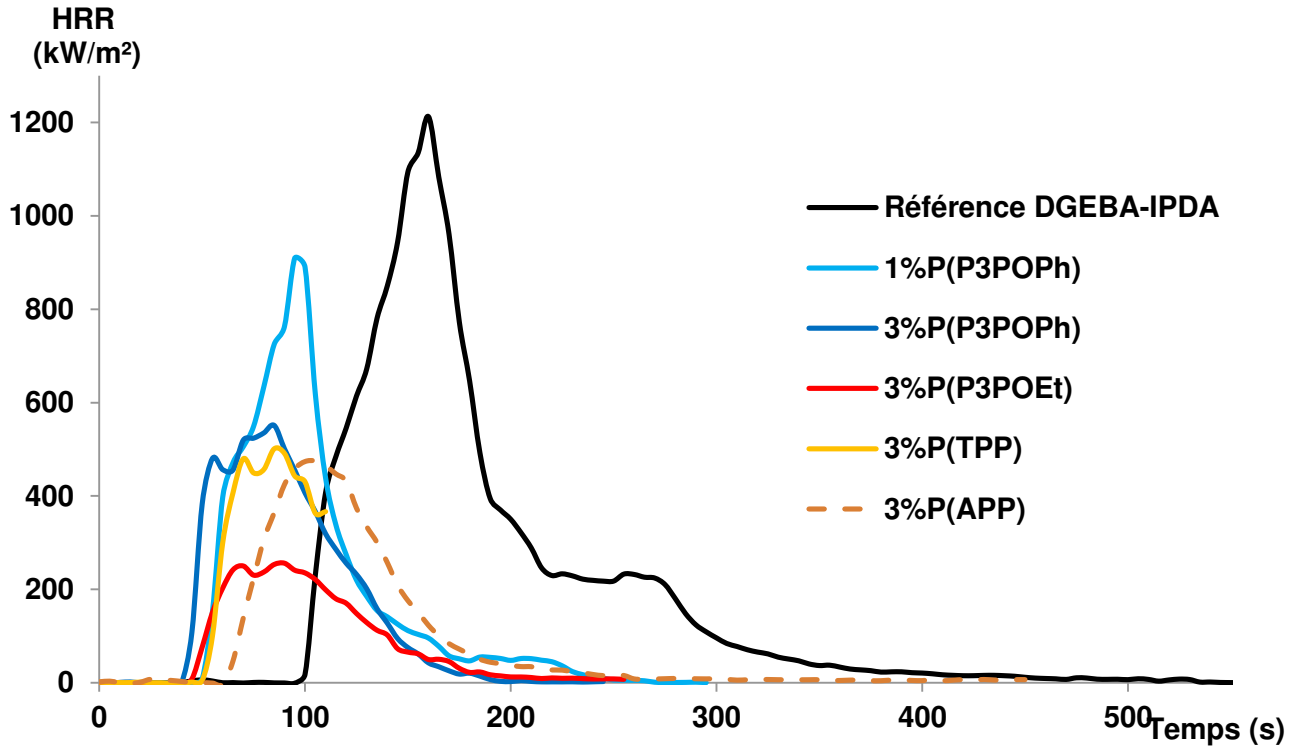



**Figure 11 : Suivi du débit calorifique en fonction du temps au cône calorimètre ; irradiance = 35 kW/m²**

L'intégration des courbes de la figure 11 nous donne l'évolution de la chaleur totale dégagée en fonction du temps qui est présentée dans la figure 12. Ici encore, nous observons une réduction du THR bien supérieure à celles observées par microcalorimétrie. En effet, les

matériaux 3%P(P3POPh) et 3%P(P3POEt) présentent des THR de 38,7 et 21,1 MJ/m², soient des réductions du THR de 60 et 78 % respectivement par rapport à la référence DGEBA-IPDA qui dégage 97,1 MJ/m² (Tableau 3). Cette réduction de THR est à mettre en parallèle avec celle observée par microcalorimétrie, d'environ 20 %. Encore une fois, cette différence de performance entre le PCFC et le cône calorimètre pourrait montrer qu'une action supplémentaire du RFP accompagne le changement d'échelle entre les analyses PCFC et le cône calorimètre.

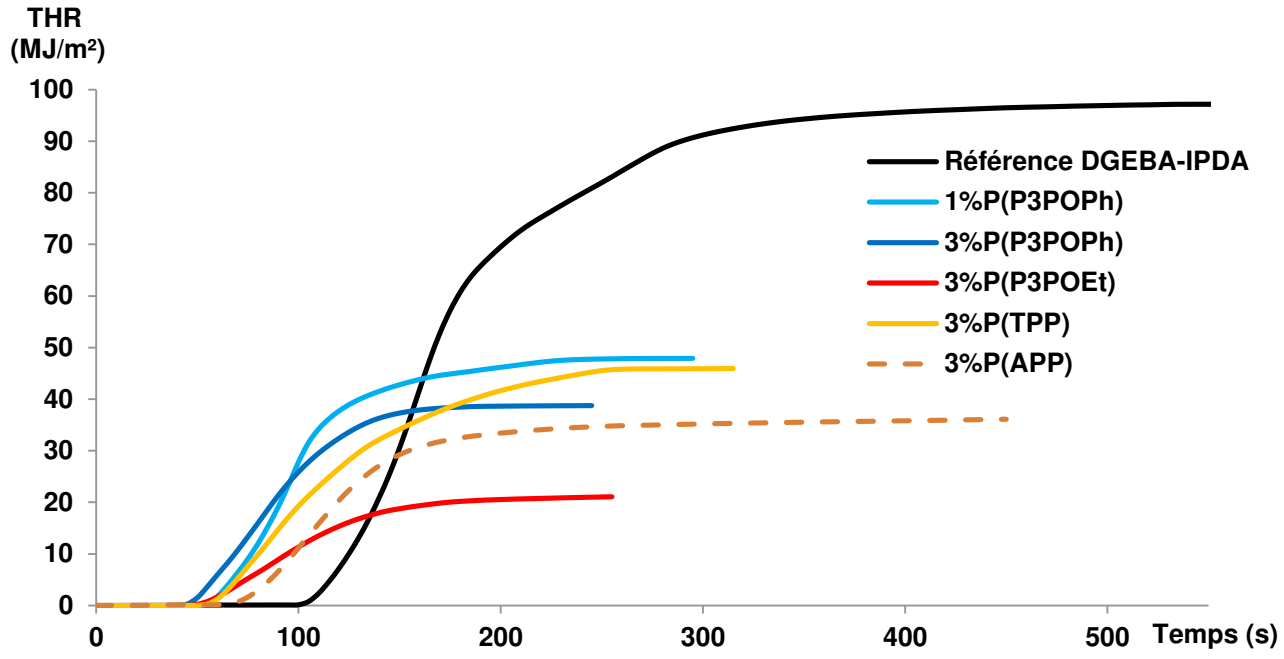



**Figure 12 : Suivi du débit calorifique en fonction du temps au cône calorimètre ; irradiance = 35 kW/m²**

Le suivi de la masse de l'échantillon est également effectué lors des essais au cône calorimètre (Figure 13) et permet de comparer ces résultats à ceux de l'ATG présentés dans la partie précédente. On constate en premier lieu sur la figure 13 que la référence ne produit que 3,5 $_w$% de résidu, soit environ deux fois moins que par ATG (8,1 $_w$%). Ce résultat s'explique par la différence d'atmosphère entre ces deux analyses. Au cône calorimètre, la présence d'oxygène dans l'atmosphère permet au char de s'oxyder en fin d'essai, réduisant ainsi sa masse finale. Contrairement à cette observation, les matériaux 3%P(P3POPh) et 3%P(P3POEt) produisent 47 et 70 $_w$% de résidu respectivement, en comparaison à environ 20 $_w$% de char obtenu par ATG. Cette différence s'explique par l'intumescence des matériaux en combustion. En effet, à l'exception du matériau référence DGEBA-IPDA, tous les matériaux ignifugés présentent un

caractère intumescent plus ou moins marqué, conduisant à la formation de résidus expansés qui jouent le rôle de barrière, isolant ainsi le matériau en décomposition de l'oxygène et du flux thermique. Nous supposons que les plus hauts taux de résidus sont dus au caractère isolant thermique des résidus formés, conduisant à une pyrolyse partielle des matériaux. Cette intumescence est la plus prononcée pour le matériau 3%P(P3POEt), le résidu expansé croît en effet très rapidement dès l'inflammation du matériau, jusqu'à ce qu'il soit bloqué en hauteur par la résistance du cône calorimètre. Le contact entre le cône et le résidu explique que le suivi de la masse soit faussé pendant l'expansion.

Nous notons des performances comparables pour l'APP et le P3POPh. Le TPP, bien qu'aussi performant que l'APP et le P3POPh concernant la réduction du débit calorifique maximal et la chaleur totale dégagée, conduit à un taux de résidu inférieur à ceux obtenus avec l'APP ou le P3POPh. Une caractérisation du matériau 3%P(TPP) par ATG (Figure 14-B) confirme que le TPP ne favorise pas le charbonnement et conduit à un taux de char voisin de celui de la référence. Cela peut être dû au fait que le TPP agit en phase gazeuse, ce qui rejoindrait certains travaux de la littérature[23]. Cette hypothèse est appuyée par le fait que le TPP, à taux de phosphore équivalent, réduise autant l'inflammabilité du matériau que les phosphates biosourcés, en conditions d'oxydation totale (Figure 14-A).

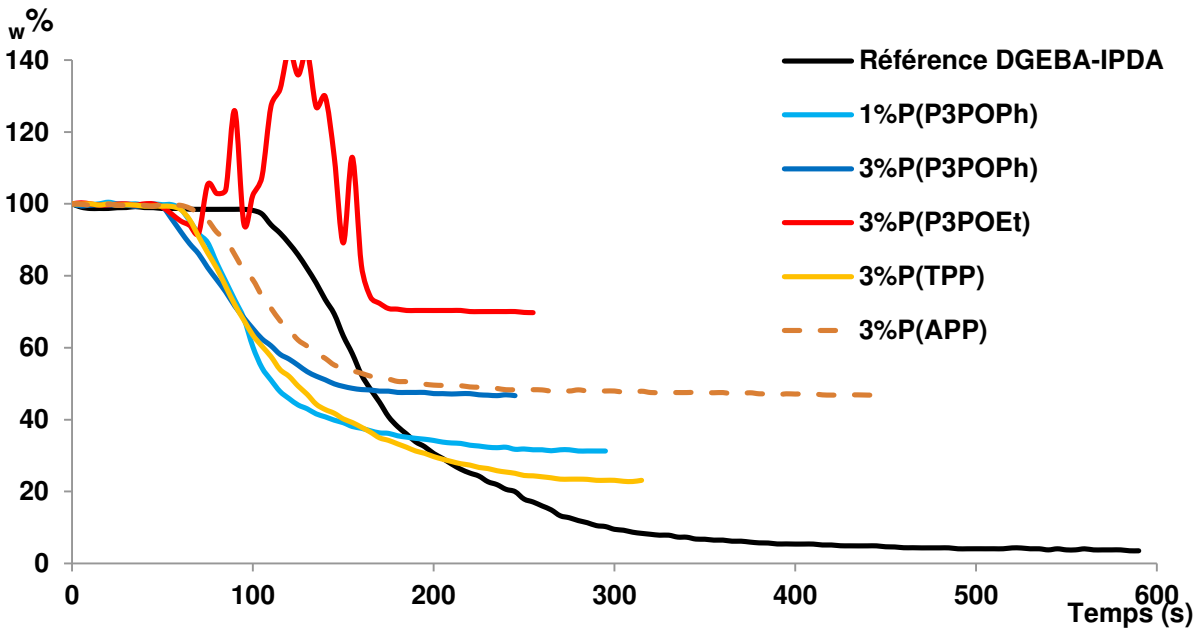



**Figure 13 : Suivi de la masse de l'échantillon en fonction du temps au cône calorimètre ; irradiance = 35 kW/m²**

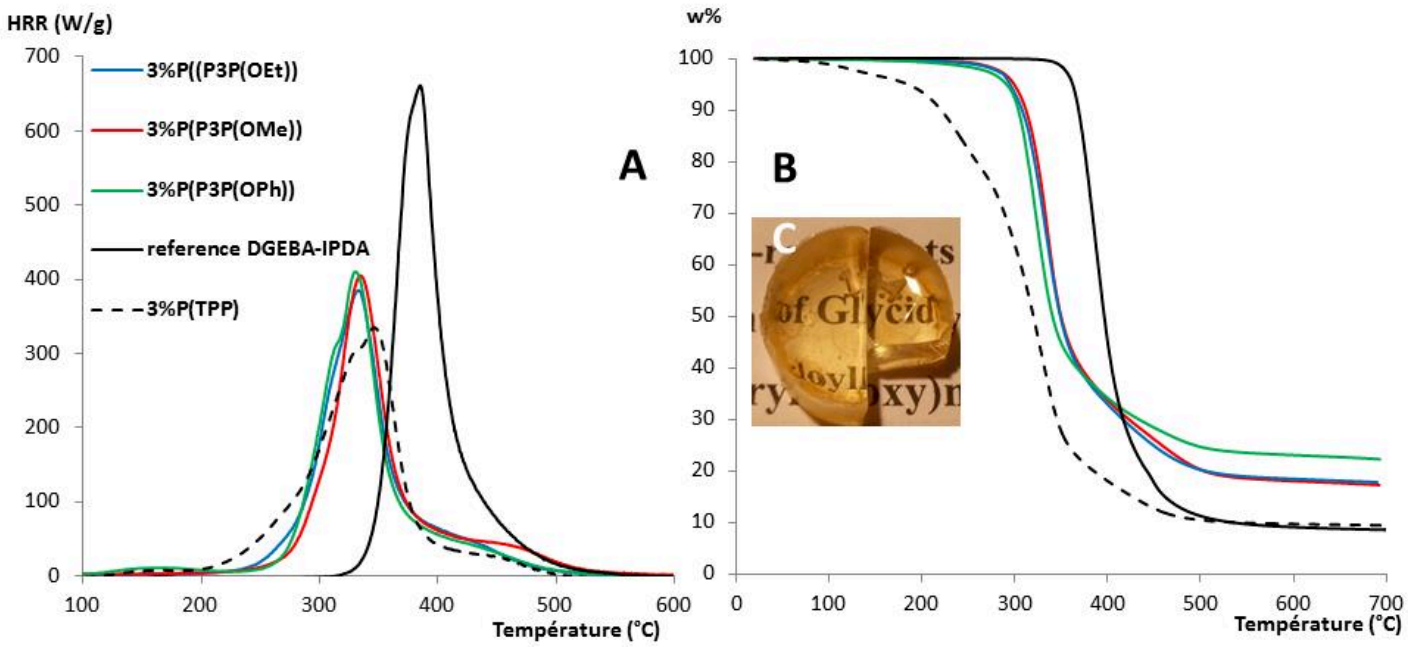



**Figure 14 : Comparaison des performances du TPP à l'échelle microscopique, au PCFC (A), en ATG (B) et photographie du matériau 3%P(TPP) (C)**

La figure 15 présente des photographies des résidus des matériaux référence DGEBA-IPDA, 3%P(P3POEt) et 3%P(APP). Les résidus issus des matériaux 3%P(TPP) et 3%P(P3POPh) sont semblables en aspect et en hauteur à celui du matériau 3%P(APP). Nous observons que le résidu issu du matériau 3%P(P3POEt) est plus expansé (hauteur 13 cm) que celui du matériau préparé à partir de l'APP (7 cm), réputé pour apporter de l'intumescence. Le RFP P3POEt est donc celui favorisant le plus l'intumescence. De plus, l'expansion du matériau 3%P(P3POEt) est limitée par la hauteur du cône.

Les meilleures performances intumescentes du P3P(OEt) peuvent être dues à la production d'éthanol sous forme gazeuse qui permet le gonflement de la matière fluide en cours de pyrolyse associé au charbonnement des parois des bulles. L'intumescence dépend en effet de différents paramètres qui doivent avoir lieu dans la même plage de température tels que, une fluidification adéquate du milieu, une production de gaz de dégradation et une action du RFP en phase condensée pour permettre le charbonnement de la mousse.

Macroscopiquement, les résidus des matériaux P3POR sont très différents de ceux obtenus avec l'APP et le TPP. En effet, ils présentent une structure « pleine » constituée d'un

résidu poreux très expansé sous la forme d'une mousse souple de porosité fine (figure 15). En revanche, les résidus des matériaux 3%(APP) et 3%P(TPP) sont creux et très cassants. Cette différence de structure peut expliquer un meilleur effet barrière dans le cas des RFP P3POR qui empêche la pyrolyse de la majeure partie du matériau ignifugé.

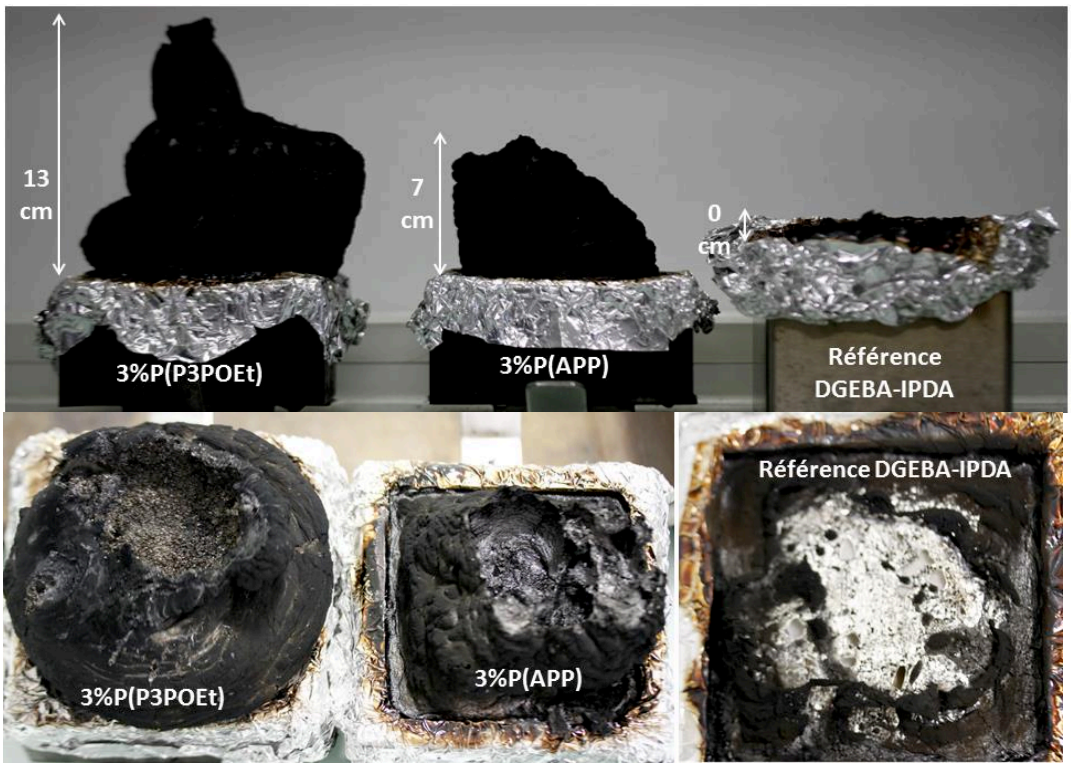



**Figure 15 : Photographies des résidus des matériaux référence DGEBA-IPDA, 3%P(P3POEt) et 3%(P3POPh) suite aux essais au cône calorimètre.**

Un prélèvement au sommet des résidus expansés permet d'observer plus précisément par MEB cette différence de structure entre la « mousse » du 3%P(P3POEt) et le char cassant du 3%P(APP) (Figure 16). Les deux échantillons contiennent des taux de phosphore équivalents d'environ 10 $_{w}$%. Cependant la quantité de carbone rapportée à la quantité d'oxygène (C/O) est diffèrent entre les deux échantillons. Le rapport C/O du résidu 3%P(P3POEt) vaut 1,93 tandis que celui du résidu 3%P(APP) vaut 1,51, montrant donc un taux de carbone plus important dans la structure « mousse ». La quantité de carbone piégée dans le résidu ne participe pas à la combustion, ce qui peut expliquer le très faible THR obtenu avec le matériau 3%P(P3POEt).

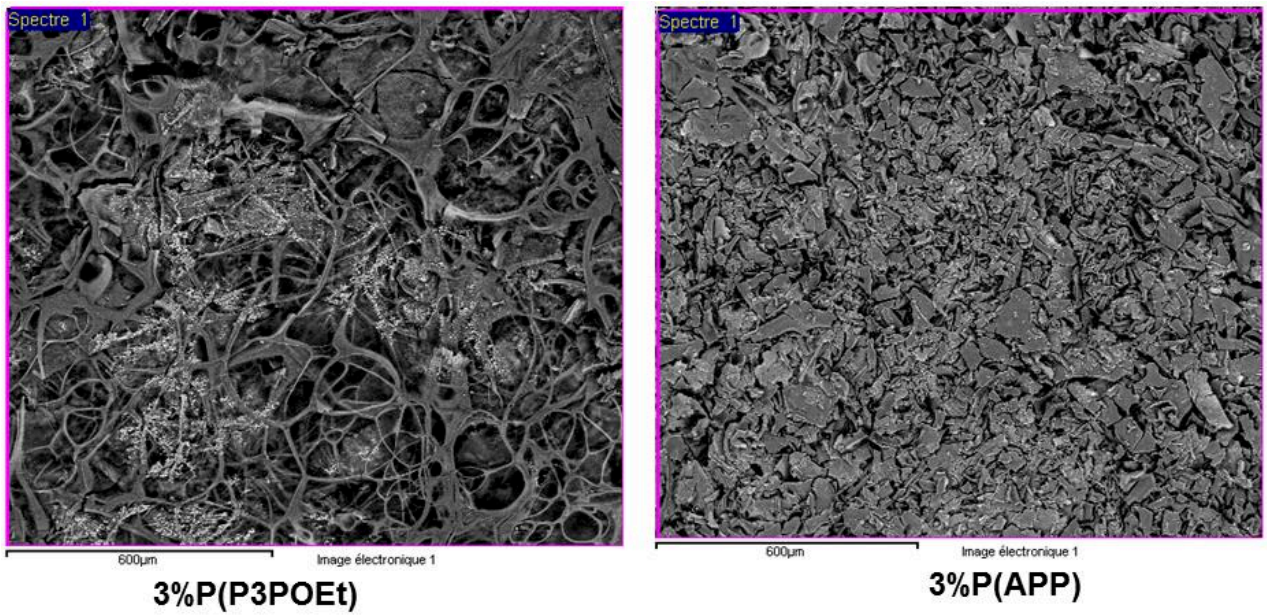



**Figure 16 : Observation des résidus des matériaux 3%P(P3P(OEt)) et 3%P(APP) au microscope électronique à balayage (grossissement x100).**

Nous remarquons que le support en aluminium du matériau référence DGEBA-IPDA est fondu (Figure 15), il a donc été exposé à une température dépassant la température de fusion de l'aluminium (660 °C). Les supports en aluminium de tous les autres matériaux ignifugés sont intacts à la fin de l'essai. Ce simple constat montre que les résidus formés isolent la base du matériau du flux thermique.

Dans le but de démontrer plus précisément cet effet isolant thermique du résidu, et notamment qu'il est fonction de l'épaisseur du résidu, des prélèvements sont effectués à différentes hauteurs du résidu 3%P(P3POEt), de la base jusqu'au sommet. Ces prélèvements sont ensuite caractérisés par microcalorimétrie de combustion (Figure 17). Nous observons que le prélèvement effectué à la base du matériau (tracé bleu) possède un comportement au PCFC qui se rapproche de celui du matériau initial. Le prélèvement effectué au milieu (tracé orange) du résidu, est encore capable de se dégrader légèrement, alors que le prélèvement du sommet du résidu (tracé rouge) ne peut pas émettre de gaz de décomposition oxydables, ce qui montre qu'il est totalement dégradé et sous sa forme la plus stable. Ces résultats démontrent que plus la couche de résidu est épaisse, plus le matériau en dessous du résidu est protégé de la dégradation thermique. Nous attribuons cet effet au caractère isolant thermique du char qui protège les couches inférieures du flux thermique externe. Les meilleures performances au cône calorimètre

du P3POEt peuvent être dues au plus important volume de résidu formé ainsi qu'à sa structure « mousse » qui en augmente le caractère isolant thermique.

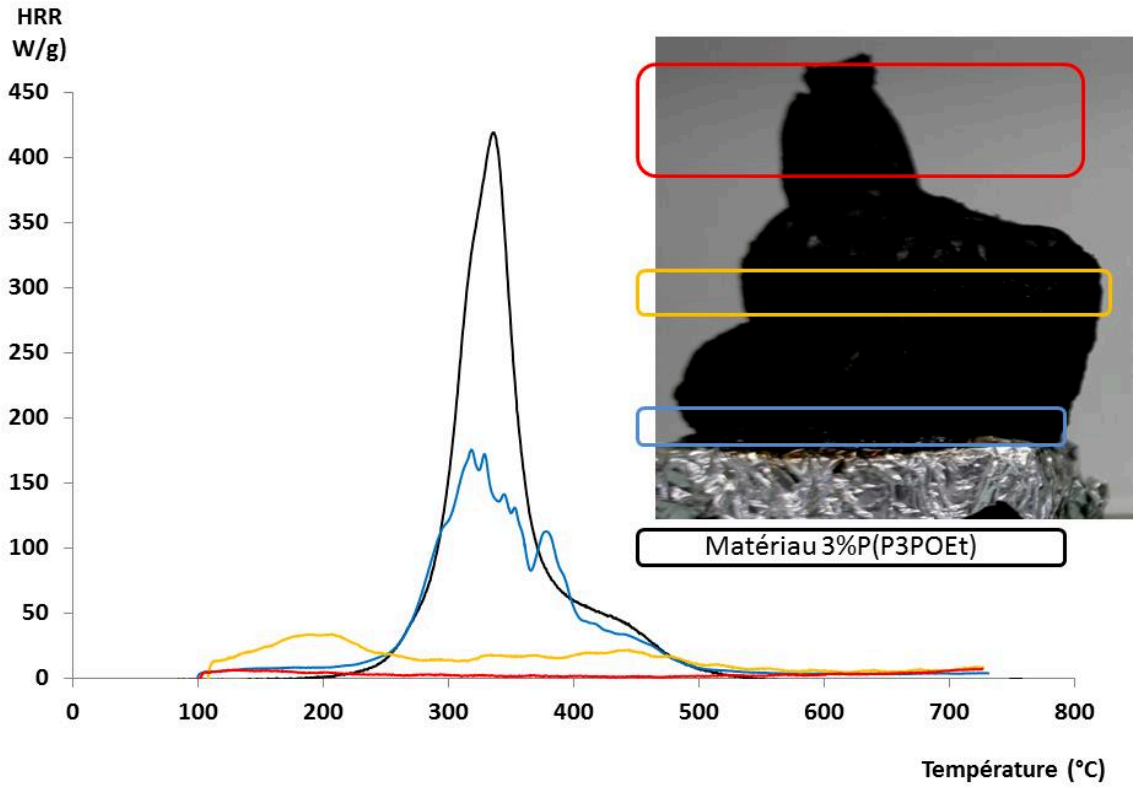



**Figure 17 : Caractérisation des prélèvements effectués dans le résidu 3%P(P3POEt) par microcalorimétrie à 1 °C/s**

Le cône calorimètre mesure simultanément la masse de l'échantillon et la chaleur dégagée, il est donc possible de calculer un paramètre $EHC_{cône}$ à partir du taux massique de résidu et de la chaleur totale dégagée au cône.

L'action des RFP en phase condensée mise en avant par les plus hauts taux de résidu s'accompagne d'une action en phase gazeuse caractérisée par des valeurs d'EHC plus faibles que celle de la référence (Tableau 3). Les plus faibles valeurs d'EHC observées sont caractéristiques d'une diminution de l'inflammabilité des gaz de décomposition, causée par un changement de nature de ces gaz ou la génération de radicaux phosphorés qui inhibent la flamme. Même si le TPP et le P3POPh ont des structures analogues, nous observons une EHC plus faible dans le cas du matériau 3%P(TPP) (17,4 MJ/kg) que dans celui du matériau 3%P(P3POPh) (21,7 MJ/kg), ce

qui suggère un effet inhibiteur de flamme. Cette différence explique que ces deux matériaux conduisent à des THR comparables avec des taux de char très différents.

**Conclusion**

Le changement d'échelle entre le PCFC et le cône calorimètre permet d'observer l'action physique du char formé par action chimique du RFP sur la matrice en cours de dégradation et de montrer ainsi le réel potentiel ignifugeant des RFP synthétisés. Un effet inhibiteur de flamme additionnel n'est pas exclu mais nous n'avons pas pu le mettre en évidence avec certitude.

A travers ces caractérisations, il a été montré que les RFP P3POPh et P3POEt apportent de l'intumescence au matériau thermodurcissable époxy en dégradation, conduisant à des résidus expansés possédant une structure type « mousse » originale. Ces résidus expansés, par leur caractère isolant thermique, jouent le rôle de barrière au flux thermique et conduisent à une dégradation partielle du matériau. Il en découle de hauts taux de résidus, jusqu'à 70 $_{w}$% et une chaleur totale émise largement réduite par rapport au matériau référence (-70 %).

Nous soulignons le caractère souple et élastique type « mousse » des résidus obtenus avec les P3POR et particulièrement avec le P3POEt, ainsi qu'un taux d'expansion remarquable. Afin de mettre en exergue ce comportement original, les propriétés mécaniques du résidu 3%P(P3POEt) seront déterminées par DMA. Ce type de comportement peut présenter un réel intérêt pour des applications en environnement confiné. En effet, avec le P3POEt, l'intumescence est très rapide et permet au résidu d'occuper un important volume en quelques secondes seulement.

Les meilleures performances du P3POEt devant le P3POPh oriente la suite des travaux du manuscrit vers la fonctionnalisation par des précurseurs porteurs de groupements éthyles.

**II.2. Caractérisation du comportement mécanique des matériaux ignifugés**

Dans la partie I de ce chapitre, il a été montré que les additifs phosphates P3POR réduisent significativement la température de transition vitreuse (Tg) des matériaux dans lesquels ils sont incorporés par plastification du réseau thermodurcissable.

Afin d'évaluer l'impact de la plastification qui accompagne l'ignifugation sur les propriétés mécaniques des matériaux, certain des matériaux formulés avec le RFP P3POEt sont caractérisés par analyse mécanique dynamique (DMA) (voir partie « Matériels et méthodes » en fin de manuscrit). Les analyses sont effectuées avec un déplacement dynamique de 75 µm, une fréquence de 1 Hz et sur une gamme de température allant de 0 à 200 °C. Les paramètres étudiés sont le module élastique E' (ou module de conservation) et la température de transition mécanique Tα, déterminée par la température à laquelle le module de perte E'' est maximale et qui représente la température à laquelle le système passe de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Les données sont enregistrées lors de la première montée en température. La largeur du pic de tan δ à mi-hauteur nommée Lα et exprimée en °C est représentative de l'homogénéité du réseau thermodurcissable.

### II.2.1. Influence du taux de phosphore

Nous nous sommes dans un premier temps intéressés à l'évolution de la Tα avec le taux de phosphore apporté par le RFP P3P(OEt) (Figure 18). Les valeurs mesurées et discutées sont données dans le tableau 4. Nous remarquons que la plastification observée par DSC dans la partie 1 de ce chapitre se traduit mécaniquement par une diminution de la température de transition mécanique Tα. En effet, le matériau référence présente une Tα de 171 °C tandis que les matériaux ignifugés par le P3POEt présentent des Tα de 162, 150 et 146 °C selon qu'ils contiennent 1, 3 et 4 $_w$% de phosphore respectivement. Nous remarquons donc que l'ignifugation d'une résine époxy par ce type d'additif réduit la Tα du matériau final et donc sa plage d'utilisation en température, ce qui peut être problématique pour certaines applications nécessitant la rigidité d'un système vitreux à hautes températures.

Concernant, les valeurs de E', nous remarquons que les matériaux ignifugés par le P3POEt présentent des valeurs de module élastique E' équivalentes à celle du matériau référence DGEBA-IPDA, voir même légèrement supérieures dans le cas du matériau 1%P(P3POEt). L'incorporation du RFP P3POEt conduit donc à un matériau possédant des propriétés mécaniques équivalentes à celles de la référence sur une plage de température réduite.

Le tracé des courbes de tan δ (Figure 19-Tableau 4) nous montrent que plus le taux de phosphore est élevé, plus le pic de tan δ est évasé, ce qui est rapporté dans le tableau 4 par la

largeur $L_\alpha$ (en °C) des pics de tan δ à mi-hauteur. Selon cette méthode, nous remarquons que plus le matériau ignifugé contient de phosphore, moins son réseau tridimensionnel est homogène, ce qui est en accord avec l'effet de plastification observé précédemment.

| Matériaux | $T_\alpha$ (°C) | E' à 35 °C(GPa) | $L_\alpha$ (°C) |
|---|---|---|---|
| **Référence DGEBA-IPDA** | 170,7 | 1,7 | 12,0 |
| **1%P(P3POEt)** | 162,0 | 1,9 | 13,5 |
| **3%P(P3POEt)** | 149,7 | 1,7 | 22,5 |
| **4%P(P3POEt)** | 146,5 | 1,7 | 26,0 |
| **3%P(P3POMe)** | 167,0 | 1,9 | 27,4 |
| **3%P(P3POPh)** | 135,0 | 1,1 | 29,8 |

**Tableau 4 : Données expérimentales des analyses dynamiques mécaniques réalisées sur les matériaux référence DGEBA-IPDA, 1-3-4%P(P3POEt), 3%P(P3POMe) et 3%P(P3POPh)**

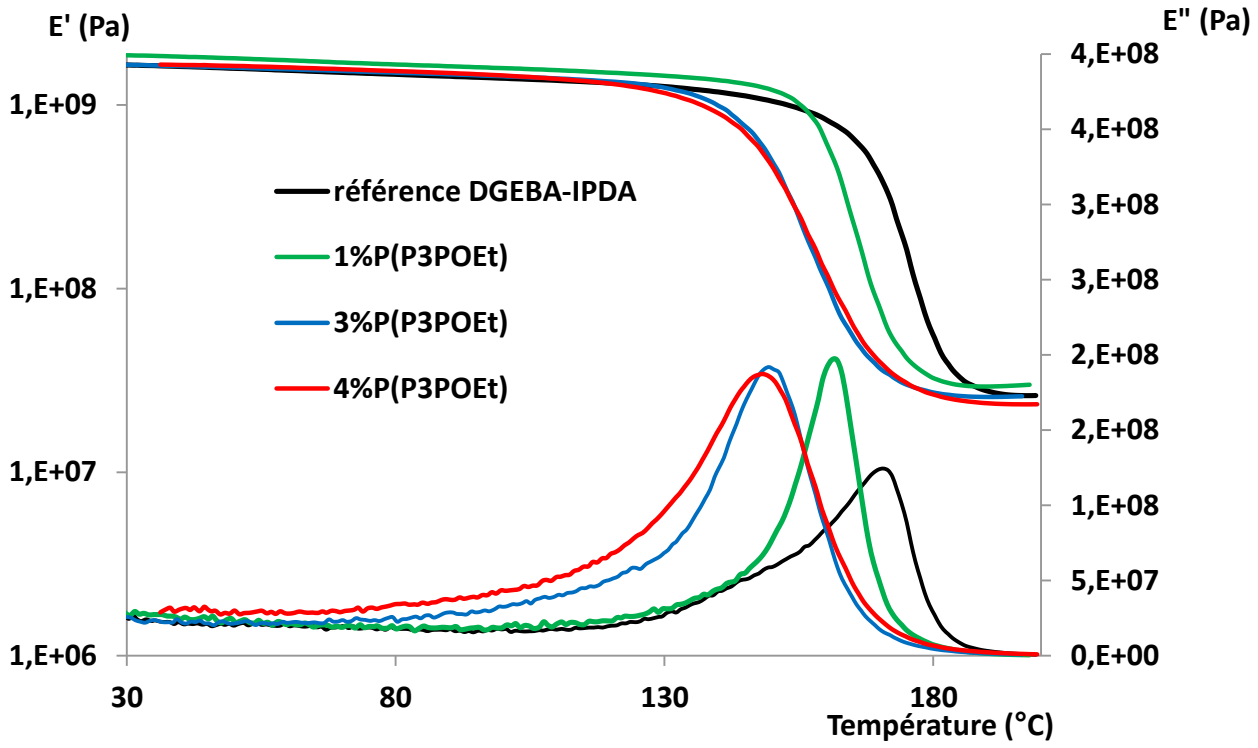



**Figure 18 : Analyses mécaniques dynamiques des matériaux référence DGEBA-IPDA et 1-3-4%P(P3POEt) f=1Hz, tracés des modules élastiques (E') et de perte (E'')**

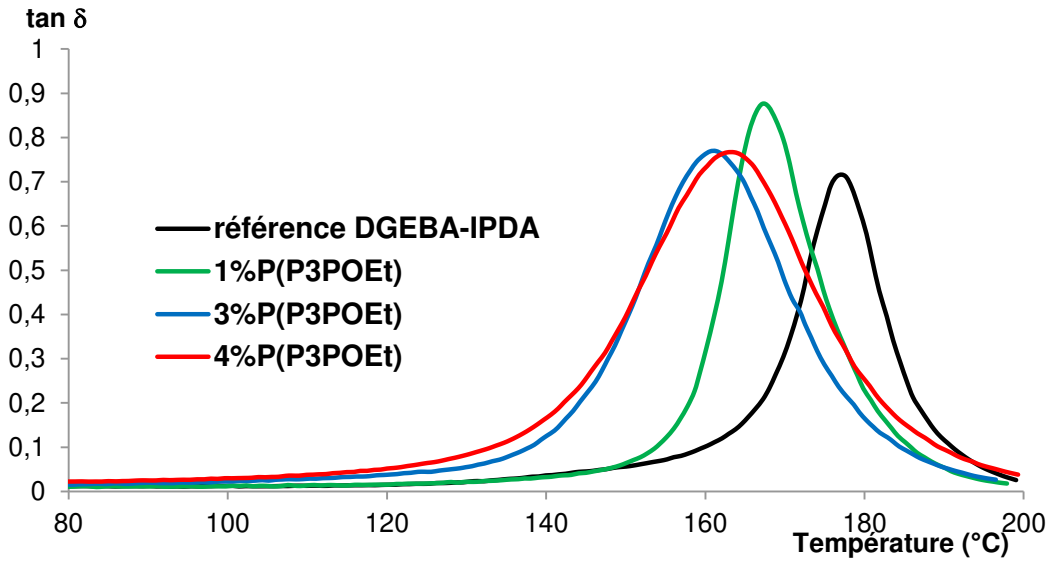



**Figure 19 : Analyses mécaniques dynamiques des matériaux référence DGEBA-IPDA et 1-3-4%P(P3POEt) f=1Hz, tracé de tan δ**

### II.2.2. Influence du groupement R du phosphate incorporé sur les propriétés mécaniques

Les analyses DMA précédentes ont mis en évidence l'influence du taux de phosphore (et donc d'additifs) sur les propriétés mécaniques d'un matériau ignifugé par le P3P(OEt). Nous nous intéressons maintenant à l'influence du groupement R de l'ester phosphonique du RFP utilisé sur les propriétés mécaniques du matériau ignifugé (Figure 20). Nous constatons que les trois matériaux 3%P(P3POR) n'ont pas le même comportement mécanique, à taux de phosphore équivalents. Le matériau 3%P(P3POPh) présente une Tα de 135 °C, inférieure à celles de la référence DGEBA-IPDA (171 °C) mais aussi du matériau 3%P(P3POEt) (150 °C). La mesure des Tg réalisée par DSC dans la partie I de ce chapitre montre des Tg proches pour les matériaux 3%P(P3POEt) et 3%P(P3POPh). Cependant, la DSC et la DMA n'évaluent pas les mêmes phénomènes (thermique ou mécanique). Il semble donc que l'aromaticité supplémentaire apportée par le P3POPh suffise à stabiliser thermiquement le système mais pas mécaniquement. Le matériau 3%P(P3POMe) présente la Tα la plus élevée de tous les matériaux ignifugés, puisqu'elle est de 167 °C, équivalente à celle du matériau référence DGEBA-IPDA qui est de 171 °C. Encore une fois, nous constatons une différence entre les analyses DSC de la partie I du chapitre et ces analyses DMA. Cependant, dès 2 $_{w}$% de phosphore, les analyses DSC ont montré que la Tg des matériaux ignifugés par le P3POMe tend à se rapprocher de celle de la matrice de

référence. Nous avions attribué cet effet à la ségrégation de phase observée qui réduit la quantité de P3POMe incorporé entre les mailles du réseau thermodurcissable. Cependant nous admettons, comme déjà rapporté dans le chapitre bibliographique[28, 29], que la tranestérification partielle des esters méthyles phosphoniques sur les groupements hydroxy issus de la réticulation peut limiter l'impact du P3POMe sur les propriétés mécaniques du matériau 3%P(P3POMe) en créant un second type de réticulation dans le réseau.

Notre hypothèse est appuyée par le fait que la valeur du module élastique E' du matériau 3%P(P3POMe) soit de 1,9 GPa, et donc plus élevée que celle du matériau référence DGEBA-IPDA qui est de 1,7 GPa, ce qui pourrait montrer que le matériau ignifugé est plus réticulé que la référence. En revanche le matériau 3%P(P3POPh) qui présente la Tg la plus basse des trois matériaux 3%P(P3POR) montre aussi un module élastique significativement inférieur à celui de la référence. Ces résultats permettent de formuler l'hypothèse que la Tα et la valeur du module élastique évoluent de paire, et en fonction de la concentration en nœuds de réticulation. Etonnement, malgré la ségrégation de phases observée avec le P3POMe, les trois matériaux ignifugés conduisent à des Lα comparables (Figure 20, Tableau 4).

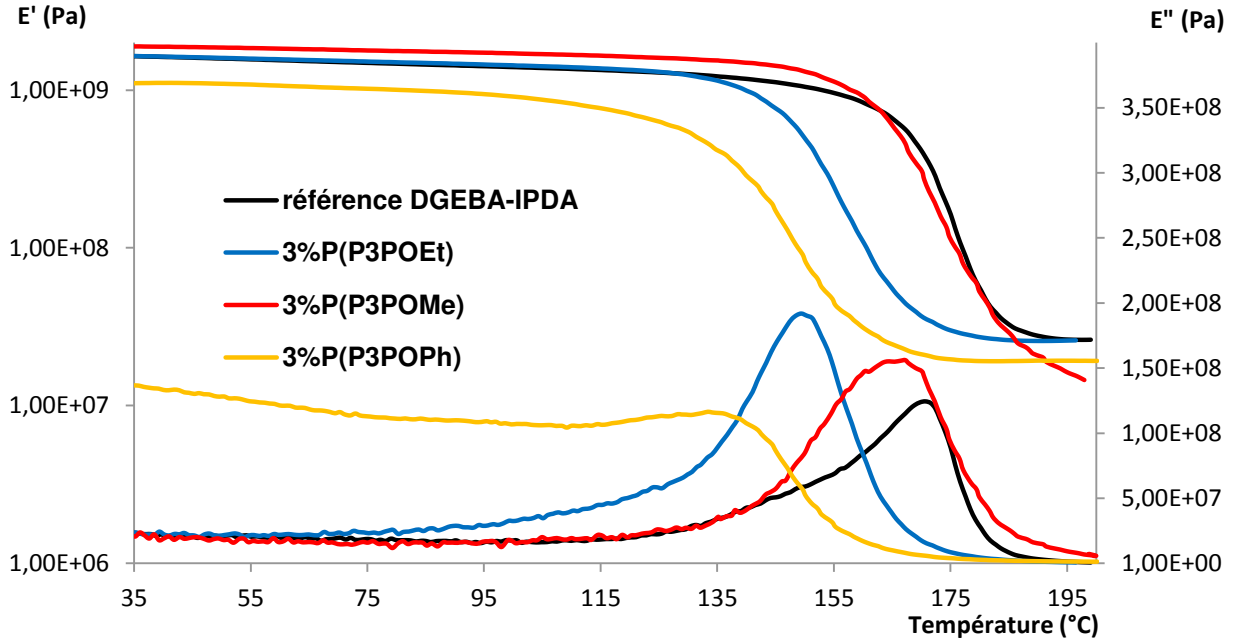



**Figure 20 : Analyses mécaniques dynamiques des matériaux référence DGEBA-IPDA et 3%P(P3POR) f=1Hz, tracés des modules élastiques (E') et de perte (E'')**

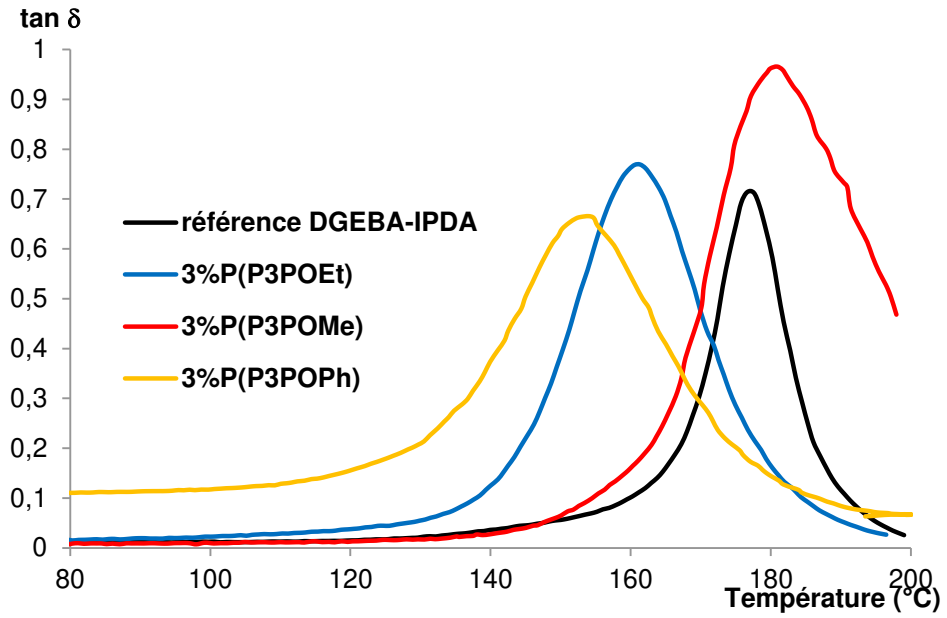



**Figure 21 : Analyses mécaniques dynamiques des matériaux référence DGEBA-IPDA et 3%P(P3POR) f=1Hz, tracé de tan δ**

## Conclusion

Il ressort de l'étude des propriétés mécaniques des matériaux ignifugés présentée précédemment, que l'ignifugation par des composés phosphates P3POR conduit à des matériaux possédant des températures de transition mécanique inférieures à celle de la référence. Cet effet semble être fonction du taux de phosphore, comme nous l'avons montré avec le P3POEt, mais s'accompagne de valeurs de module élastique à température ambiante équivalentes à celle de la référence. La plage de température d'utilisation des matériaux ignifugés par le P3POEt est donc réduite, mais dans cette plage de température, les matériaux ignifugés montrent des performances mécaniques à la hauteur de celle de la référence. L'incorporation d'un composé plus volumineux avec le P3POPh, conduit à une plus importante réduction de la Tα ainsi qu'un module E' au plateau vitreux moins élevé. Nous notons le comportement remarquable du matériau 3%P(P3POMe), dont la valeur du module E' au plateau vitreux et la Tα sont supérieures à celles du matériau référence, malgré la ségrégation de phase.

**Conclusion générale**

Ce chapitre nous a permis de prouver le potentiel ignifugeant des RFP additifs biosourcés synthétisés à travers une inflammabilité réduite ainsi qu'un taux de résidus significativement augmenté. Le caractère isolant thermique des résidus permet un effet barrière physique qui s'ajoute à l'action chimique des RFP. Il a également montré que les propriétés mécaniques et le comportement au feu sont fortement dépendants de la structure du RFP utilisé. On a pu noter des effets de ségrégation de phase (opacification), de plastification et de perte de stabilité thermique (ou TTI réduits) ainsi que des propriétés mécaniques parfois réduites. Nous retiendrons pour la suite des travaux la structure des esters éthyles phosphoniques pour des raisons économique et sanitaire, mais surtout pour les meilleures performances intumescentes attribuées à ces groupements. Afin de tenter de s'affranchir d'un certain nombre des inconvénients liés à l'ignifugation par des RFP phénoliques additifs, nous allons par la suite envisager l'approche réactive pour ignifuger une résine époxy. La première étape sera donc d'évaluer le potentiel de l'approche réactive en comparant les deux approches avec des structures chimiques comparables, ce qui constituera le cœur du chapitre IV.

# Chapitre IV

# Synthèse de retardateurs de flamme biosourcés phosphorés

# Comparaison des approches additive et réactive

**Synthèse de retardateurs de flamme biosourcés phosphorés**

**Comparaison des approches additive et réactive.**

## Introduction

Le chapitre précédent a montré le potentiel ignifugeant des systèmes additifs phosphorés porteurs de groupements phosphates P3POR incorporés dans une matrice époxy aux différentes échelles. Nous avons ainsi pu mettre en avant l'action chimique (charbonnement) des RFP en phase condensée par ATG, la diminution de l'inflammabilité liée à ce charbonnement par PCFC et l'action physique du char formé sur la combustion (effet barrière aux flux thermiques) par des essais au cône calorimètre.

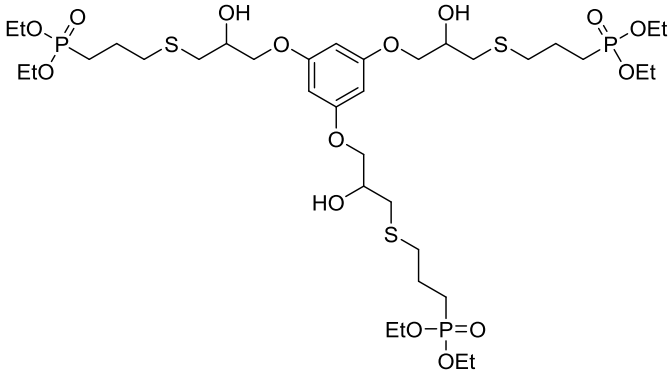
Cependant, malgré l'inflammabilité réduite des matériaux ignifugés et un comportement au feu intumescent remarquable, ces RFP additifs plastifient le réseau thermodurcissable, réduisant ainsi son domaine d'application. Il a aussi été montré qu'une faible compatibilité entre le RFP additif et la matrice peut également conduire à des matériaux ségrégés et opaques. De plus, il est communément admis que les RFP additifs possèdent la capacité de migrer au sein du réseau thermodurcissable, jusque dans l'atmosphère environnante, entraînant ainsi, en plus des risques sanitaire et environnemental, un comportement thermique qui évolue dans le temps. Pour tenter de s'affranchir de ces inconvénients liés à l'approche additive, l'approche réactive se présente comme une alternative. En effet, un RFP réactif est intégré au réseau thermodurcissable de façon covalente et ne possède donc pas la capacité de migrer entre les mailles du réseau, entrainant ainsi le caractère permanent du comportement thermique du matériau ignifugé. De plus, il a déjà été montré[100] que la réactivité d'un RFP peut favoriser sa compatibilité avec la matrice, réduisant ainsi le risque de ségrégation de phase.

Afin d'évaluer l'apport de l'approche réactive sur le comportement thermique des matériaux époxy, nous souhaitons comparer les propriétés ignifugeantes de deux structures comparables, l'une additive, l'autre réactive. Notre première stratégie consiste à synthétiser un RFP réactif à partir de phloroglucinol et possédant des groupements phosphates afin de comparer ses propriétés à celles des RFP additifs P3POR présentés dans le chapitre III. Cette approche implique une première étape de fonctionnalisation partielle du phloroglucinol par un chlorophosphate suivie de la glycidylation des groupements hydroxy restants. Cependant, la non-

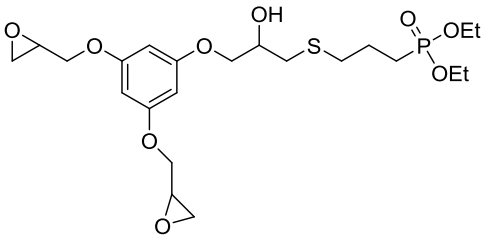
sélectivité de la phosphorylation du phloroglucinol[139] ne nous permet pas de contrôler la fonctionnalisation partielle du phloroglucinol. Nous avons donc envisagé une autre stratégie consistant en une première étape de glycidylation totale du phloroglucinol suivie de la fonctionnalisation partielle des fonctions époxy greffées par addition nucléophile d'un thiol porteur d'une fonction phosphorée (SP). Pour des raisons économiques et de disponibilité, nous choisissons de travailler avec une fonction phosphonate. Cette nouvelle approche présente l'avantage de contrôler le taux de greffage du thiol et donc de pouvoir fonctionnaliser soit partiellement soit totalement les fonctions époxy. En outre, cette approche permet également d'incorporer un taux de soufre important susceptible d'apporter des propriétés ignifugeantes supplémentaires en tant que potentielle source d'acide[41] favorisant le charbonnement de la matrice en décomposition ou par la génération de gaz permettant une intumescence.

Cependant, avec cette nouvelle stratégie, le taux de phosphore est cette fois ci apporté par des fonctions phosphonate. Nous savons que l'action d'un RFP en phase condensée varie en fonction du degré d'oxydation[12] du phosphore. Pour s'affranchir de cette différence de structure lors de la comparaison « Additif vs Réactif », nous réalisons également la synthèse d'un RFP additif (P3SP) porteur de groupements phosphonate avec succès selon cette stratégie de synthèse. Nous obtenons ainsi les deux RFP biosourcés P3SP et P2EP1SP, additif et réactif respectivement (Figure 1), dont les structures ne diffèrent que par la présence de fonctions époxy réactives sur le P2EP1SP.

Afin de comparer leurs propriétés ignifugeantes, P2EP1SP et P3SP (Figure 1) sont incorporés selon l'approche adéquate dans une matrice époxy de référence, la DGEBA réticulée par l'isophorone diamine (IPDA), à différents taux de phosphore. L'influence de l'incorporation de ces RFP sur les propriétés thermiques, physiques et mécaniques des matériaux finis ainsi que des résidus obtenus sera étudiée dans ce chapitre.




**RFP additif P3SP**
**Taux de phosphore = 10,0 $_w$%**




**RFP réactif P2EP1SP**
**Taux de phosphore = 6,1 $_w$%**

**Figure 1 : Structures des RFP étudiés dans ce chapitre : P3SP et P2EP1SP.**

La première partie de ce chapitre présente la formulation des matériaux époxy ignifugés selon les deux approches distinctes et leurs caractérisations depuis des essais à l'échelle microscopique tels que l'ATG, la DSC et la microcalorimétrie de combustion (PCFC) jusqu'à l'étude du comportement au feu à l'échelle du cône calorimètre. L'influence des deux RFP incorporés sur la température de transition vitreuse des matériaux ignifugés sera également discutée. Cette première partie est présentée sous la forme d'un article publié dans *Polymer Degradation and Stability* en 2015.

Puis, dans une seconde partie, nous présenterons la caractérisation mécanique des matériaux ignifugés selon les deux approches. Cette partie aura pour but d'évaluer l'impact de ces voies d'ignifugation sur les propriétés mécaniques (module, températures de transitions mécaniques) des matériaux par analyses mécaniques dynamiques (DMA).

# I. Comparaison des approches additive et réactive sur le comportement thermique et au feu

## Synthesis of biobased phosphorus-containing flame retardants for epoxy thermosets

## Comparison of additive and reactive approaches

R. Ménard [a,b] , C. Negrell [a], L. Ferry [b], R. Sonnier [b*] and G. David[a] , *Polymer Degradation and Stability.*
**2015,** 120, 300-312

### Abstract

This study presents a two-steps synthesis of new additive or reactive phosphorus-and-sulfur-containing flame retardants (PFR) for epoxy thermosets. The first step consists in totally epoxydizing the phloroglucinol. Then, the epoxy functions grafted are partially or totally open by a thiol bearing a phosphonate group to obtain a reactive PFR and an additive PFR respectively. The two synthesized PFR are then incorporated into a DGEBA-IPDA matrix according to an appropriate approach. The impact of these PFR on thermoset glass transition temperature (Tg) is assessed by DSC. Tg values exhibit the plasticizing effect of the additive PFR and the loss of epoxy functionality due to the incorporation of the reactive PFR. The thermal properties of the prepared thermosets are characterized by TGA, showing the more efficient action of the reactive PFR in condensed phase (charring). TGA-FTIR coupling show the presence of phosphorus-containing gases released during the thermal degradation but these P-containing gases have no radical scavenging action in the gas phase. PCFC analyses prove the similar flame retardant properties of the two PFR by reducing significantly the pHRR, the THR and the EHC. The cone calorimeter tests exhibit a strong intumescent effect of the residue brought by the two PFR, leading to insulating expanded residue.

### Introduction

Epoxy resins are an important part of the thermosets market and are widely used for their characteristics, such as excellent mechanical properties, adhesion or thermal resistance and they have many applications as adhesives, coatings, electronic components and materials for energy. Epoxy resins in combination with fibers are also used as matrix of composites in sports and aeronautic industries. However, the flammability of these resins is one of their main drawbacks

and requires the systematic introduction of flame retardant compounds (FR) in their formulation, allowing them to meet the fire standard.

Until recently, most of the organic flame retardants used in epoxy materials were halogenated additive systems, which present several disadvantages due to the presence of halogen atoms. Indeed, beyond their intrinsically toxicity, the combustion of halogenated FR produces toxics and corrosive smokes. Since 2008, new restrictions of halogenated products were imposed by REACH[5] or RoHS[6] regulations. Organophosphorus compounds are a good alternative to halogenated FR due to their combined modes-of-action (charring of the condensed phase / radical scavenging in the gas phase). Moreover, their chemical structure (degree of oxidation, aliphatic/aromatic nature of the substituent groups, molecular weight…) can be varied to fit with the polymer matrix in which they are incorporated. It is important to note that phosphorus FR release much less toxic compounds than halogenated ones.[15] Currently, phosphorus-containing FR (PFR) represent an important part of flame retardant market [130] and are currently the most studied FR systems. Our team reported[140] the synthesis of some biobased phosphorus-containing additive flame retardants by grafting phosphate functions onto hydroxyl groups of phloroglucinol. This study highlighted the potential of these compounds to improve the thermal behavior of epoxy thermosets. However, it also showed that some incompatibility issues between the additive FR and the flame-retarded matrix may be encountered, leading to phase segregation[140] and opacity of the material.

Moreover, the additive character of these low molecular weight FR gives them mobility in the thermoset network, that may lead to their migration to the material surface and to a decrease of the fire performance. A plasticizing effect of the thermoset network is also often observed[140], leading to a decrease of its mechanical properties.

In opposition to this additive approach, the reactive approach consists in covalently bonding the matrix and the FR. These bondings avoid the mobility of the FR and allow a permanent fire behavior of the epoxy thermoset. Moreover, we showed [100] that the covalent bonding prevents the phase segregation and probably the leaching. To provide this covalent bonding, different functions can be used. Indeed, the literature shows that phosphorus moieties can be brought either from epoxy monomers or from the curing agents, i.e. compounds bearing functions which are able to react with oxirane cycle, carboxylic acid, anhydride, alcohol, thiol[16]

or amine. For instance, Ren et al.[97] synthesized a diepoxy phosphorus-containing aromatic FR, Braun et al.[12] focused their study on the synthesis of phosphorus-containing diamine and used it as curing agent in epoxy resin. Xie et al.[141] carried out a two-steps synthesis of novel reactive phosphorus-containing curing agent, bearing a hydroxyl group and a secondary amine.

To the best of our knowledge, no biobased reactive PFR commercially used in epoxy matrix[19, 131] has been reported so far. Recently, some studies of the literature have reported the synthesis of biobased cross-linkers and epoxy monomers containing phosphorus moieties for epoxy thermosets. Gu et al.[142] synthesized phosphorus-and-nitrogen containing diol from vanillin functionalized with DOPO (9,10-dihydro-9-oxy-10-phosphaphenanthrene-10-oxide). Ma et al.[87] grafted DOPO on the C=C double bond of glycidylated itaconic acid to afford both aromaticity and phosphorus content. Lligadas et al.[83] also grafted DOPO onto glycidylated fatty acid derivatives. To favor the stability and charring of the polymer, it should be noted that the phosphorus moieties and the aromaticity are mainly brought by the DOPO, i.e. a synthetic chemical.

It is also possible to use an aromatic biobased raw material. Phenolic products coming from lignin depolymerization exhibit the required aromatic structure and are easily available. Indeed, lignins are the second most abundant raw polymer in nature and the most abundant aromatic polymer.

The action of the PFR depends upon several parameters as the oxidation state of the phosphorus atoms [12] and in most cases the action in the condensed phase is preferred. Indeed, the amount of carbon stored in the char does not feed the combustion and reduces the heat released during the combustion, slowing the propagation of the fire. Moreover, the char formed can protect the material acting as a barrier to the heat flux and gas flow. Thus, the charring effect of the epoxy thermosets during their thermal decomposition appears as the key parameter of their flame-retardancy. The covalent bonding brought by the reactive approach could favor the charring effect. Recently, Szolnoki et al[143] reported a study which compares the additive approach to the reactive one in epoxy thermoset using a phosphorus-containing diamine (curing agent) as reactive PFR and the ammonium polyphosphate as additive PFR, showing that a lower phosphorus content is required to reach the V-0 grade at UL-94 test by the reactive approach. However, the PFR systems used possess different chemical structures which can influence the results. Schartel

et al.[71] reported a comparison between the two approaches with PFR systems based on DOPO. The authors showed that additive PFR volatilizes at the beginning of decomposition even if interactions between the additive and epoxy resins were also observed. On the contrary, most of the phosphorus remained in the condensed phase when it was covalently linked to the network. However, the used additive and reactive PFR present different phosphorus-containing groups. Indeed, the synthesis of the reactive PFR transforms the P-H bond of the DOPO in a P-C bond which is more thermally stable.

The present study aims to assess the influence of the covalent bonding between the FR and the matrix, comparing the additive approach to the reactive one with two biobased PFR of comparable chemical structures, with the same phosphorus-containing groups.

Concerning the syntheses of the PFR, both are obtained from the same biophenol, which is totally functionalized with reactive groups. Then, the reactive functions are partially or totally functionalized by a phosphorus-containing moiety, leading both to a reactive PFR and to an additive PFR respectively. These two PFR are then incorporated in epoxy matrix according to the appropriate approach, i.e. additive or reactive. The flame retardant properties of the obtained thermosets are then characterized from small scale (TGA and PCFC) to bench scale test (cone calorimeter).

## Experimental part

### Thermosets preparation

Different thermosets were prepared with the different FR synthesized to evaluate the influence of FR content and thus of the phosphorus content brought by the two approaches on the flame retardancy. The FR was solubilized in epoxy monomer under stirring at 80 °C for 10 minutes. The mixture was cooled at 50 °C to avoid any crosslinking upon mixing with the hardener. A stoichiometric epoxy/amine ratio (2/1) was used. The system was stirred manually for 5 minutes. Lastly the mixture was crosslinked in a circular rubber mold according to the following temperature program: 4 h at 80 °C and 10 h at 150 °C. Thermosets were named according to their phosphorus content followed by the used monomers: "x%P(FR used)". Table 1 summarizes the weight composition of the prepared thermosets.

| | **Epoxy monomer ($_w$%)** | **Curing agent ($_w$%)** | **PFR ($_w$%)** | **Phosphorus content ($_w$%P/thermoset)** | **Average epoxy functionality of the epoxy monomers** |
|---|---|---|---|---|---|
| reference | DGEBA (80.0 ) | IPDA (20.0) | none | **0** | 2.0 |
| Additive approach | DGEBA (72.0) | IPDA (18.0) | P3SP (10.0) | **1** | 2.0 |
| | DGEBA (63.8) | IPDA ( 16.0) | P3SP (20.2 ) | **2** | 2.0 |
| | DGEBA (55.8) | IPDA (14.0) | P3SP ( 30.2) | **3** | 2.0 |
| Reactive approach | DGEBA (64.6) | IPDA (18.7) | P2EP1SP (16.7) | **1** | 1.97 |
| | DGEBA (49.5) | IPDA (17.4) | P2EP1SP ( 33.1) | **2** | 1.94 |
| | DGEBA (34.4) | IPDA (16.1) | P2EP1SP (49.5) | **3** | 1.90 |

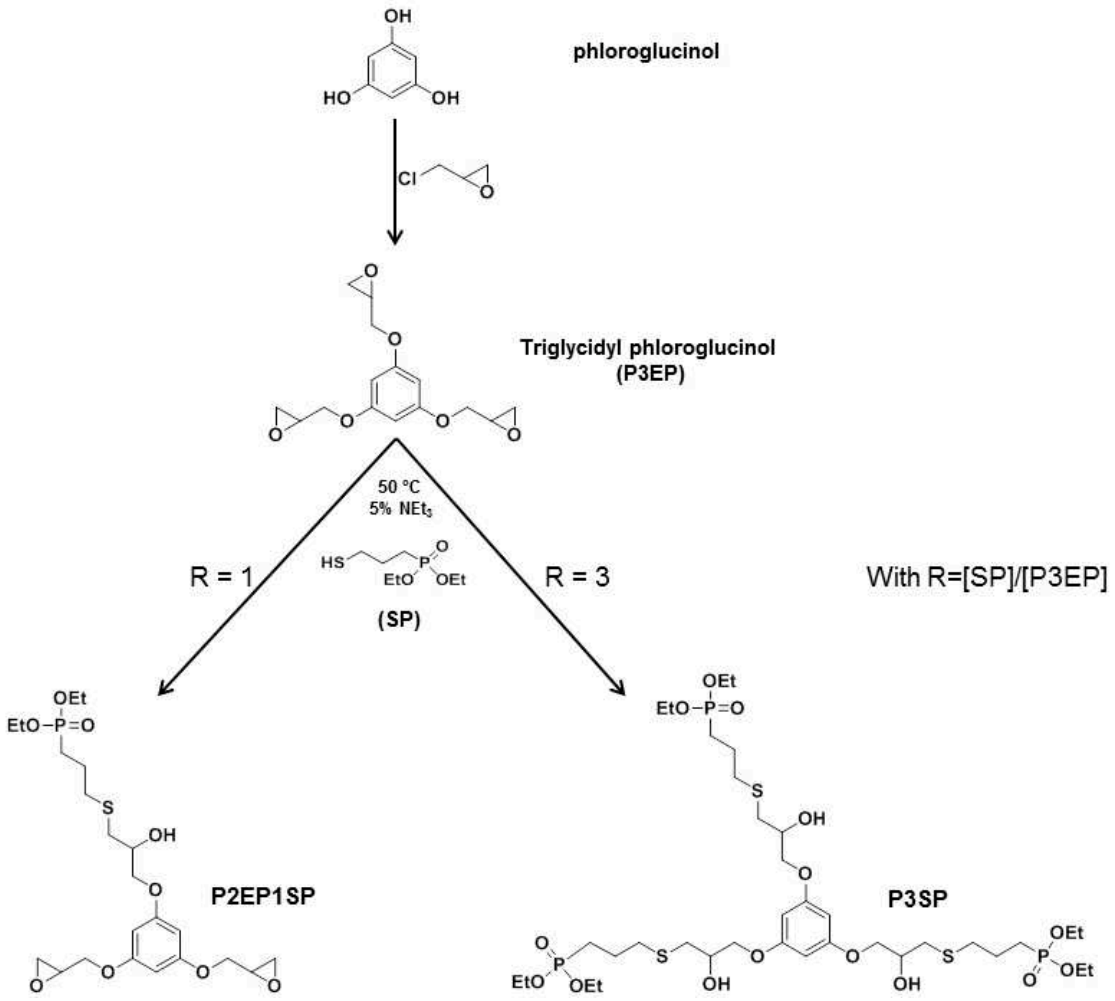
**Table 1: Compositions of the formulated epoxy thermosets**

### Results and discussion

This study aims at assessing the influence of the covalent bonding brought by the reactive approach on the flame retardant properties of the PFR. To observe the influence of this parameter, it is necessary to use similar chemical structures for both the additive PFR and the reactive PFR. Concerning their syntheses, both PFR derive from the same reagents (Scheme 1).

Phloroglucinol is chosen as biobased resource. Indeed, the phloroglucinol shows a symmetrical structure, which allows the three hydroxy functions to have the same reactivity. Our strategy consists first in epoxydizing phloroglucinol by reaction of epichlorhydrin with hydroxy groups.

The phosphorus-containing precursor chosen is a thiol for their excellent reactivity with the oxirane cycles. Thus, in a second step, a phosphorus-containing thiol will react with epoxy groups. The stoichiometry between thiol and epoxy will be varied from 1:3 to 3:3 to obtain either additive PFR, named P3SP, or reactive PFR, named P2EP1SP. The influence of the sulfur content is not studied in this paper. To promote the charring effect in both cases, we have chosen the phosphonate groups as phosphorus moieties.




**Scheme 1: Synthesis of the reactive PFR : diglycidyl thiophosphonated phloroglucinol (P2EP1SP) and the additive PFR tri-thiophosphonated phloroglucinol (P3SP)**

**Synthesis of triglycidyl phloroglucinol (P3EP)**

Glycidylation of phloroglucinol was based on the method developed by Aouf et al.[144], which consists firstly in solubilizing the biophenol in a large excess of epichlorhydrin in presence of an ammonium base. Then, the obtained product was treated with sodium hydroxide solution to close the opened oxirane rings.

The $^{1}$H-NMR spectrum of the final product (Annex 5) allows determining its epoxy functionality, by comparing the integration of the signal of the aromatic protons at 6.19 ppm to the integration of the signal corresponding to the proton on the tertiary carbon of the glycigyl group at 3.30 ppm. The final epoxy functionality of P3EP was determined equal to 2.6 epoxy functions/aromatic ring. The P3EP was totally functionalized with epichlorhydrin, but some side reactions (not detailed in this paper) reduce the final epoxy functionality of the P3EP compound.

**Synthesis of diethyl(3-mercaptopropyl)phosphonate (SP)**

The sulfur-and-phosphorus-containing flame retardants are expected to show a strong potential for synergistic effect between the sulfur and phosphorus atoms, which may improve the flame retardant performances. Dai et al.[145] reported the efficiency of a sulfoxide and phosphate containing-compound on polyester thermoset. Expecting the same effect in an epoxy thermoset, a thiol bearing a phosphonate group was used to partially or totally functionalize the epoxy functions of the P3EP. However, since the sulfur content is systematically equals to the phosphorus one, its effect will not be studied in this paper. Indeed, thanks to their high reactivity, thiol compounds can react either by radical or by nucleophilic route. The thiol-epoxy reaction, which is often considered as click reaction[146, 147, 123, 124], was used to graft a phosphonate group on P3EP structure. However, to the best of our knowledge, no thiol bearing phosphonate function is commercially available so far. Thus prior to this reaction, the synthesis of a thiol bearing a phosphonate group was required.

Boutevin et al.[127] has already reported a two-steps synthesis under mild conditions of the diethyl(3-mercaptopropyl)phosphonate (SP) (Scheme 2). The SP structure presents only three $CH_2$ groups as spacer between the sulfur and phosphorus atoms, which may be suitable to limit the potential fuels for flame retardant applications. The synthesis of SP is described on annex 7.

**Synthesis of diglycidyl thiophosphonated phloroglucinol (P2EP1SP) and trithiophosphonated phloroglucinol (P3SP)**

The thiol-phosphonate (SP) was then used to either partially or totally functionalize the epoxy functions of the P3EP by a nucleophilic addition, leading to the reactive P2EP1SP and to the additive P3SP respectively. The thiol SP was firstly mixed with a catalytic amount of base (5 % mol of triethyl amine) in order to partially form the thiolate ion and then was added to the P3EP at 50 °C. From a thiol:epoxy ratio of 1:3, the P2EP1SP was obtained and was characterized by $^{1}H$, $^{13}C$ and HMBC-2D (Heteronuclear Multi Quantum Correlation NMR (Figure 1). The obtained 2D spectrum confirmed the covalent grafting by the presence of a correlation spot between the terminal carbon of P3EP ($C_h$) and the protons on the carbon in α–position of the sulfur atom ($H_8$). $^{1}H$-NMR analysis of the P2EP1SP (Figure 2) allows determining that its epoxy functionality is equal to 1.8, corresponding to a phosphorus content of 6.1 $_{w}$%P. By modifying the thiol:epoxy ratio to 3:3, the P3SP was obtained. $^{1}H$-NMR analysis of the P3SP (Figure 3) allows determining that there is no residual epoxy functions, corresponding to a phosphorus content of 10.0 $_{w}$%P.

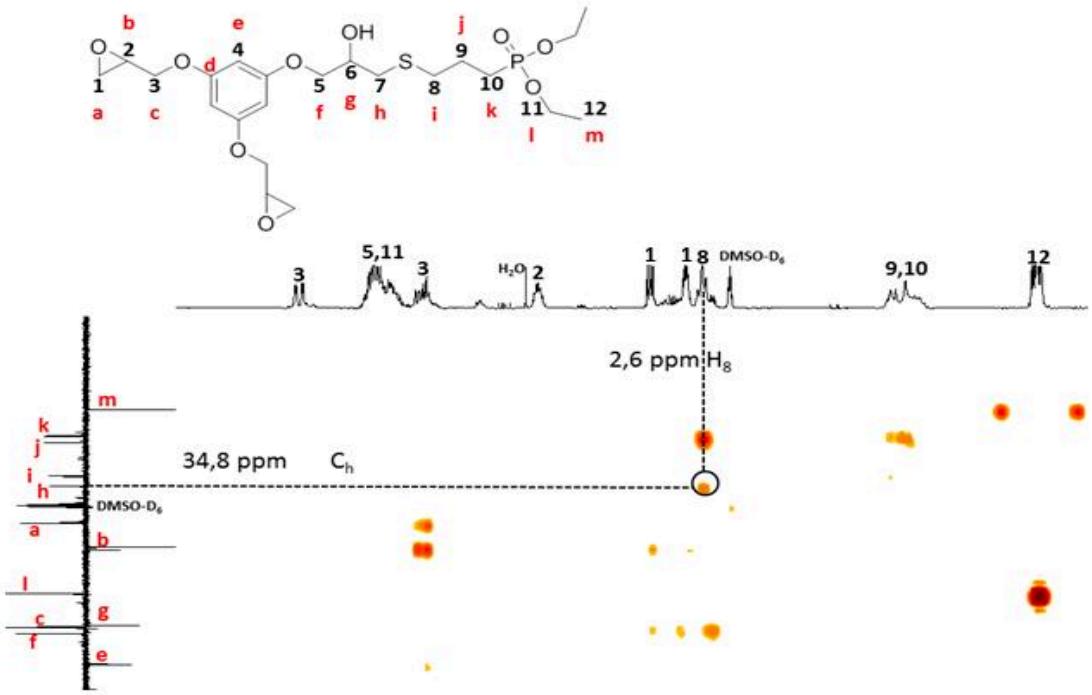



**Figure 1: HMBC 2D $^{1}H$-$^{13}C$ NMR spectrum of the diglycidyl thiophosphonated phloroglucinol (P2EP1SP) in DMSO-$d_6$**

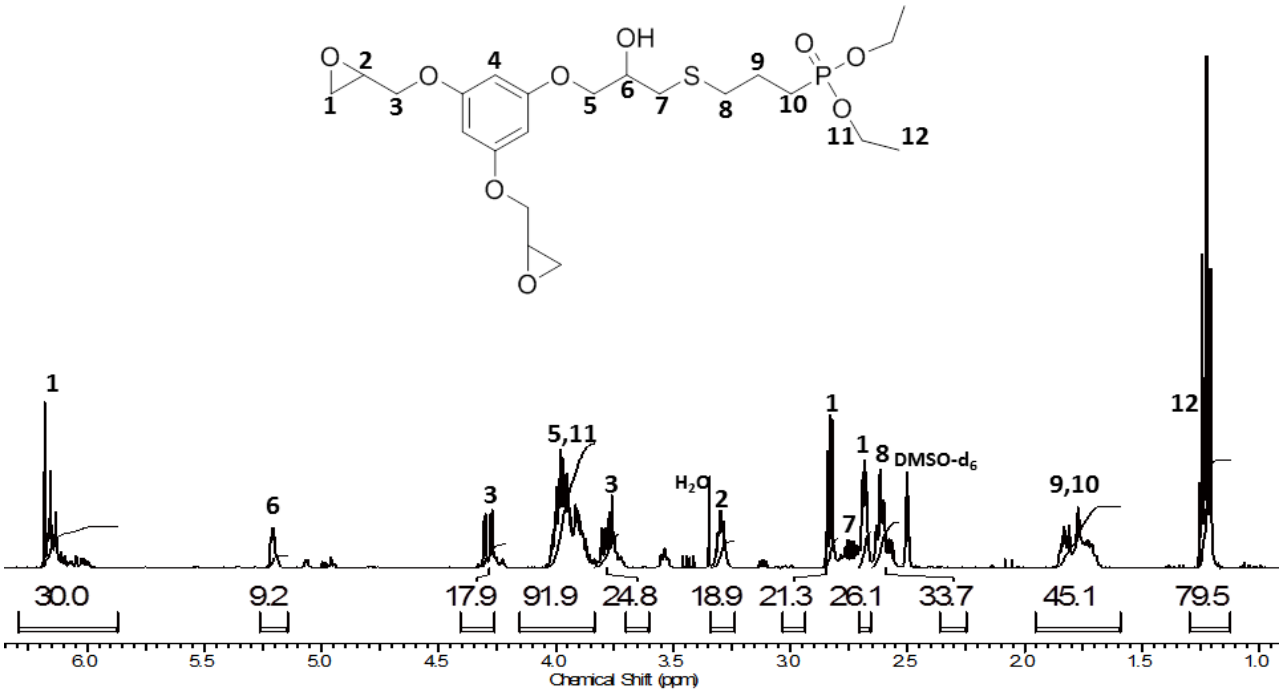



**Figure 2: $^1$H-NMR spectrum of the diglycidyl thiophosphonate phloroglucinol (P2EP1SP) in DMSO-d$_6$**

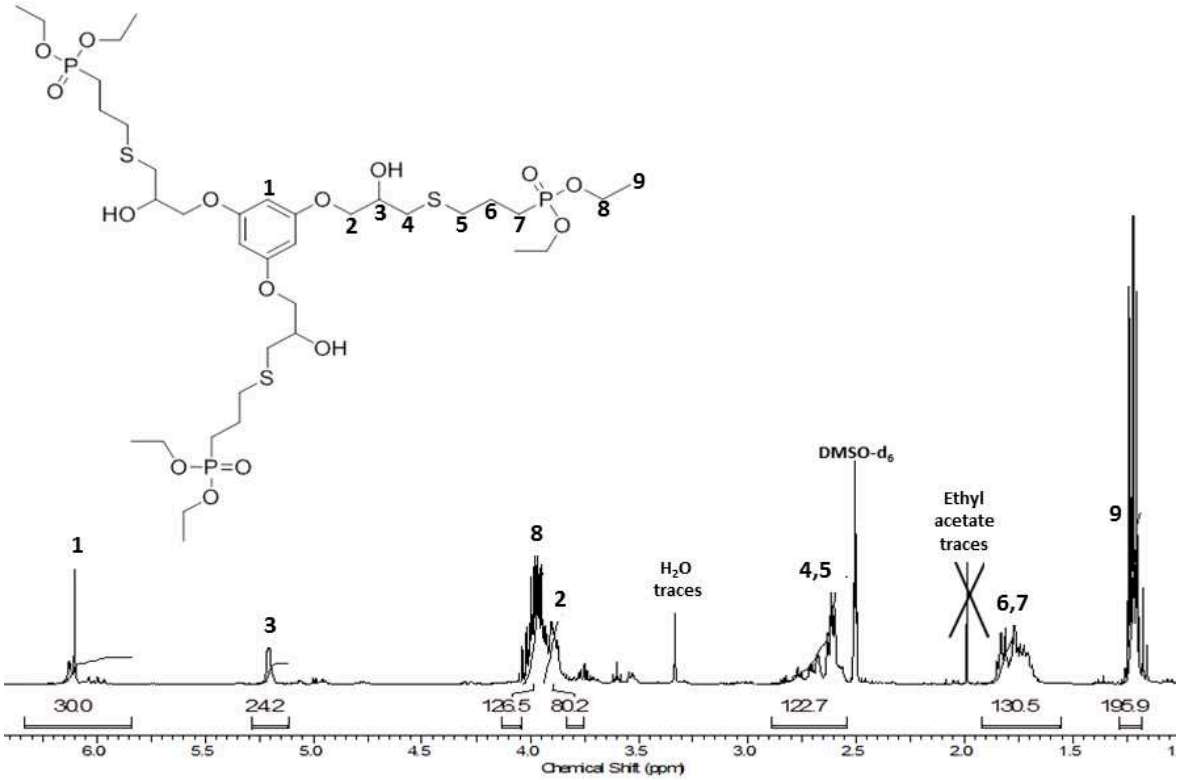



**Figure 3: $^1$H-NMR spectrum of the trithiophosphonate phloroglucinol (P3SP) in DMSO-d$_6$**

**Incorporation in epoxy matrix**

To evaluate their efficiency, the synthesized PFR (P3SP and P2EP1SP), were formulated in a conventional epoxy matrix, i.e. DGEBA, cured with isophorone diamine (IPDA) (Figure 4). DGEBA exhibits an aromatic structure leading to a rigid network with excellent mechanical properties and good chemical inertness. That is why DGEBA is widely used, especially in the production of coatings or high performance composites [135, 136]. IPDA is a cycloaliphatic crosslinker and appears to provide a good balance between reactivity and network rigidity. The two PFR were incorporated in a DGEBA-IPDA matrix according to the appropriate approach. The [epoxy]/[amine] ratio was kept equal to 2 in all the formulations. Different PFR contents and thus different phosphorus (and sulfur) contents were used (Table 1) to assess the influence of this parameter. The sulfur content of the flame-retarded thermosets are systematically equal to the phosphorus ones. Curing was carried out using the following temperature program: 4h at 80°C followed by 10h at 150°C. Seven thermosets were thus prepared, varying the phosphorus content from 1 to 3 $_{w}$% by both approaches.

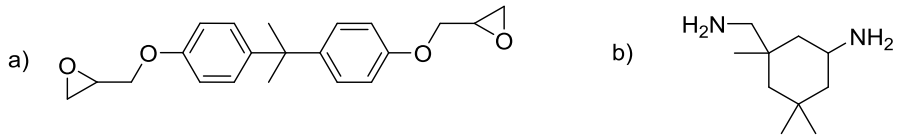



**Figure 4: a) Diglycidylether of Bisphenol A (DGEBA), b) Isophorone diamine (IPDA)**

A possible incompatibility between the matrix and the FR could lead to a partial phase segregation[140]. During early stages of curing, viscosity of the system decreases and may allow sedimentation or creaming of segregated phases. The homogeneity of the cured thermosets was studied by Scanning Electron Microscopy (SEM) with Energy Dispersive X-ray technology (EDX). Results exhibited the good compatibility of both additive and reactive PFR in all the formulations, avoiding phase segregation and leading to homogeneous thermosets.

**Characterization of the thermosets properties**

*In this paper, the theoretical crosslink concentration is defined as the theoretical amount (in mole) of crosslink (or nitrogen atoms) in 200 g of the whole formulation (including additive and reactive compounds).*

**Differential Scanning Calorimetry (DSC) analyses of cross-linked thermosets**

Physical properties of thermosets can be assessed by measuring their glass transition temperature (Tg) from DSC (Table 3). Usually, high Tg are targeted for the epoxy thermosets to reach both high thermal and mechanical properties. DSC analyses were performed on cross-linked thermosets.

The Tg values of the phosphorus-containing thermosets (Table 3 and figure 5) are lower than the Tg value of the PFR-free DGEBA-IPDA matrix (156°C). This effect increases with the PFR content, i.e. with the phosphorus content. Comparing the additive approach to the reactive one, it is observed that for equal phosphorus contents, the Tg values of the P2EP1SP-containing thermoset is about 6°C higher. Indeed, for a phosphorus content of 3 $_w$%, Tg is reduced until 88 °C by the PFR P3SP, compared to 93 °C by the PFR P2EP1SP. This slight difference is not significant and it is considered that for equal phosphorus contents, both approaches impacts similarly the Tg value of the flame-retarded thermosets. This decrease of Tg values is assumed to be due to the lower crosslink concentrations of the PFR-containing thermosets (Table 3) compared to the DGEBA-IPDA one. Crosslink concentrations are calculated by counting the amount of nitrogen atoms in 200g of formulation. It is also observed that 2%P(P3SP) and 3%P(P2EP1SP) thermosets presents equal crosslink concentrations (0,38) but have different Tg values, 113 °C and 93°C respectively. It has to be considered that the P3SP-containing material contains 55.8 $_w$% of DGEBA, whereas the P2EP1SP-containing one contains only 34.4 $_w$%. In the present example, for equal crosslink concentration, the additive approach reduces less the Tg values of the thermosets. In the case of the additive approach, the decrease of the crosslink concentration is attributed to a plasticizing effect due to the incorporation of the additive compound P3SP in the thermoset network. P3SP creates space between network chains, thus reducing the crosslink concentration and the Tg of the thermoset. For the reactive approach, the decrease of the crosslink concentration by increasing the phosphorus content can be related to the

lower epoxy functionality of the reactive PFR P2EP1SP equal to 1.8, compared to the epoxy functionality of the DGEBA which is equal to 2. This low P2EP1SP epoxy functionality induces a decrease of the average epoxy functionality of the system, leading to a partial termination of the growing network and finally to a lower crosslink concentration and a lower Tg value of the P2EP1SP-containing thermosets.

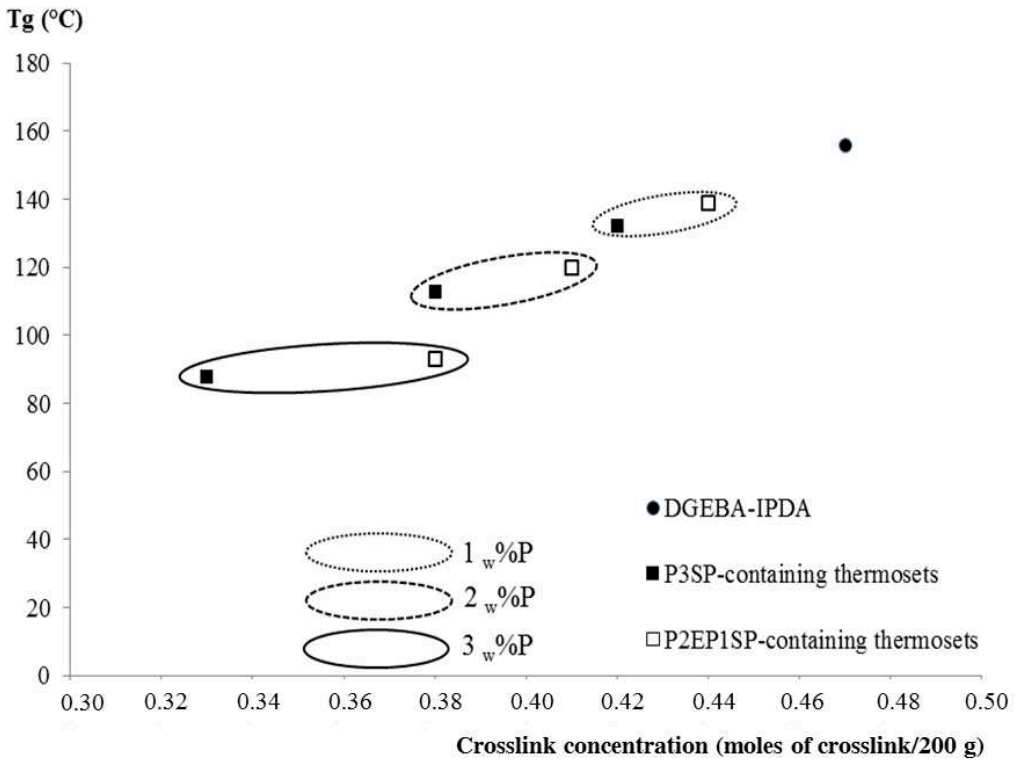



**Figure 5: Tg values of all the thermosets versus their theoretical crosslink concentrations**

## Thermal properties and flammability of the epoxy thermosets

Phosphorus-containing FR are known for their various flame-retardancy mechanisms. They can act in gas and/or in condensed phases[137]. In the gas phase, they can act by flame inhibition. Thermal decomposition of phosphorus group can generate radical species $PO_2^{\cdot}$, $PO^{\cdot}$ and $HPO^{\cdot}$, which scavenge the $H^{\cdot}$ and $OH^{\cdot}$ radicals, slowing down the combustion and even reducing the combustion efficiency. In the condensed phase, chains dehydroxylation occurs due to the action of phosphoric acid onto the hydroxyl groups, leading to conjugated molecules, and then to polyaromatic structures by Diels-Alder cyclization[15]. The formed char can act as a barrier against heat and gas ($O_2$ and pyrolysis gases).

The flammability of the different thermosets was assessed according to parameters such as high temperature char amounts, heat release rate or total heat released during decomposition. Thermosets were thus characterized by thermogravimetric analysis (TGA), pyrolysis combustion flow calorimetry (PCFC) analyses and by cone calorimeter to highlight the effects of the PFR on the flammability of the thermosets at different scales.

**Thermogravimetric analyses (TGA) of flame retarded thermosets**

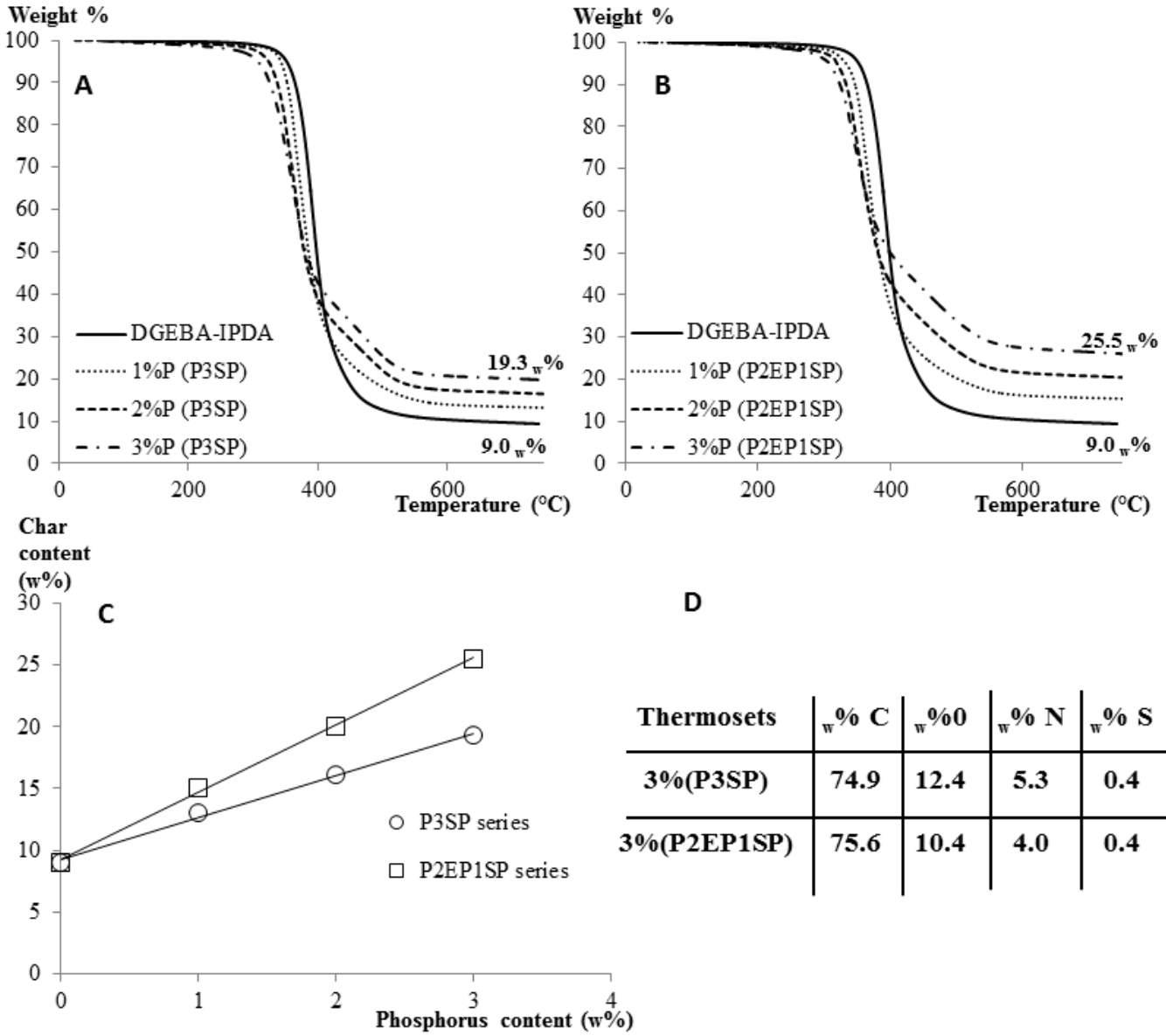
TG analyses were performed to assess the influence of two PFR on thermal stability and charring of the flame-retarded thermosets. $T_{10}$ represents the temperature at which the material loses 10 % of its initial mass. Char content at 700 °C and $T_{10}$ values are given in the table 3.

Concerning the P3SP-containing thermosets (Figure 6-A), a loss of thermal stability can be observed compared to the DGEBA-IPDA matrix. Moreover this loss of thermal stability seems to be a function of the phosphorus content, i.e. of the PFR content. Indeed, $T_{10}$ was reduced from 364 °C for the DGEBA-IPDA matrix, to 352 °C for the 1%P(P3SP), to 337°C for the 2%P (P3SP) and to 325 °C for the 3%P (P3SP). The figure 6-B exhibits the same phenomenon on the P2EP1SP-containing thermosets, the thermal stability was reduced down to 323 °C for the 3%P(P2EP1SP). For similar phosphorus contents, the losses of thermal stability are similar for the two approaches. These lower degradation temperatures are assigned to the early stage of decomposition of phosphorus-containing groups. Price et al.[61] described the phosphonic-ester decomposition ranging from 300 to 340 °C by alkyl chain loss. It may be assumed that phosphonic-ester decomposition generates radical species which initiate the matrix decomposition and the char formation. The different phosphorus contents of the P2EP1SP and P3SP, 6.1 $_w$% and 10.0 $_w$% respectively, induce higher PFR content in the case of the reactive approach for a given phosphorus content. Thus, the thermal stability of the flame-retarded thermosets only depends on the phosphorus content and is not influenced by the covalent bonding brought by the reactive approach.

In addition, the figures 6-A and 6-B also exhibit that phosphorus-containing thermosets provide a higher amount of stable residue at high temperature than the thermoset DGEBA-IPDA without any PFR. This charring effect increases in function of the phosphorus content and is more important with the reactive approach than with the additive one. Indeed, for equal

phosphorus content the char contents at 700 °C are increased from 9.0 $_w$% for the DGEBA-IPDA thermoset, to 19.3 $_w$% for the 3%P(P3SP) and to 25.5 $_w$% for the 3%P (P2EP1SP) (Figure 6-C). This difference could show that the action of the PFR in the condensed phase is favored by the covalent bonding between the PFR and the matrix. This assumption is consistent with the result of the SEM-EDX characterization. Indeed, the char from 3%P(P3SP) thermoset contains 7.0 $_w$% of phosphorus, i.e. 45 % of the initial phosphorus content while the char from 3%P(P2EP1SP) contains 9.6 $_w$% of phosphorus, i.e. 82 % of the initial phosphorus content (Figure 6-D). If we plot the char yield as a function of the fraction of the initial phosphorus in the condensed phase, it seems to fall on the same curve (Figure 7-B). The reactive approach seems to favor the condensed phase action of phosphorus.

However, it is assumed that for equal phosphorus content, the significant difference of composition due to the different PFR contents may also influence the charring ability of the phosphorus-containing thermosets. The figure 7-A shows that the char content is inversely proportional to the DGEBA content in the thermoset, highlighting that the difference in char yield could be due only to a difference in DGEBA content.




| Thermosets | w% C | w%0 | w% N | w% S | w% P |
|---|---|---|---|---|---|
| 3%(P3SP) | 74.9 | 12.4 | 5.3 | 0.4 | 7.0 |
| 3%(P2EP1SP) | 75.6 | 10.4 | 4.0 | 0.4 | 9.6 |

**Figure 6: Thermograms of the P3SP-containing thermosets (A) and the P2EP1SP-containing thermosets (B) compared to the PFR-free DGEBA-IPDA thermoset obtained by TGA at 10°C/min under nitrogen atmosphere, char contents versus phosphorus contents (C) for all the thermosets and weight composition of the 3%P-containing thermosets char determined from SEM-EDX (D)**

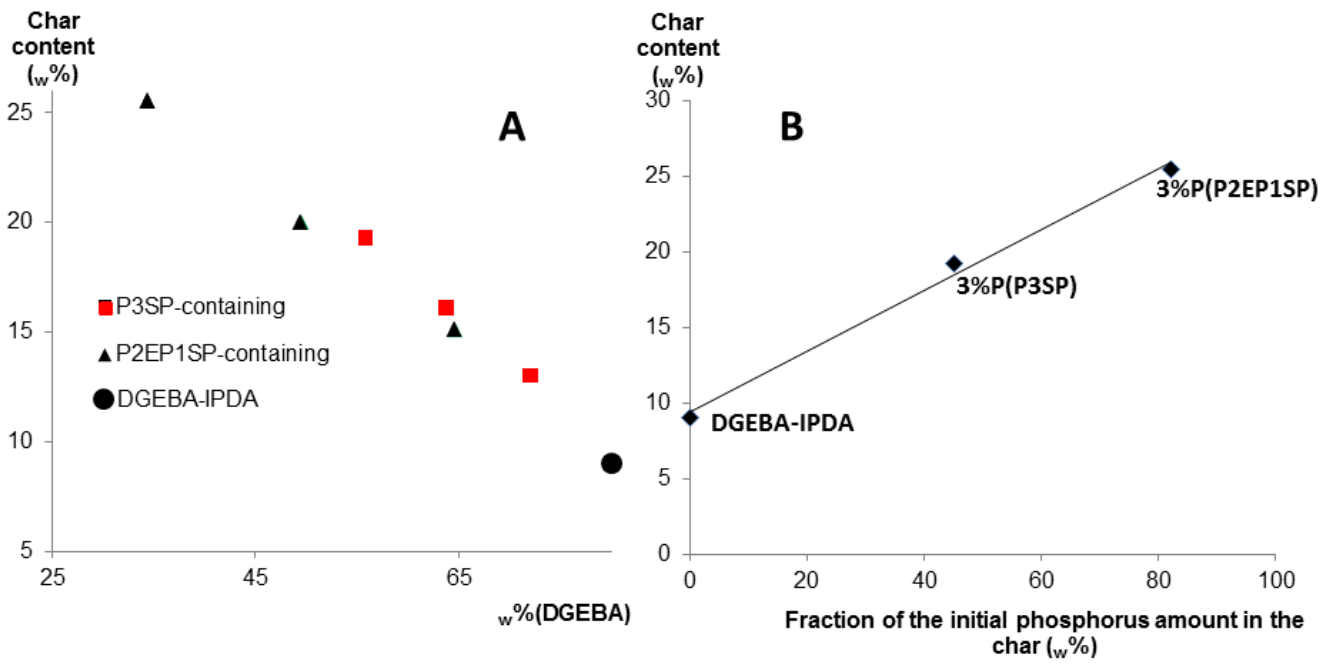



**Figure 7: Char content versus DGEBA content for all the thermoset (7-A) and char content versus the fraction of initial phosphorus amount stored in the char (7-B)**

## Flammability analyses

### Pyrolysis Combustion Flow Calorimetry (PCFC)

To assess the flame retardant properties of the two PFR synthesized, thermosets were characterized by pyrolysis/combustion flow calorimetry. PCFC analyses correspond to anaerobic thermoset pyrolysis followed by the high temperature oxidation of decomposition products (complete combustion)[138].

pHRR is the maximal value of the heat release. The total heat released (THR) was obtained by integration of PCFC curves. The effective heat of combustion (EHC) represents the released heat by mass loss. It is calculated as the ratio between the THR and the mass loss measured in TGA. We assume that the heating rate difference between TGA and PCFC analyses influences only slightly the amount of char. These parameters values are given in the table 3.

Firstly, the loss of thermal stability observed by TGA for the phosphorus-containing thermosets is confirmed by fuels release at lower temperature than for the DGEBA-IPDA thermoset. For instance, fuels release starts around 330 °C for the DGEBA-IPDA thermoset, compared to 280 °C for the 3%P(P3SP) thermoset and 270 °C for the 3%P(P2EP1SP) (Figure 8).

Figure 8-A and 8-B shows that the thermal stability decreases while the phosphorus content increases by the two approaches.

Like TGA, for equal phosphorus content, the additive PFR P3SP and the reactive PFR P2EP1SP impact equally the thermal stability of the thermoset. Indeed, figure 8-C shows that the thermal stability of the 3%P-containing thermosets is around 275 °C and the 1%P-containing thermosets ones is around 300°C. The discrepancy observed between TGA and PCFC analyses may be due to the heating ramp of PCFC analyses (1°C/s) higher than of TGA (10 °C/min).

Concerning the peak of heat released rate (pHRR), the phosphorus-containing thermosets exhibit lower values than the DGEBA-IPDA thermoset (Table 3, Figures 8-A and 8-B), enhancing the good flame retardant properties of the PFR synthesized. For similar phosphorus contents, the pHRR of the P3SP and the P2EP1SP-containing thermosets are similar (Figures 8-C, 8-E); pHRR is reduced from 664 W/g for the DGEBA-IPDA thermoset to 240 W/g for the 3%(P3SP) thermoset and to 211 W/g for the 3%(P2EP1SP) thermoset, i.e. a decrease of 64 % and 68 % respectively. The decrease of the pHRR follows the same trend for both approaches (Figure 8-E). The THR of the phosphorus-containing thermosets are also reduced compared to the DGEBA-IPDA thermoset. For equal phosphorus content, the THR values of the P3SP-containing thermosets are slightly lower than the P2EP1SP-containing ones. THR is reduced from 34.1 kJ/g for the DGEBA-IPDA thermoset to 20.8 kJ/g for the 3%P(P3SP) thermoset and to 18.8 kJ/g for the 3%(P2EP1SP) thermoset, i.e. a decrease of 39 % and 45 % respectively. From the char yield obtained by TGA and the THR, it is possible to calculate the EHC values (Table 3). The EHC values are reduced by the two approaches, showing the lower calorific power of the gas released during the thermal degradation. Equivalent EHC are obtained for both approaches, thus the slightly lower THR obtained with the reactive approach is due to the higher charring effect. The decrease of these three parameters (pHRR, THR and EHC) appears to be a function of the phosphorus content and is only slightly influenced by the covalent bonding of the phosphorus moieties to the matrix. These effects exhibit the good flame retardant properties of the PFR synthesized.

TGA-FTIR analyses show the release of phosphorus-and-sulfur containing gases during the thermal degradation of the flame retarded thermosets. The FTIR spectrum of the evolved gases during thermal degradation of 3%P(P3SP) at 350 °C (Annex 6) shows bands of P–O–$CH_3$ (bending, 850 $cm^{-1}$), P=O (stretching, 1180 $cm^{-1}$ and 1250 $cm^{-1}$)[148] and S-O-R (stretching, 750

$cm^{-1}$) bonds. These characteristic bands are present in the gases evolved from the TGA of all the PFR-containing thermosets. However, taking the $CO_2$ band at 1345 $cm^{-1}$ as reference in the spectra at the maximum of gas release rate, the intensities of these bands are more intense for the thermosets flame-retarded by the additive approach than by the reactive one, and we assume that it could be due to an easier releasing of phosphorus-containing gas by the additive approach, which is consistent with the SEM-EDX results (Figure 6-D).

A PCFC experiment which consists in plotting the ratio between the THR obtained in incomplete combustion conditions at 600 °C and the THR obtained in complete combustion at 900 °C ($THR_{600}/THR_{900}$) versus the phosphorus content allows to highlight the radical scavenging action of a PFR[149]. Figure 8-D exhibits that the $THR_{600}/THR_{900}$ ratio is constant versus the phosphorus content for the P3SP-containing thermoset. The same result is observed on the P2EP1SP-containing thermosets. These results demonstrate that the phosphorus-and-sulfur containing gases released during the thermal degradation have no radical scavenging action in the gas phase.

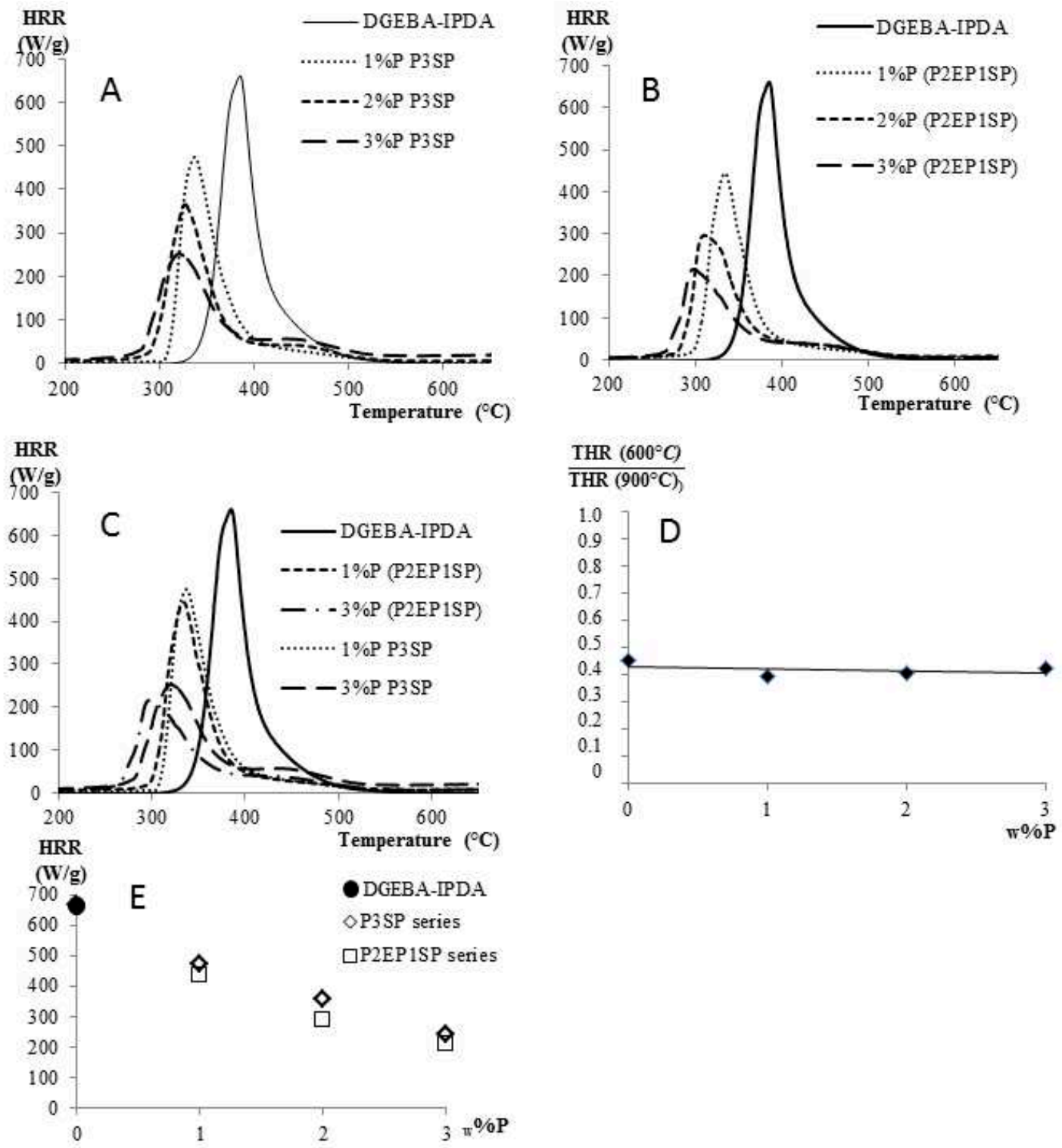



**Figure 8: PCFC curves of the P3SP-containing thermosets (A), P2EP1SP-containing thermosets (B) compared to the PFR-free DGEBA-IPDA and comparison of P3SP vs P2EP1SP-containing thermosets (C), ($THR_{600}/THR_{900}$) obtained by PCFC at 1°C/s on P3SP-containing thermoset (D) and pHRR vs phosphorus content (E)**

**Cone calorimeter analyses**

PCFC does not allow assessing some phenomena as barrier effect due to char formation. To assess the real potential of the synthesized PFR, the 3%P(P3SP) and the 3%(P2EP1SP) thermosets were characterized using the cone calorimeter and compared to the DGEBA-IPDA. The cone calorimeter reproduces the conditions observed in a real fire. pHRR, THR, Times To Ignition (TTI) and $_{w}\%_{residue}$ values are given in the table 3.

Figure 9-A presents the HRR curves of the 3%P-containing thermosets compared to the DGEBA-IPDA thermoset. The loss of thermal stability observed by TGA and PCFC leads to a lower time to ignition (TTI) for the PFR-containing thermosets. Indeed the TTI of the DGEBA-IPDA, 3%P(P3SP) and 3%P(P2EP1SP) thermosets are 86 , 69 and 56 s respectively. The pHRR are equally reduced by the two approaches, a decrease of around 60 % compared to the DGEBA-IPDA thermoset is observed. THR values are reduced from 23.0 kJ/g to 11.6 kJ/g for the 3%P(P3SP) thermoset and to 10.1 kJ/g for the 3%P(P2EP1SP) thermoset. These THR values correspond to a decrease of 50 % (3%P(P3SP)) and 56% (3%P(P2EP1SP)) of the DGEBA-IPDA THR value, compared to 39 % and 45 % by PCFC respectively. The higher decrease of the THR during cone calorimeter tests is due to the physical action of the formed char, which protects the underlying thermoset and reduces the amount of thermoset which contributes to the combustion. Indeed, the two PFR provide an intumescent behavior to the flame-retarded thermosets. It is likely to note that PFR-containing thermosets also show lower TTE (Time To Extinction) than that of PFR-free DGEBA-IPDA thermoset (Figure 9).

Concerning the residue contents ($_{w}\%_{residue}$), significant differences between TGA and cone calorimeter values are observed. Figure 9-B presents the mass monitoring curves obtained on the DGEBA-IPDA and the 3%P-containing thermosets and show $_{w}\%_{residue}$ values of 5.4, 39.7 and 47.8 $_{w}\%$ for the DGEBA-IDPA, 3%P(P3SP) and 3%P(P2EP1SP), respectively. The same trend is observed by TGA: for similar phosphorus content, the reactive PFR (P2EP1SP) favors more the charring than the additive one (P3SP). However, significant discrepancies are observed between the $_{w}\%_{char}$ (TGA) and the $_{w}\%_{residue}$ (cone calorimeter): 3%P(P3SP) produces 19.3 $_{w}\%_{char}$ by TGA, compared to 39.7 $_{w}\%_{residue}$ by cone calorimeter test and 3%P(P2EP1SP) produces 25.5 $_{w}\%_{char}$ by TGA, compared to 47,8 $_{w}\%_{residue}$ by cone calorimeter test. This difference is due to the intumescence of the system. Indeed, from the cone calorimeter, the two PFR lead to intumescent

residues, which act as barrier to the external heat flux (cone + flame) and to the gas flow. This intumescent effect is attributed to the chain degradation, which generate gases. But it is mainly due to the adequate viscosity of the system during charring, allowing the simultaneous swelling/charring of the thermoset during degradation. On the contrary for PFR-free thermoset, the residue is lower in cone calorimeter probably due to the thermo-oxidation at the end of the test. The reactive PFR P2EP1P seems to favor this intumescent effect more than the additive one P3SP. Indeed, the 3%P(P3SP) produces a 10 cm height residue (Figure 10-B) whereas the 3%P(P2EP1SP) produces a 15 cm height residue (Figure 10-C) (compared to 0 cm height residue for the DGEBA-IPDA thermoset, figure 10-A). It may be due to the more efficient condensed phase action of the PFR favored by the reactive approach.

Concerning the THR values, it is noted that the values from the cone calorimeter tests are lower than from PCFC analyses. Indeed, the PCFC THR of the DGEBA-IPDA is equal to 34.1 kJ/g, compared to 23,0 kJ/g from cone calorimeter test. This result may be due to the incomplete combustion during the cone calorimeter test while at PCFC the combustion is complete. The cone calorimeter THR values of the 3%P-containing thermosets are also lower than their PCFC equivalent. In this case, it is due to the incomplete combustion during cone calorimeter test and mostly to the non-degraded part of the thermoset. The composition of the char obtained from cone calorimeter tests was assessed by SEM-EDX. To obtain a significant result, the samples SEM-EDX are picked up from the top to the bottom of the residue and mixed but the non-degraded initial thermoset below the char was not taken into account. Table 2 reports the elemental composition of the residues. As from SEM-EDX analyses of the chars obtained by TGA, the residue of the 3%P(P3SP) presents a lower phosphorus content than the residue of the 3%P(P2EP1SP) thermoset, showing that the reactive approach favors more the action in the condensed phase than the additive one. The lower carbon content of the cone calorimeter residue compared to the PCFC char is due to the partial oxidation of the residue after the flame out.

To highlight the insulating character of the intumescent char obtained, different samples were picked-up at different heights of the residue and characterized by PCFC. The Figure 11 highlights the insulating character of the intumescent residue produced by the 3%P(P2EP1SP) thermoset. PCFC analyses exhibit that the top of the residue (area 4) is totally degraded while the samples of the middle of the residue (areas 2 and 3) can still release heat and the sample of the bottom of the residue (area 1) presents a PCFC curve similar to the initial thermoset. The

intumescent effect of the char prevents the decomposition of the underlying material by insulating it from heat. It is likely to note that these biobased PFR systems allow intumescence while usually this effect is provided by a combination of an acid source for the charring and a blowing agent for the swelling of the char [150].

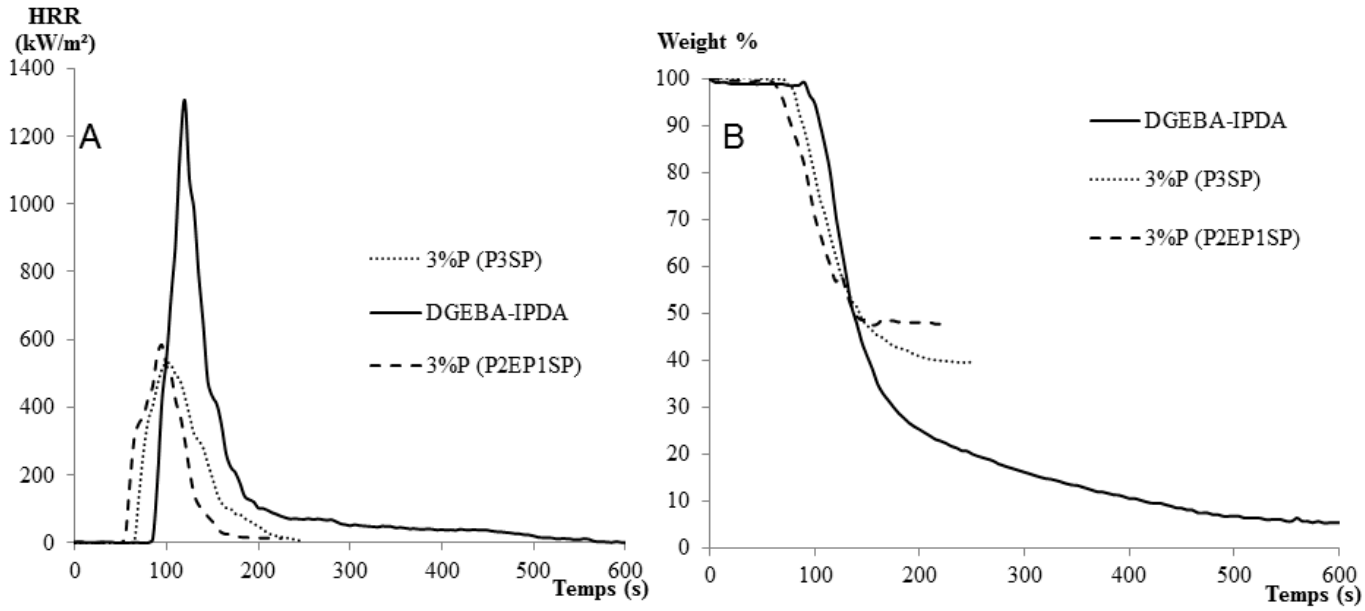



**Figure 9: Heat release rate curves (A) and mass monitoring curves (B) of the 3 $_w$%P-containing thermosets obtained with cone calorimeter at an irradiance of 35 kW/m²**

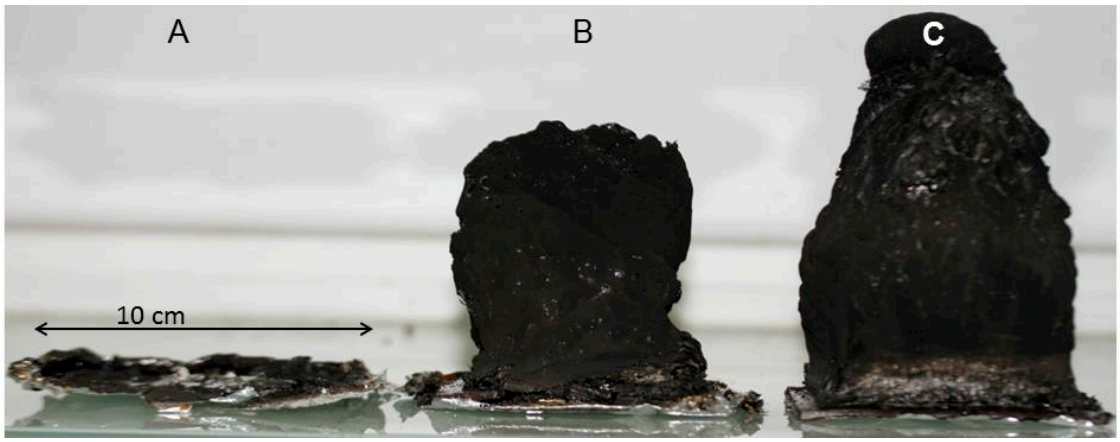



**Figure 10: Pictures of the cone residues: DGEBA-IPDA (A), 3 % P3SP (B) and 3 %P P2EP1SP (C) thermosets obtained by cone calorimeter**

| Thermosets | $_{w}$%C | $_{w}$%O | $_{w}$%P | $_{w}$%S |
|---|---|---|---|---|
| DGEBA-IPDA | 79.8 | 20.2 | X | X |
| 3%P(P3SP) | 69.1 | 22.1 | 8.2 | 0.65 |
| 3%P(P2EP1SP) | 63.4 | 26.6 | 9.4 | 0.78 |

**Table 2: Weight composition of the cone calorimeter residues from SEM-EDX**

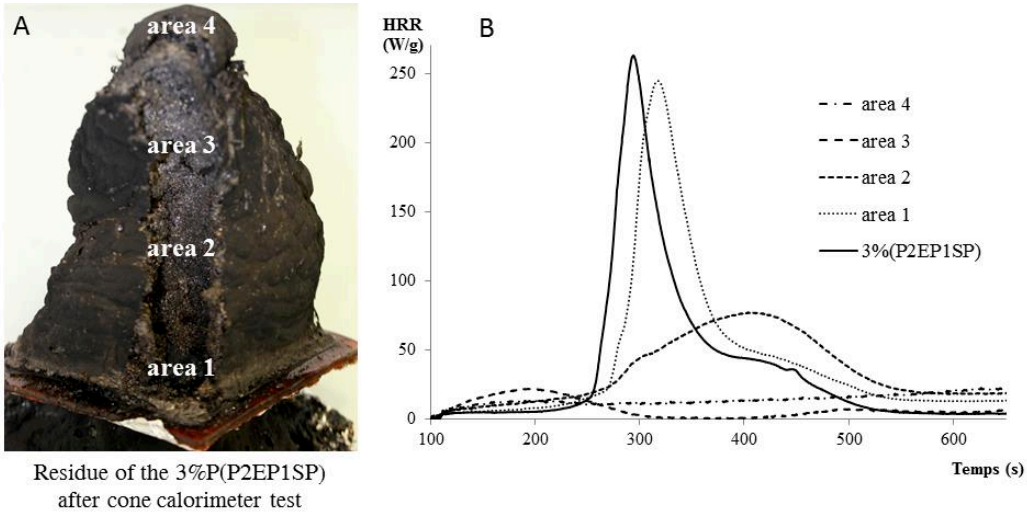



**Figure 11: PCFC curves of the cone calorimeter residue at different heights of the 3%P(P2EP1SP) thermoset obtained at 1°C/s**

| Thermosets | Theoretical crosslink concentration (moles of crosslink/200g) | DSC | TGA | | PCFC | | | Cone calorimeter | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Tg (°C) | $T_{10}$ (°C) | $_w$% char at 700 °C | pHRR (W/g) | THR (kJ/g) | EHC (kJ/g) | $_w$% residue | pHRR (W/g) | THR (kJ/g) | TTI (s) |
| *DGEBA-IPDA* | 0.47 | 156 | 364 | 9 | 664 | 34.1 | 37.5 | 5.4 | 1306 | 23.0 | 86 |
| *1%P(P3SP)* | 0.42 | 132 | 352 | 13 | 475 | 24.5 | 28.2 | X | X | X | X |
| *2%P(P3SP)* | 0.38 | 113 | 337 | 16.1 | 360 | 23.9 | 28.5 | X | X | X | X |
| *3%P(P3SP)* | 0.33 | 88 | 325 | 19.3 | 240 | 20.8 | 25.8 | 39.7 | 523 | 11.6 | 69 |
| *1%P(P2EP1SP)* | 0.44 | 139 | 346 | 15.1 | 438 | 25.1 | 29.9 | X | X | X | X |
| *2%P(P2EP1SP)* | 0.41 | 120 | 333 | 20 | 291 | 22.1 | 27.6 | X | X | X | X |
| *3%P(P2EP1SP)* | 0.38 | 93 | 323 | 25.5 | 211 | 18.8 | 25.2 | 47.8 | 584 | 10.1 | 56 |

**Table 3: Data of the DSC, TG, PCFC and cone calorimeter analyses of all the prepared thermosets**

## Conclusion

In this study, two new biobased phosphorus-and-sulfur-containing flame retardants have been successfully synthesized from a biobased phenolic compound: phloroglucinol. It leads to an additive PFR and a reactive one which differ by the presence of reactive epoxy functions. The flame retardant properties of these two PFR were assessed in a conventional DGEBA-IPDA matrix. These two PFR negatively impact the thermoset network properties by reducing its crosslink concentration and thus its glass transition temperature. Even if for equal phosphorus content, the reactive approach allows keeping slightly higher crosslink concentration, the impact on the glass transition temperature is similar. For the additive approach this effect was attributed to a plasticizing effect while for the reactive approach it is attributed to a decrease of the crosslink rate due to the average epoxy functionality of the epoxy monomers lower than two. TGA results highlight the more efficient action of P2EP1SP in condensed phase (charring) provided by the

covalent bonding between the PFR and the matrix. The PCFC analyses exhibit similar reduction of the pHRR, the THR and the EHC by the two approaches. The release of phosphorus-and-sulfur-containing gases was showed by TGA-FTIR but these gases seem to have no radical scavenging action in the gas phase. Finally, the cone calorimeter tests exhibit the physical action of the char effect, leading to a huge intumescent effect and to an insulating residue, which protects the underlying thermoset from the heat and oxygen flow during thermal decomposition. The better charring effect brought by the reactive approach favors the intumescence of the system, leading to more expanded char foam.

This work proves the potential of the biobased phenolic compound to be used as aromatic raw material for the synthesis of additive or reactive flame retardant. Overall, the reactive approach seems to be more promising than the additive one concerning the epoxy thermoset fire-retardancy.

## II. Caractérisation du comportement mécanique des matériaux ignifugés

Dans la partie I de ce chapitre, il a été montré que les RFP P3SP et P2EP1SP réduisent significativement la température de transition vitreuse (Tg) des matériaux dans lesquels ils sont incorporés par plastification du réseau thermodurcissable et par diminution du taux de réticulation final du matériau ignifugé.

Afin d'évaluer l'impact de ses effets qui accompagnent l'ignifugation sur les propriétés mécaniques des matériaux, les matériaux formulés avec P3SP et P2EP1SP sont caractérisés par analyse mécanique dynamique (DMA) (voir partie « Matériels et méthodes » en fin de manuscrit). Les analyses sont effectuées avec un déplacement dynamique de 75 µm, une fréquence de 1 Hz et sur une gamme de température allant de 0 à 200 °C. Les paramètres étudiés sont le module élastique E' (ou module de conservation) et la température de transition mécanique Tα, déterminée par la température à laquelle la valeur du module de perte E'' est maximale et qui représente la température à laquelle le système passe de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Les données sont enregistrées lors de la première montée en température. La largeur du pic de tan δ à mi-hauteur nommée Lα et exprimée en °C est représentative de l'homogénéité du réseau thermodurcissable.

La figure 12 présente l'évolution des modules élastique (E') et de perte (E'') en fonction de la température pour tous les matériaux formulés de cette étude. La température correspondante au maximum de E'' nous donne la Tα du système. Nous constatons que tous les matériaux ignifugés présentent des températures de transition mécanique Tα réduites (Tableau 4) par rapport à celle de la référence qui est de 170,7 °C. Nous remarquons également que cette réduction de la Tα est fonction du taux de phosphore et donc du taux de RFP additif ou réactif incorporé dans le matériau. En effet, les matériaux 1-2-3%P(P3SP), ignifugé par approche additive, présentent des Tα de 137,3 °C, 108,4 °C et 100,2 °C respectivement. Les matériaux 1-2-3%P(P2EP1SP), ignifugés par l'approche réactive, présentent des Tα de 121,3 °C, 102,6 °C et 79,0 °C respectivement. Nous remarquons qu'à taux de phosphore équivalent, les matériaux ignifugés par l'approche réactive présentent une Tα légèrement inferieure à celle des matériaux ignifugés par l'approche additive. Cependant, ces Tα sont proches et sont donc considérées comme équivalentes.

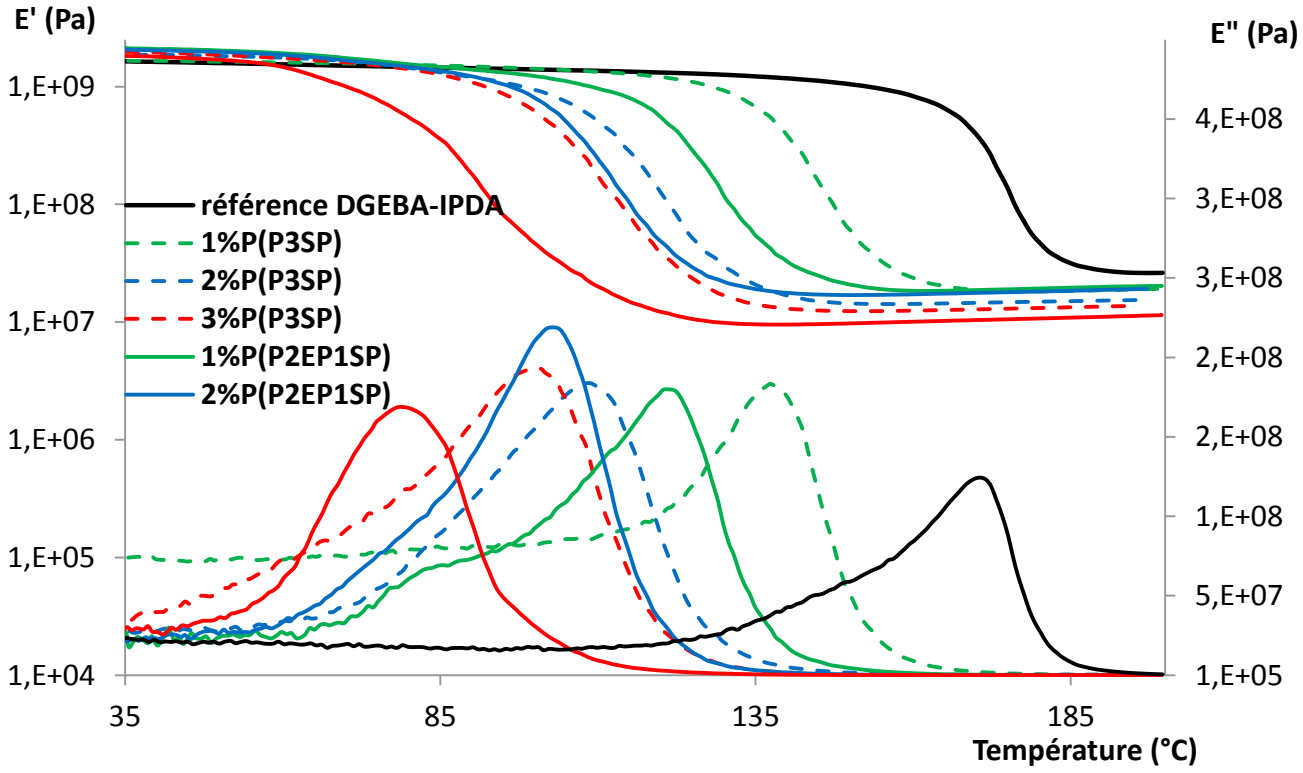



**Figure 12 : Analyses mécaniques dynamiques des matériaux référence DGEBA-IPDA, 1-2-3%P(P3SP) et 1-2-3%P(P2EP1SP). f=1Hz, tracés des modules élastiques (E') et de perte (E'')**

Ces résultats confirment les analyses DSC présentées dans la partie précédente de ce chapitre qui ont montré des Tg réduites de façon équivalente par les deux approches. En effet, le tableau 3 de la partie I de ce chapitre montre, qu'à taux de phosphore équivalent, des concentrations massiques en nœuds de réticulation réduites de façon comparable par les deux approches. Cependant, l'approche réactive donne des Tg légèrement plus hautes par DSC et des Tα légèrement plus basses par DMA. Cette inversion de tendance peut être due aux différents types de sollicitations appliquées en DMA et en DSC. Une contrainte thermomécanique en DMA montre une température de transition légèrement plus basse pour l'approche réactive, tandis qu'une contrainte thermique en DSC montre l'inverse. L'approche réactive développée dans cette étude combine deux aspects susceptibles de conduire à une Tα réduite : la fonctionnalité époxy du RFP P2EP1SP inférieure à deux qui réduit le taux de réticulation final du thermodurcissable phosphoré associée au pouvoir plastifiant du groupement entre le cycle aromatique du phloroglucinol et le groupement phosphonate. La combinaison de ces deux effets conduit à des matériaux possédant des Tα comparables à celles de leurs homologues préparés par de plus faible taux de P3SP.

| Matériaux | $T_\alpha$ (°C) | E' à 35 °C(GPa) | $L_\alpha$ (°C) |
|---|---|---|---|
| **Référence DGEBA-IPDA** | 170,7 | 1,7 | 12,0 |
| **1%P(P3SP)** | 137,3 | 1,7 | 19,5 |
| **2%P(P3SP)** | 108,4 | 1,9 | 26,0 |
| **3%P(P3SP)** | 100,2 | 2,0 | 26,5 |
| **1%P(P2EP1SP)** | 121,3 | 2,1 | 20,3 |
| **2%P(P2EP1SP)** | 102,6 | 2,1 | 23,0 |
| **3%P(P2EP1SP)** | 79,0 | 1,9 | 34,0 |

**Tableau 4 : Données expérimentales des analyses dynamiques mécaniques réalisées sur les matériaux référence DGEBA-IPDA, 1-2-3%P(P3SP) et 1-2-3%P(P2EP1SP)**

De plus, il est important de tenir compte que les deux RFP, de par leur taux de phosphore intrinsèques différents, sont incorporés à des taux différents et conduisent donc à des matériaux de compositions très différentes. Par exemple, le matériau 3%P(P3SP) possède 56 $_w$% de DGEBA alors que le matériau 3%P(P2EP1SP) n'en possède que 34 $_w$%. Ces différences de composition majeures influent également sur le comportement mécanique des matériaux comme

le montre la figure 13 où nous remarquons que le taux de DGEBA semble également influencer fortement la Tα des matériaux.

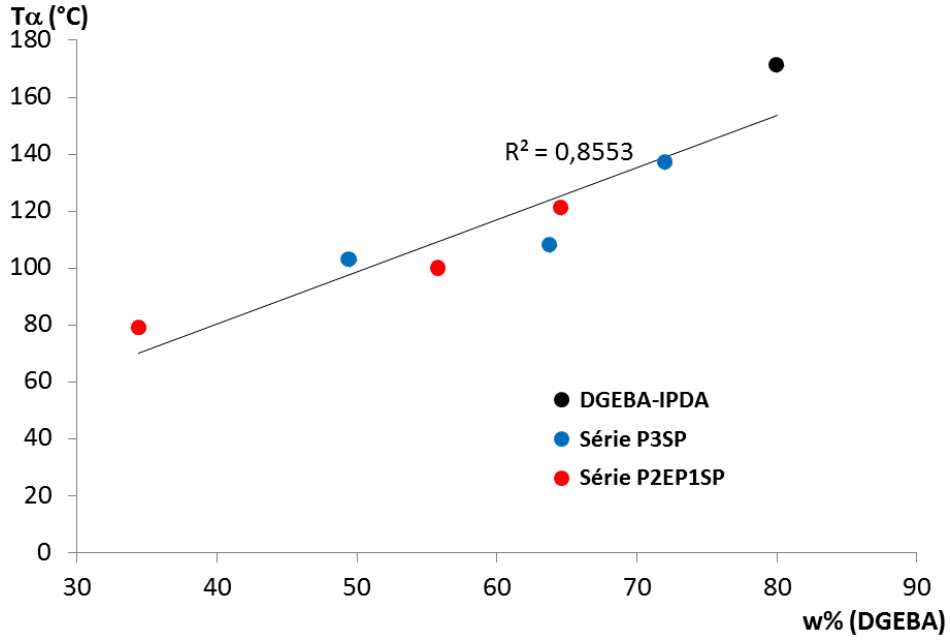



**Figure 13 : Evolution de la Tα des matériaux préparés avec P3SP et P2EP1SP en fonction du taux massique de DGEBA du matériau fini**

La figure 14 présente le tracé de tan δ en fonction de la température pour tous les matériaux de l'étude. Nous constatons que plus le taux de phosphore est élevé, plus le pic de tan δ est évasé, ce qui montre que les deux RFP réduisent l'homogénéité du réseau thermodurcissable dans lequel ils sont incorporés[151-153]. En effet, la Lα des matériaux est augmentée de 12 à 26,5 °C par la voie additive et de 12 à 34 °C par la voie réactive. Une augmentation de Lα traduit la présence de différents types d'interactions faibles d'énergie différentes entre les mailles du réseau. L'additif P3SP s'incorpore entre les mailles du réseau et écrante les interactions interchaînes pour en créer de nouvelles entre P3SP et les chaînes du réseau. Le P2EP1SP modifie la nature même du réseau en abaissant la fonctionnalité moyenne époxy des précurseurs époxy du système. Il en résulte un réseau constitué de différents types de mailles et possédant donc des interactions interchaînes différentes. De plus, le segment aliphatique phosphoré du P2EP1SP peut également agir de la même façon que le P3SP. Nous considérons également que l'augmentation des Lα avec le taux de phosphore est équivalente pour les deux approches qui conduisent donc à des réseaux d'homogénéité comparable.

Concernant les valeurs des modules de conservation E', aucune réelle tendance ne se dégage des résultats. Cependant, nous notons que tous les matériaux ignifugés de cette série présentent des valeurs de E' supérieures ou égales à celle de la référence DGEBA-IPDA. Les matériaux ignifugés par l'approche additive ou réactive présentent des propriétés mécaniques à la hauteur de la référence mais sur une plage de température d'utilisation réduite.

Ces résultats montrent qu'il est possible, à travers l'approche réactive, d'obtenir un matériau ignifugé possédant des propriétés mécaniques équivalentes à son homologue préparé par l'approche additive. Cependant, dans le cas de l'approche réactive, le phosphore est parfaitement immobilisé au sein du réseau. Ses propriétés seront donc durables, tandis que celles des réseaux additivés évolueront au cours du temps à cause des phénomènes de migration de l'additif P3SP.

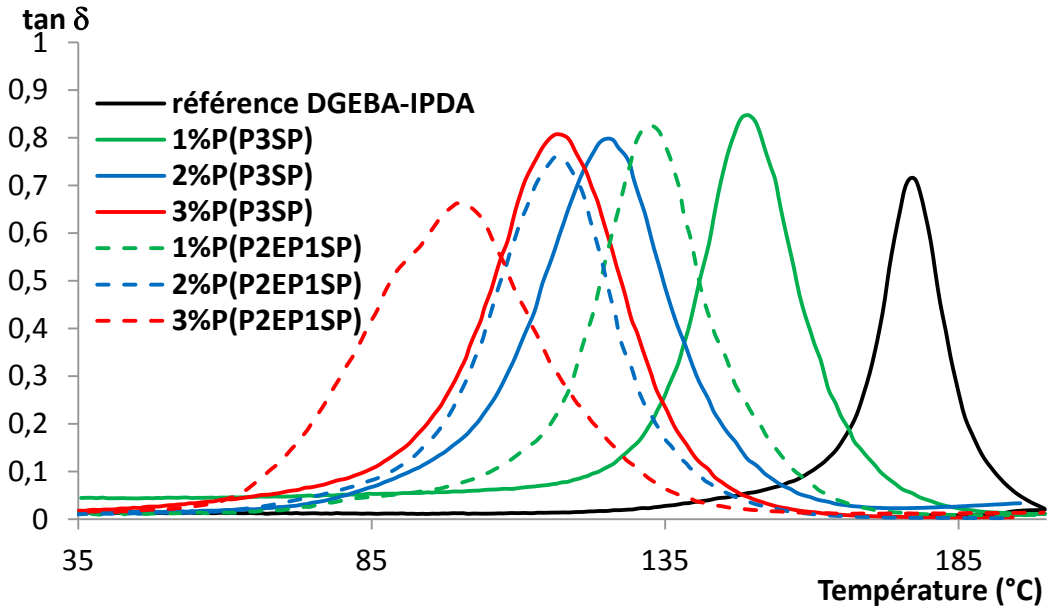



**Figure 14 : Analyses mécaniques dynamiques des matériaux référence DGEBA-IPDA, 1-2-3%P(P3SP) et 1-2-3%P(P2EP1SP). f=1Hz, tracé de tan δ**

## Conclusions

Les caractérisations mécaniques présentées dans cette partie ont permis de mettre en évidence que l'approche réactive conduit elle aussi à la formation de réseaux thermodurcissables dont la température de transition mécanique est réduite par rapport au système de référence non ignifugé. La diminution du taux de réticulation du matériau final associée à l'effet plastifiant du

segment phosphoré entraîne une réduction de la T$\alpha$ des matériaux ignifugés équivalente à celle due à la plastification par l'approche additive. Bien que la nature des réseaux thermodurcissables préparés soit différente selon l'approche, ces derniers présentent des propriétés mécaniques comparables. Nous en concluons que la structure aromatique du P2EP1SP est adaptée à l'ignifugation de résines époxy aromatiques telles que la DGEBA. L'approche réactive présente l'avantage d'immobiliser durablement le phosphore dans le réseau thermodurcissable, garantissant ainsi les propriétés durables des matériaux ignifugés. Cette étude nous oriente donc vers la synthèse d'un autre RFP biosourcé de structure plus adaptée.

**Conclusions générales**

Dans ce chapitre, nous avons pu démontrer que l'approche réactive présente un intérêt pour l'ignifugation des résines époxy. En effet, la présence d'un lien covalent entre le RFP biosourcé utilisé et la matrice à ignifuger favorise l'action chimique du RFP en phase condensée, ce qui permet la formation d'un char cohésif, le dégagement d'une quantité de combustible moindre ainsi qu'un débit calorifique significativement réduit. Le résidu ainsi formé possède un pouvoir isolant et agit, à l'échelle macroscopique, comme une barrière aux différents flux thermiques auxquels le matériau est exposé et conduit à une décomposition partielle du matériau induisant d'importantes réductions du débit calorifique et de la chaleur totale dégagée. L'intumescence observée avec ces deux RFP biosourcés confirme le choix du groupement ester éthyle phosphonique pour la suite des travaux. L'étude des propriétés mécaniques a montré que l'immobilisation du phosphore par l'approche réactive conduit à des matériaux possédant des propriétés mécaniques équivalentes à leurs homologues préparés par l'approche additive. Une étude portant sur l'évolution des propriétés des matériaux après vieillissement aurait également pu montrer des matériaux la durabilité des propriétés apportées par l'approche réactive. L'approche réactive impliquant des taux d'incorporation dans la matrice élevés (>50 $_w$%), la structure du RFP réactif est un paramètre important à maîtriser. Nous choisissons donc de poursuivre dans cette voie en adaptant la structure du RFP biosourcé en réduisant la taille de la chaîne aliphatique entre le cycle aromatique et le groupement phosphonate afin d'éviter un effet de plastification trop important. Cette nouvelle voie de synthèse se veut plus simple et utilisera un précurseur phosphoré commercial de façon à limiter le nombre d'étapes de synthèse du RFP réactif.

Cette étude a également mis en avant l'influence de la fonctionnalité du RFP réactif sur les propriétés finales du matériau ignifugé. La suite des travaux s'attachera à améliorer le comportement thermique d'un thermodurcissable époxy par l'approche réactive en tentant de s'affranchir des inconvénients présentés (plastification et diminution du taux de réticulation) à travers l'incorporation d'un RFP biosourcé réactif de structure différente ainsi que de nouveaux monomères biosourcés.

Nous remarquons que l'approche réactive, à travers l'incorporation d'un RFP biosourcé conduit à des matériaux ignifugés dont une part importante est biosourcée.

# Chapitre V

# Vers des matériaux époxy 100 % biosourcés ignifugés par approche réactive

# Vers des matériaux époxy 100 % biosourcés ignifugés par approche réactive

## Introduction

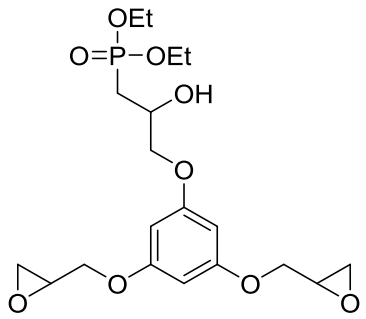
Le chapitre précédent nous a permis de démontrer, par comparaison des structures additive P3SP et réactive P2EP1SP, que l'approche réactive présente des avantages vis-à-vis de l'approche additive étudiée dans le chapitre 3. En effet, la présence d'un lien covalent entre la matrice et le RFP annule la mobilité de ce dernier au sein du réseau et lui retire la capacité de migrer dans la masse. Cette immobilisation du RFP entraîne apriori la durabilité des propriétés des matériaux ignifugés par l'approche réactive. De plus, il a été montré que l'approche réactive favorise l'action du phosphore en phase condensée. Il en résulte, en comparaison avec les matériaux additivés, un taux de char plus important (+ 6 $_w$%) à l'échelle microscopique (ATG) qui se traduit par une intumescence plus prononcée à l'échelle macroscopique (Cône calorimètre), entraînant ainsi une combustion partielle du matériau et un taux de résidu très important d'environ 50 $_w$%. L'approche réactive a permis la formation d'un réseau thermodurcissable qui, bien que de nature chimique différente, possède des propriétés mécaniques comparables à celles des réseaux additivés.

Cependant, l'approche réactive, telle qu'elle a été étudiée dans le chapitre 4, s'accompagne de trois inconvénients majeurs liés à la structure du RFP réactif P2EP1SP. Premièrement, la fonctionnalité époxy inférieure à deux diminue le taux de réticulation du matériau final. Deuxièmement, la fonctionnalisation du phloroglucinol en deux étapes entraîne la formation d'une chaîne aliphatique entre la fonction phosphonate et le cycle aromatique, qui plastifie le système. Troisièmement, le faible taux de phosphore du RFP P2EP1P augmente son taux d'incorporation à taux de phosphore donné, ce qui accentue les deux effets précédemment cités. Ces facteurs ont pour effet de réduire les températures de transition vitreuse et mécanique, réduisant ainsi la plage de température d'utilisation des thermodurcissables époxy ignifugés.

Afin de s'affranchir de ces inconvénients de structure, nous choisissons d'orienter les travaux vers un nouveau type de RFP réactif biosourcé. Cependant, il ne nous parait pas possible de remédier aux trois facteurs cités simultanément. En effet, puisque le greffage du groupement phosphoré a lieu sur les fonctions époxy, lorsque la fonctionnalité époxy augmente, le taux de phosphore diminue et inversement.

Pour rester dans une approche d'ignifugation d'un système existant, nous choisissons donc de favoriser un taux de phosphore plus élevé au détriment de la fonctionnalité époxy de façon à réduire le taux d'incorporation et ainsi l'impact de la faible fonctionnalité époxy sur les propriétés du matériau ignifugé. En effet, nous estimons qu'un trop faible taux de phosphore, augmente le ratio [RFP réactif]/[précurseur époxy] et tend à développer de nouvelles résines époxy phosphorées utilisées comme seul précurseur époxy d'une formulation époxy-amine. Afin de limiter l'apport de carbone aliphatique par la seconde étape de fonctionnalisation, nous utilisons un précurseur phosphoré de plus faible masse molaire que le thiol phosphoné (SP) utilisé dans le chapitre précédent, à savoir la triéthylphosphite. Cette nouvelle approche présente l'avantage d'utiliser un précurseur phosphoré commercial non toxique, ce qui réduit le nombre d'étapes de synthèse du RFP biosourcé.

Nous procédons de la même façon que pour la synthèse du P2EP1SP, c'est-à-dire par ouverture partielle des fonctions époxy greffées, pour obtenir cette fois-ci des β-hydroxy phosphonates. Cependant, cette fois-ci, l'atome de phosphore est directement greffé au carbone secondaire de la fonction époxy. Cela réduit donc la taille de l'espaceur aliphatique entre le cycle aromatique et l'atome de phosphore à trois atomes de carbone, ce qui augmente le taux de phosphore, réduit le taux d'incorporation et laisse supposer un effet plastifiant moindre. Nous réalisons ainsi la synthèse du RFP biosourcé réactif P2EP1P (Figure 1) de fonctionnalité époxy égale à 1,4 et possédant un taux de phosphore de 8 $_w$% (voir chapitre 2).




**RFP réactif P2EP1P**
**Taux de phosphore : 8.0 $_w$%**

**Figure 1: Structure du RFP réactif P2EP1P étudié dans ce chapitre**

Nous sommes conscients de la faible fonctionnalité époxyde P2EP1P qui, comme observé dans le chapitre 4, devrait impacter les propriétés des matériaux ignifugés par ce dernier en réduisant le taux de

réticulation. Ainsi pour tenter de compenser cette perte de réticulation induite par l'incorporation du RFP P2EP1P, nous allons réaliser différents matériaux avec un précurseur époxy biosourcé dont la fonctionnalité époxy est supérieure à 2, le phloroglucinol triépoxy P3EP dont la synthèse est décrite au chapitre 2. L'utilisation d'un mélange de différents précurseurs époxy biosourcés (P3EP + P2EP1P) devrait conduire à des matériaux majoritairement biosourcés. Ces formulations de précurseurs époxy biosourcés ont été réticulées par deux agents de réticulation diamine également biosourcés, la décane diamine (DA10) de structure aliphatique et la difurfuryldiamine (DIFFA) de structure aromatique. Les matériaux ainsi réalisés présentent la particularité d'être très majoritairement biosourcés pour les matériaux phosphorés ou totalement biosourcés pour les matrices non ignifugées. En effet, seul le groupement phosphonate apportant les propriétés ignifugeantes présente un caractère pétrosourcé.

Afin d'évaluer ses propriétés ignifugeantes, le RFP P2EP1P est incorporé selon l'approche réactive dans différentes matrices époxy, à différents taux de phosphore. L'influence de l'incorporation de ce RFP sur les propriétés thermiques, physiques et mécaniques des matériaux finis ainsi que des résidus obtenus sera étudiée dans ce chapitre. L'influence de la structure des monomères biosourcés constituant la matrice sera également étudiée dans ce chapitre.

La première partie de ce chapitre présente la formulation des matériaux époxy ignifugés et leurs caractérisations à travers des essais à l'échelle microscopique tels que l'ATG, la DSC et la microcalorimétrie de combustion (PCFC). L'influence du RFP incorporé sur la température de transition vitreuse des matériaux ignifugés sera également discutée. Cette première partie est présentée sous la forme d'un article publié dans *RSC Advances* en 2015.

Puis, une seconde partie, complétera la première par l'étude du comportement au feu au cône calorimètre de la matrice de référence DGEBA-IPDA ignifugée par le P2EP1P. Enfin, la troisième partie présentera la caractérisation mécanique des matériaux de l'étude. Cette partie aura pour but d'évaluer l'influence de l'incorporation du RFP P2EP1P, mais également celle de la structure des matrices biosourcées sur les propriétés mécaniques (module, températures de transitions mécaniques) des matériaux par des analyses mécaniques dynamiques (DMA).

## I. Formulations des matériaux ignifugés par approche réactive et caractérisations thermiques à l'échelle microscopique (mg)

### From bio-based phosphorus-containing epoxy monomer to fully bio-based flame-retarded thermosets

R. Ménard, C. Negrell, M. Fache, L. Ferry, R. Sonnier and G. David , *RSC Advances*, 2015, **5**, 70856-70867

**Abstract**

In this work, phloroglucinol was used as renewable resource to prepare epoxy monomer and phosphorus containing reactive flame retardant (FR). These building blocks were reacted with diamines to obtain partly or fully bio-based flame retarded epoxy resins. It was highlighted that the glass transition temperature of the materials was tightly related to the functionality of the reactive monomers and the resulting crosslink density. Thermal stability and char yield of thermosets seems to be mainly governed by the aromaticity of the monomers, the linking rate of the aromatic ring and the phosphorus content. Phosphorus FR are more efficient in intrinsically poorly charring matrix. It was evidenced that flammability of bio-based epoxies can be monitored by two strategies: (i) choosing bio-based monomers with high charring ability and low combustion energy, (ii) incorporating bio-based phosphorus-containing reactive FR in the polymer network.

**Introduction**

During the last fifteen years, there has been a huge interest for the development of polymers from renewable resources. These research efforts intend to find alternatives to oil-based polymers and to limit the environmental impact of polymer production. Among polymeric materials, epoxy resins are an important class of thermosets widely used for their intrinsic characteristics, such as excellent mechanical properties, adhesion or thermal resistance. They have many applications such as adhesives, coatings, electronic components and materials for energy. Numerous works have been carried out to obtain epoxies from bio-based molecules. A good overview of these attempts can be found in the review of Auvergne *et al.*[16]. Various fractions of the biomass are likely to be utilized to prepare epoxy monomers or hardeners: the carbohydrate fraction (starch[154], sugar[155]), the lipid fraction (vegetable oils[156], terpene[157]), or the phenolic fraction (polyphenol, tannins[158], vanillin[153]). Recently, Chang *et al.*[159] synthesized the first fully bio-based epoxy resin from isosorbide diglycidyl ether cured by bio-based curing agent.

Concomitantly to bio-based polymers, the development of green additives for polymers has become a great challenge in the recent period. Among additives, flame retardants (FR) represent a significant group whose use is crucial in many sectors where fire safety is a major issue (building, transportation, electronics…). The most current trends of green solutions for flame retardancy have been gathered in a recent book[160]. One promising way consists in preparing FR from renewable resources[161]. Once again, various fractions of the biomass have been considered in the literature to promote bio-based FR. (i) Carbohydrate fraction: Reti *et al.*[162] used starch as charring agent in intumescent system for fire proofing of polylactic acid. Hu *et al.*[163] modified chitosan with phosphorus pentoxide and urea to obtain bio-based FR for polyvinyl alcohol. (ii) Oil fraction : the team of Cadiz[164, 165] reported new routes to obtained phosphorus-containing triglycerides or fatty acids to decrease flammability of thermosets. (iii) Protein fraction: Alongi *et al.* investigated caseins and hydrophobins as green FR for cotton fabrics[166]. (iv) Phenolic fraction: several studies mentioned the use of lignin to improve fire properties of thermoplastic polymers[167, 168]. In some cases, lignin was modified by phosphorus compound to

emphasize its action as FR[169, 170]. Eugenol was also used to prepare benzoxazine monomers that were further polymerized leading to copolymers with performant fire behavior[171].

Up to now, there have been only a limited number of papers reporting bio-based solutions for epoxy flame retardancy. Howell *et al.* used isosorbide and 10-undecenoic acid to synthesize a phosphorus ester flame retardant that was later incorporated in a DGEBA epoxy resin[172]. In a recent paper[140], our team reported the synthesis of several bio-based phosphorus-containing additive flame retardants by grafting phosphate functions onto hydroxyl groups of phloroglucinol, a bio-based phenolic molecule found in the bark of fruit trees. This study highlighted the potential of these compounds to improve the flame retardancy of epoxy thermosets. However, it also showed that the difference of chemical structure between the additive FR and the flame-retarded matrix can reduce their compatibility, leading to phase segregation and opacity of the material. A plasticizing effect of the thermoset network is also often observed, leading to a decrease of its mechanical properties. Moreover, because of their additive character these low molecular weight FR are likely to move in the thermoset network, leading to their migration to the material surface and forward to a decrease of the fire performance.

Migration or leaching of flame retardants exposed to high temperature or humid atmosphere may be reduced by moving from the additive to the reactive approach[22 173]In this latter case, flame retardant species are covalently bonded to the polymer chain what inhibits their mobility within the polymer network and maintains their efficiency over the time. In a previous paper[174], we compared both reactive and additive approaches in the case of phosphorus and sulfur-containing FR of similar structure incorporated in a DGEBA epoxy resin. It was highlighted that the reactive approach avoids phase segregation during processing. As regards fire performance, at equivalent phosphorus content, the reactive approach was shown to promote a higher char yield and a stronger reduction of the heat release.

No bio-based reactive phosphorous flame retardants for epoxy resin are commercially available so far. Recently, some studies related the synthesis of bio-based epoxy monomers and cross-linkers containing phosphorus moieties for epoxy thermosets.

Lligadas *et al.*[83] prepared a phosphorous epoxy monomer from a fatty acid derivative. 10-undecenoyl chloride was first reacted with DOPO before glycidylation to obtain a di-functional epoxy monomer. The final material was only partially bio-based since crosslinking was achieved with oil-based diamines. In another study, Ma *et al.*[87] followed a strategy similar to that of Lligadas using itaconic acid as bio-based raw matter and DOPO as phosphorus source. A di-functional phosphorous epoxy was also obtained. Gu *et al.*[142] synthesized a phosphorus-and-nitrogen containing diol from vanillin functionalized with 9,10-dihydro-9-oxy-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) that can be used as co-curing agent in epoxy resin. It should be noted that phosphorus moieties and aromaticity, which favor charring and help maintaining a good thermal stability respectively, are systematically brought by DOPO, i.e. a petro-based compound.

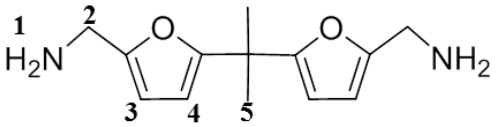
The aim of this study is to prepare the first bio-based flame retarded epoxy resin. For that purpose, phloroglucinol will be chosen as bio-based raw matter because this phenolic compound exhibits a symmetrical structure with three hydroxyl groups having the same reactivity. Phloroglucinol will be functionalized by glycidylation and/or phosphorylation in order to obtain building blocks that can be further used either as epoxy monomer or as phosphorus reactive flame retardant. Furthermore bio-based diamine hardeners will be used to achieve network crosslinking. Partially or fully bio-based polymers will be compared to a standard DGEBA/IPDA epoxy resin. In a first step, FR-free polymers will be characterized with the objective to identify the influence of the chemical structure of monomers and hardeners on the thermal and fire properties of the thermosets. In a second step, the FR epoxies will be compared in order to determine their overall thermal and fire behavior and identify the specific modes-of-action of phosphorus moieties in relation with the structure of the monomers.

## Experimental

### Synthesis of difurfurylamine (DIFFA):

Furfurylamine (2.1 eq.) is introduced in a two-necked round-bottom flask equipped with a reflux condenser and cooled down to 0°C with an ice bath. A 18 $_{w}$% aqueous solution of HCl (5 eq.) is then added dropwise to furfurylamine. Once this addition is completed, the

temperature is risen to 25°C and the mixture is stirred for 15 min. Acetone (1.0 eq.) is then added to the mixture. The temperature is risen to 40°C. In such a case, an additional aliquot of acetone (0.4 eq.) is added to the mixture. The reaction is completed after 7 days and 2 additional aliquots of acetone were necessary to attain the complete conversion of furfurylamine. The mixture is then cooled down to 25°C and 150 mL of deionized water are added. The pH is adjusted to 10 with a 15 $_w$% aqueous solution of NaOH. The mixture is extracted thrice with ethyl acetate. The organic fractions are collected, washed with brine, dried on anhydrous $MgSO_4$ and ethyl acetate is removed under vacuum to obtain a yellow to brown oil. Yield = 90%




**$^1$H-NMR** (400 MHz, DMSO-$d_6$, ppm) : δ= (1.76, 4H, $H_1$); ( 3.59, 4H, $H_2$); (6.06, 2H, $H_3$); (5.97, 2H, $H_4$); (1.54, 6H, $H_5$)

**Thermosets preparation**

Different thermosets were prepared with the different bio-based epoxy monomers/curing agents and with/without the synthesized reactive P-FR. A series of P-FR-free thermosets was prepared by using only the P-free monomers: DGEBA, P3EP, IPDA, DA10, and DIFFA. Then, each thermoset prepared was flame-retarded by the reactive P-FR synthesized. The P-FR was solubilized in epoxy monomer under stirring at 80 °C for 10 minutes. The mixture was cooled at 50 °C to avoid any crosslinking upon mixing with the hardener. A stoichiometric epoxy/amine ratio (2/1) was used. The system was stirred manually for 5 minutes. Lastly the mixture was crosslinked in a circular rubber mold according to the following temperature program: 4 h at 80 °C and 10 h at 150 °C. Thermosets were named according to their phosphorus content followed by the used monomers: "x%P(epoxy monomer-curing agent-FR)". Table 2 summarizes the weight composition of the prepared thermosets. P3EP-DIFFA and P3EP-DA10 thermoset series are fully bio-based materials. The theoretical crosslink densities are calculated by counting the crosslink, i.e. the nitrogen atoms from the curing agent and the aromatic ring

of the P3EP. Thermosets theoretical EHC values are calculated from the theoretical EHC values of each component of the system given in table 1. Theoretical EHC of each component is calculated according to the method described by Lyons *et al.*[175] in which it is assumed that the pyrolysis gases and initial thermoset compositions are similar and the oxidation of the nitrogen atoms is not considered. Indeed, it seems that the nitrogen reacts with oxygen only at high temperature around 1600 °C[176]. Thus, a PCFC experiment does not allow oxidizing the nitrogen atoms of the thermoset.

| Thermoset components | Theoretical EHC value (kJ/g) |
|---|---|
| **DGEBA** | 30.8 |
| **P3EP** | 23.5 |
| **P2EP1P** | 22.3 |
| **IPDA** | 38.2 |
| **DA10** | 39.0 |
| **DIFFA** | 29.6 |

**Table 1: Theoretical EHC values of the thermoset components from elemental composition according to the Lyons' method.**

## Results and Discussions

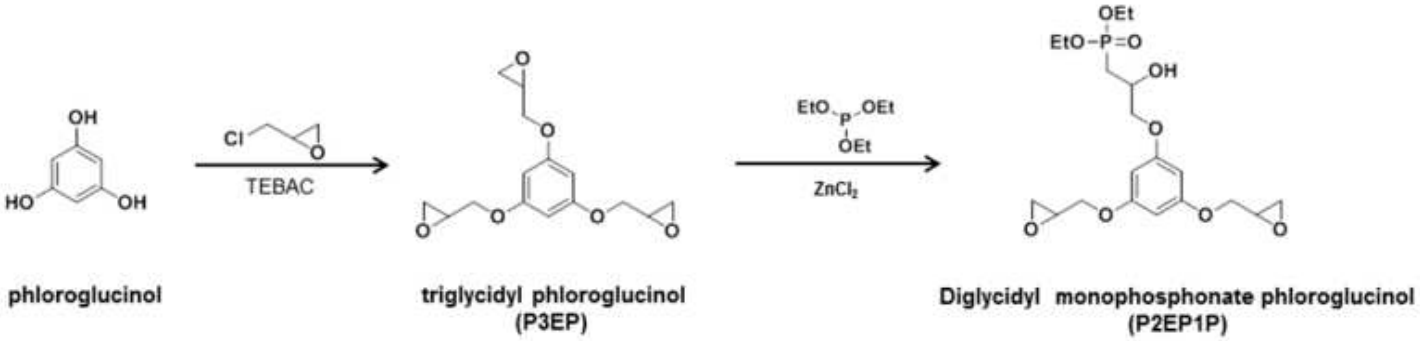
### *Synthesis and formulation of epoxy materials*

One part of this study aims at assessing the influence of the bio-based monomers chemical structure on the fire behavior of epoxy thermoset. To do that, a bio-based epoxy monomer, i.e. the triglycidyl phloroglucinol and two bio-based curing agents (one aliphatic, i.e. the decane-1,10-diamine (DA10) and one aromatic, i.e. the difurfurylamine (DIFFA)) were formulated without any P-FR (white lines of table 2). In the second part of the study, the thermosets prepared with the monomers described above are then flame-

retarded with the reactive synthesized diglycidyl monophosphonated phloroglucinol noted P-FR P2EP1P (grey lines of the table 2). The thermal behavior and flammability of the P-FR-free and P-FR-containing thermosets are then investigated.

Concerning the reactive P-FR synthesis, our strategy (Scheme 1) consists in functionalizing a bio-based phenolic compound with epichlorohydrin to graft epoxy functions and bring reactivity to the future P-FR. In a second step, oxirane cycles of the glycidylated biophenol are partially functionalized by ring-opening with a phosphorus-containing precursor: triethyl phosphite. The reactive P-FR obtained has been then formulated in epoxy matrix according to the reactive approach to obtain a bio-based phosphorus-containing epoxy thermoset.

Thus, bio-based epoxy monomers, curing agents and reactive P-FR are finally used in combination, leading to the first fully bio-based epoxy thermosets flame-retarded by reactive approach.




**Scheme 1: Synthesis of the reactive flame retardant: diglycidyl monophosphonated phloroglucinol (P2EP1P)**

| Epoxy monomer used ($_w$%) | Curing agent used ($_w$%) | Reactive P-FR ($_w$%) | Phosphorus content ($_w$%) | Average $f_{epoxy}$ | Theoretical crosslink density (mole of crosslink/200g) | Theoretical EHC values (kJ/g) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| DGEBA (80.0) | IPDA (20.0) | none | 0 | 2 | 0.47 | 32.3 |
| DGEBA (68.6) | IPDA (18.9) | P2EP1P (12.5) | 1 | 1.92 | 0.44 | 31.1 |
| DGEBA (45.8) | IPDA (16.6) | P2EP1P (37.6) | 3 | 1.77 | 0.39 | 28.8 |
| P3EP (72.8) | IPDA (27.2) | none | 0 | 2.60 | 1.14 | 27.6 |
| P3EP (62.9) | IPDA (24.5) | P2EP1P (12.6) | 1 | 2.46 | 1.01 | 27.0 |
| P3EP (42.0) | IPDA (20.4) | P2EP1P (37.6) | 3 | 2.16 | 0.77 | 26.0 |
| P3EP (72.5) | DA10 (27.5) | none | 0 | 2.60 | 1.13 | 27.8 |
| P3EP (61.9) | DA10 (25.2) | P2EP1P (12.9) | 1 | 2.46 | 1.01 | 27.3 |
| P3EP (41.6) | DA10 (20.7) | P2EP1P (37.7) | 3 | 2.16 | 0.76 | 26.3 |
| P3EP (65.9) | DIFFA (34.1) | none | 0 | 2.60 | 1.03 | 25.6 |
| P3EP (56.3) | DIFFA (31.2) | P2EP1P (12.5) | 1 | 2.45 | 0.91 | 25.3 |
| P3EP (37.1) | DIFFA (25.8) | P2EP1P (37.1) | 3 | 2.13 | 0.69 | 24.6 |

**Table 2: Compositions of the formulated epoxy thermosets with their respective theoretical crosslink density and theoretical EHC (effective heat of combustion) values**

## Synthesis of triglycidyl phloroglucinol (P3EP)

To bring reactivity to phloroglucinol, we used the method developed by Nouailhas *et al.*[144] which consists in solubilizing the biophenol in a large excess of epichlorhydrin by preparing its phenolate ammonium salt in presence of an ammonium phase transfer catalyst. The phenolate is then able to react with epichlorhydrin, forming chlorinated intermediates. The crude mixture is treated with a sodium hydroxide solution to form the oxirane rings from the chlorinated intermediates.

The $^1$H-NMR spectrum of the final product (Figure X, Chapter II, p.21) allows determining its epoxy functionality, by comparing the integration of the signal of the aromatic protons at 6.19 ppm to the integration of the signal of the proton carried by the tertiary carbon of the glycidyl group at 3.30 ppm. The final epoxy functionality of P3EP

was found to be 2.6 epoxy functions per aromatic ring. This epoxy functionality was also assessed from DSC analyses by reacting P3EP with IPDA (knowing its amine functionality), considering different P3EP functionalities (i.e. from 2.4 to 2.7).

We assume that the product synthesized is a mixture between a phloroglucinol diepoxy and triepoxy The P3EP is totally functionalized by epichlorhydrin, but some side reactions, as the partial oligomerization or the presence of residual opened epoxy functions, which are not detailed in this paper reduce the final epoxy functionality of the P3EP compound.

**Synthesis of diglycidyl mono-phosphonated phloroglucinol (P2EP1P)**

Different synthesis pathways allow the grafting of a phosphonate group by oxirane ring opening. In 1979, Baboulene *et al.*[114] were the first ones to use the reactivity of phosphite with oxirane cycle in basic medium to synthesize β-hydroxy phosphonate compounds. Other teams used lithium diethylphosphite[115, 116],or trialkyl phosphite with triflate as catalysts[117]. However, these methods suffer from some drawbacks, such as difficult workup, or the use of strong bases, such as butyl lithium. In 2007, Sardarian *et al.*[121] developed a simple and attractive one-pot reaction to prepare β-hydroxy phosphonate in relatively mild conditions using a trialkyl phosphite, catalyzed by zinc chloride. This method has been used by Catel *et al.*[122] to synthesize different methacrylate monomers bearing phosphonic groups at room temperature. It is assumed that the presence of water in the medium allows the creation of a hydrogenophosphonate intermediate, which is able to attack the terminal carbon of the oxirane ring. We used this synthesis pathway to prepare a bio-based reactive P-FR. Thus this reaction was performed onto P3EP, aiming at functionalizing only one epoxy group.

The $^{1}$H-NMR analysis of the P2EP1P compound (Figure 2) allows determining its epoxy functionality by integrating the $H_3$ signal at 3.30 ppm, equal to 1.4 epoxy function/ aromatic ring. The reaction is also followed by $^{31}$P-NMR: the complete conversion of the triethyl phosphite is observed by the modification of the δ $^{31}$P from 138 ppm to 28.9 ppm. The final δ $^{31}$P corresponds to the δ $^{31}$P of the β-hydroxy phosphonate, as reported in the

literature [122]. These NMR analyses confirm the partial conversion of the epoxy functions into β -hydroxy phosphonate. The phosphorus content of the P2EP1P is found to be 8.0 $_{w}$%P.

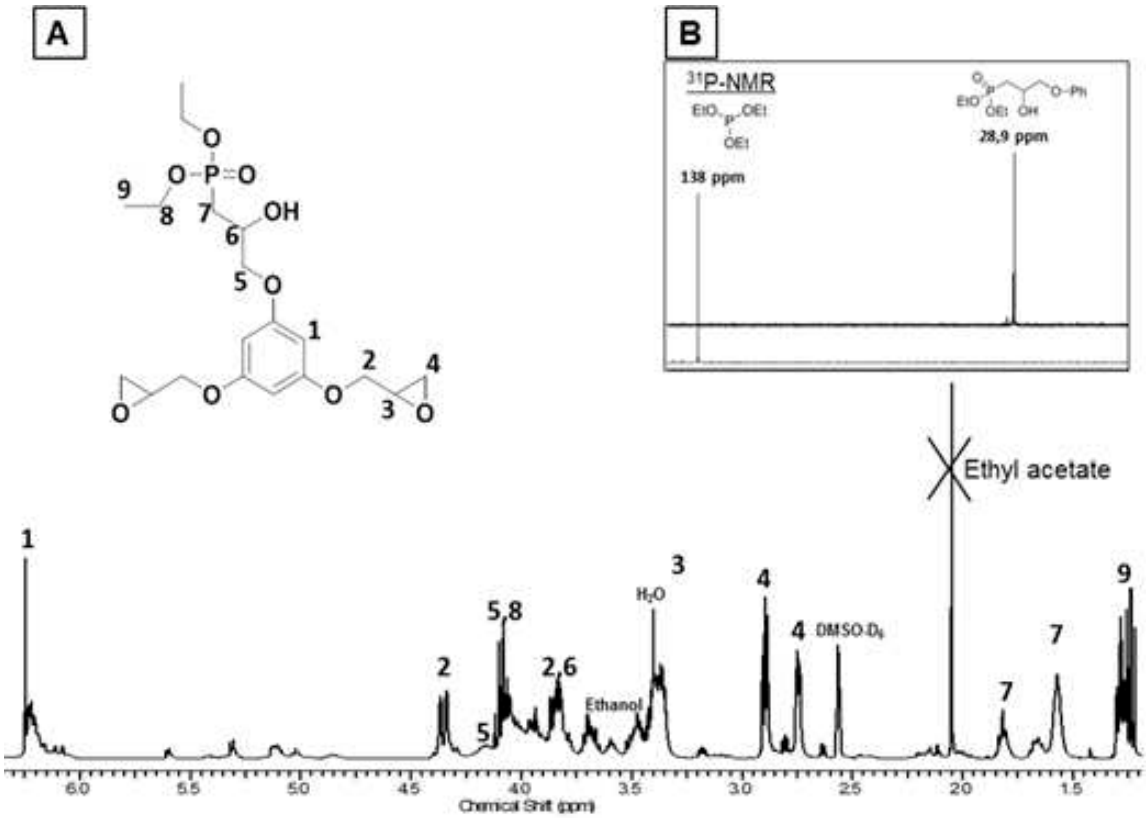



**Figure 2: $^{1}$H-NMR (A) and $^{31}$P-NMR (B) spectra of the diglycidyl monophosphonated phloroglucinol (P2EP1P)**

## Synthesis of difurfurylamine (DIFFA)

In search for renewable alternatives for oil-based compounds, bio-based diamine became a topic of great interest. Difurfuryl amines have attracted interest. These compounds are derived from furfural, which is potentially available in large quantities from agricultural waste materials and byproducts of solvent wood-pulping operations. Difurfuryl amines have already been used as curing agents for epoxy thermosets and the authors[177] reported a very effective epoxy curing agent with the ability to cure DGEBA at rates similar to that of standard aliphatic curing agents. Holfinger *et al.*[178] reported a

single-step synthesis of the difurfuryl amine from furfuryl amine. This process is then used to synthesize a bio-based curing agent.

**Incorporation in epoxy matrix**

Figure 3 represents the chemical structures of the epoxy monomers and diamine curing agents used for the thermosets preparation. It is important to note that only DGEBA and IPDA are oil-based compounds, unlike the bio-based compounds P3EP, P2EP1P. DA10 and DIFFA.

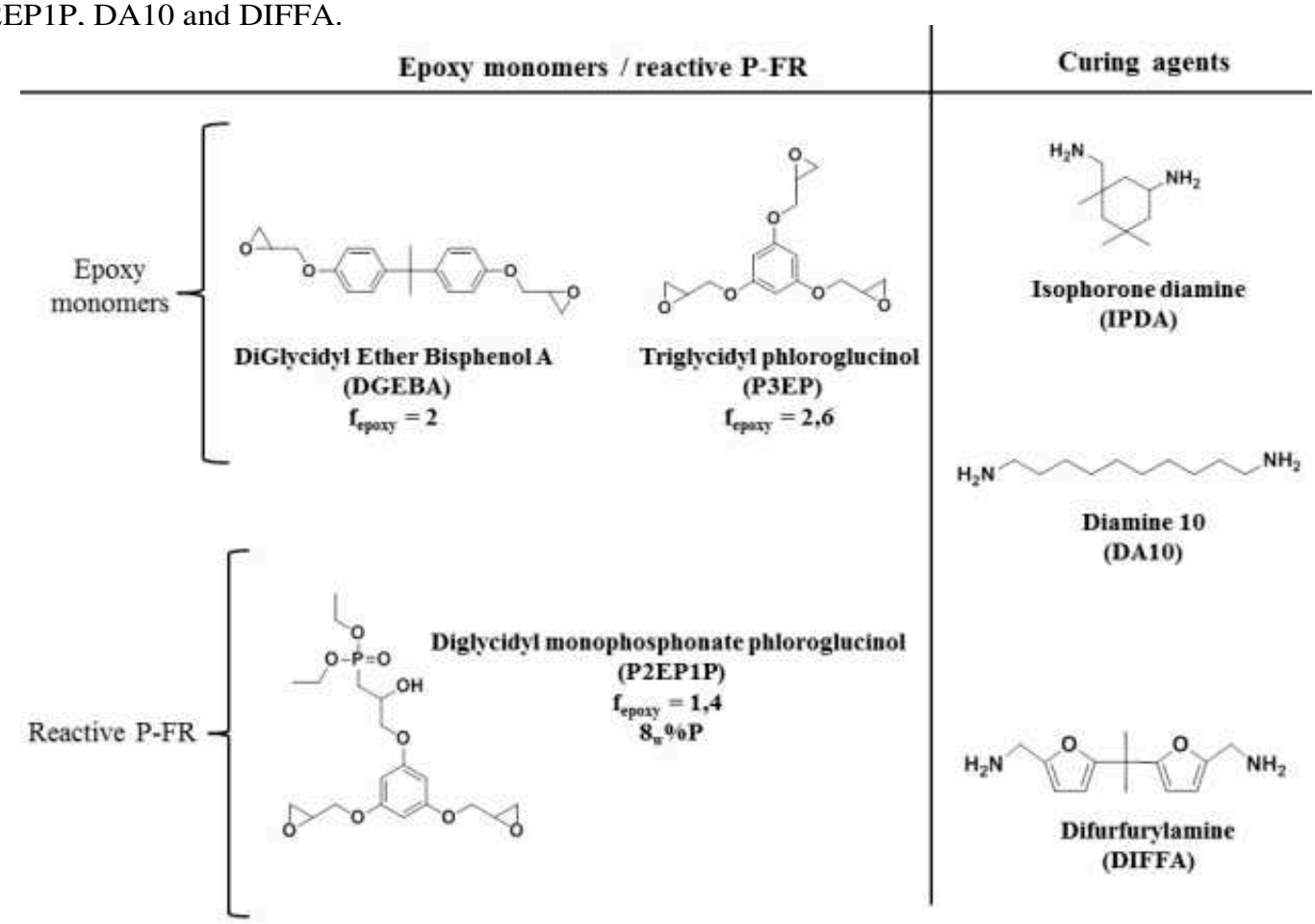



**Figure 3: Epoxy monomers /reactive P-FR and curing agents used for thermosets formulations**

To assess its efficiency, the synthesized reactive P-FR P2EP1P was firstly formulated in a conventional epoxy matrix, i.e. DGEBA, cured by isophorone diamine (IPDA). DGEBA exhibits an aromatic structure leading to rigid network with excellent mechanical properties and good chemical inertness. That is why DGEBA is widely used, especially in the production of coatings or high performance composites[135, 136]. IPDA is a cycloaliphatic cross-linking agent and provides a good balance between reactivity and network rigidity. In order to balance the loss of epoxy functionality due to the incorporation of the reactive flame retardant ($f_{epoxy} < 2$), triglycidyl phloroglucinol (P3EP) used as intermediate in the synthesis of the reactive P-FR P2EP1P, was also used as epoxy monomer ($f_{epoxy} > 2$) in combination with IPDA, increasing the bio-based part of the thermoset. Two bio-based diamines of different structures (DA10 and DIFFA) were also used in combination with P3EP to perform fully bio-based thermosets flame retarded by a reactive approach. To obtain high cross-linking rate, the epoxy/amine ratio was kept constant and equal to 2 in all the formulations. Different thermosets were prepared with various P-FR contents and thus phosphorus contents. The curing conditions were determined in a previous study[100].

A possible incompatibility between the matrix and the FR could lead to partial phase segregation[140]. During early stages of curing, viscosity of the system decreases and may allow sedimentation or creaming of segregated phases. The homogeneity of the cured thermosets was studied by scanning electron microscopy with Energy Dispersive X-ray technology (EDX). Results exhibited the good compatibility of the reactive P-FR in all the formulations, avoiding phase segregation and leading to homogeneous thermosets.

***Characterization of the thermosets properties***

In each following part, the P-FR-free thermosets are firstly discussed, and then the effect of the reactive P-FR P2EP1P on these thermosets behavior is described.

**Differential scanning calorimetry (DSC) analyses of crosslinked thermosets**

Physical properties of thermosets can be assessed by measuring their glass transition temperature (Tg) from DSC (Table 3 and Figure 3). Usually, high Tg are targeted for the epoxy thermosets to reach both high thermal and mechanical properties. DSC analyses were performed on cross-linked thermosets.

DSC curves of all the prepared thermosets are given in annex 8.

**Study of the P-FR free thermosets**

Considering first the P-FR-free thermosets, P3EP-IPDA thermoset presents a Tg value of 177 °C, compared to 157°C for the DGEBA-IPDA thermoset. Since these two materials were cured by the same curing agent, the difference in Tg values is due to the structure of the epoxy monomer. More precisely, this result can be related to its epoxy functionality. P3EP has an epoxy functionality of 2.6 compared to 2.0 for the DGEBA, which leads to a higher crosslink density of the P3EP-IPDA thermoset. Indeed, the theoretical crosslink density of the DGEBA-IPDA and the P3EP-IPDA are 0.47 and 1.14 mole of crosslink/200g of thermoset, respectively. When P3EP reacts with DA10, the Tg value was lowered to reach 137 °C. In this case the difference observed is due to the structure of the curing agent, i.e. DA10 shows a linear aliphatic structure compared to a cycloaliphatic structure of IPDA. The cyclic configuration considerably reduces the mobility of the curing agent segment and increases the rigidity of the network. This increase of the rigidity was also expected between P3EP-DA10 and P3EP-DIFFA thermosets because DIFFA shows an aromatic structure. However, in this case the two materials P3EP-DA10 and P3EP-DIFFA present equivalent Tg values. It means that the two curing agent structures provide the same rigidity to the network. Thus, the aromaticity of the DIFFA is balanced by the lower crosslink density of the P3EP-DIFFA thermoset (1.03 moles of crosslink/200g of thermoset) compared to the P3EP-DA10 (1.13 moles of crosslink/200g of thermoset). Moreover, the aliphatic links between the furanic cycles and the amine functions of the DIFFA allow free rotations of the system and may provide some mobility to balance the rigidity brought by the aromaticity of the furanic cycles.

It is likely to note that P3EP-DA10 and P3EP-DIFFA thermosets, which are fully bio-based exhibit high performance epoxy thermoset Tg values around 135 °C.

**Study of the P2EP1P-containing thermosets**

Figure 4 plots the Tg values of the prepared thermosets versus theoretical crosslink densities. The DSC curves are given in annex 6. The Tg values of the phosphorus-containing thermosets are lower than the Tg values of the corresponding FR-free matrices. This effect increases with the FR content, i.e. with the phosphorus content. This result can be related to the low epoxy functionality of the reactive P-FR P2EP1P, equal to 1.4. This low P-FR epoxy functionality induces a decrease of the average epoxy functionality of the system (Table 1). Indeed, the theoretical crosslink densities of the 3 $_{w}$%P-containing thermosets are between 10 and 30% lower than that of the corresponding P-FR-free matrices, leading to a partial termination of the growing network and finally to a lower Tg value. We can note that the crosslink density is reduced by the incorporation of P2EP1P and also that in the thermosets series, the higher the crosslink density, the higher the Tg value. It may be assumed that the phosphonate segment may also plasticize the network, participating to the Tg values reduction.

The incorporation of the reactive P-FR P2EP1P leads to lower Tg values, which is not suitable for the thermal and mechanical properties of the epoxy thermosets. To preserve a high Tg value of fire-retarded materials, it is possible to introduce a monomer with an epoxy functionality higher than 2 (for instance P3EP: $f_{epoxy}$ = 2.6) to increase the average epoxy functionality of the system. For instance, the phosphorus-containing material 3%P (P3EP-IPDA-P2EP1P) presents a Tg value equal to 155°C, which is equivalent to the Tg value of the P-FR-free DGEBA-IPDA thermoset (157 °C) (Figure 4).

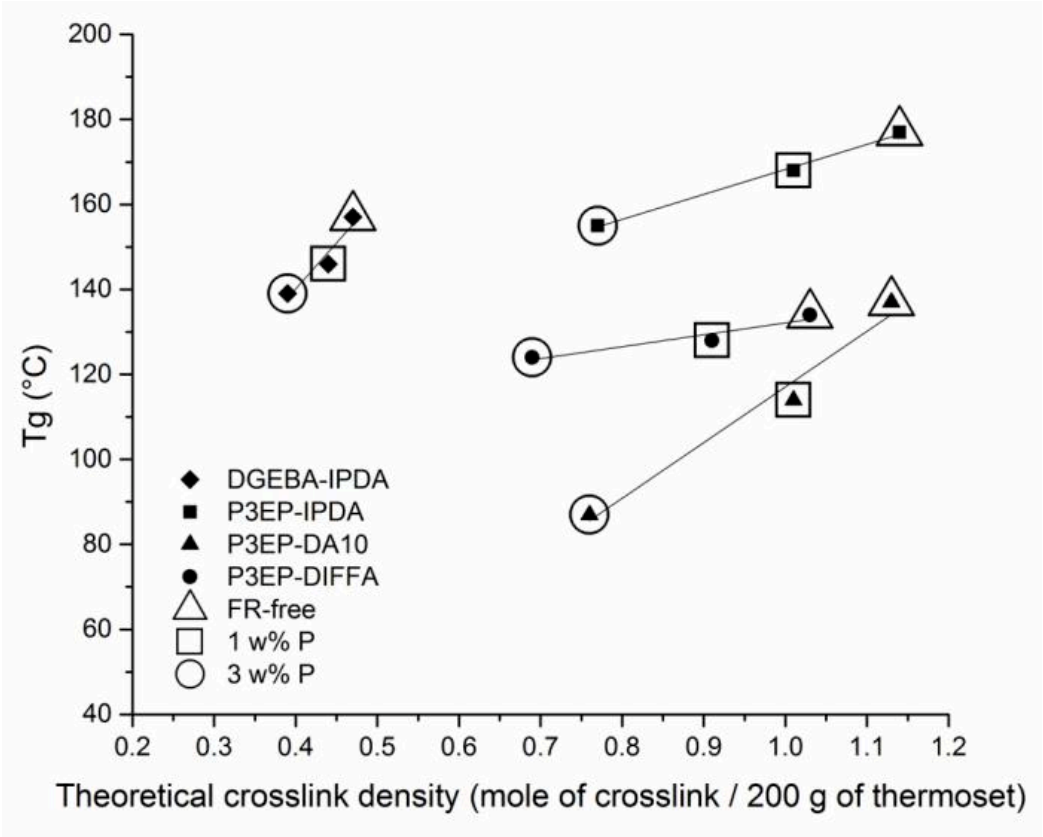



**Figure 4: Glass transition temperatures versus theoretical crosslink density of all the prepared thermosets determined by DSC at 20°C/min.**

## Thermal behavior and flammability of the epoxy thermosets

The flammability of the different thermosets was assessed according to parameters such as high temperature char amounts, peak of heat release rate (pHRR) or total heat released (THR) during decomposition. Thermosets were thus characterized by thermogravimetric analyses (TGA) and pyrolysis combustion flow calorimetry analyses (PCFC) to highlight the effects of the different monomers and of the reactive P-FR on the thermal properties and flammability

.

**Thermogravimetric analyses (TGA) of flame retarded thermosets**

TGA analyses were firstly performed to assess the influence of the monomer structure and then of the reactive FRs on thermal stability and charring of the thermosets. $T_{10}$ represents the temperature at which the material loses 10 % of its initial mass.

**Study of the P-FR free thermosets**

Concerning the P-FR-free matrices (Figure 5), significant differences were observed. P3EP based thermosets all exhibit lower thermal stabilities than the DGEBA-IPDA thermoset. Indeed, the $T_{10}$ of the P3EP-containing thermosets ranged between 290 and 300°C, compared to 368 °C for the DGEBA-containing thermoset. The P3EP epoxy monomer reduces the thermal stability of the thermoset compared to DGEBA. It is assumed that different parameters could be responsible for this reduced thermal stability; such as the higher aromaticity of the DGEBA compared to the P3EP which could stabilize more the system and the nature and the number of groups linked to the aromatic ring. Indeed, it has already been observed that the environment of the aromatic ring influences directly its thermal stability, Vothi *et al.*[101] showed this phenomenon with a phloroglucinol triphosphate which is thermally less stable than a resorcinol diphosphate. The thermal stability of an epoxy thermoset has also already been described as a function of the hydroxyl group concentration[179, 180]. Indeed, epoxy thermoset decomposition starts by the dehydration of the secondary alcohol. The P3EP-containing thermosets possess a higher hydroxyl group concentration than the DGEBA-containing one, thus, their thermal stability is lower than the DGEBA-containing one. In another way, the structure of the curing agent does not seem influencing the thermal stability. For instance, the three P3EP-containing thermosets cured with different diamines, present similar thermal stabilities around 295°C.

It was observed that the char yield depends on the structure of the epoxy monomer and the curing agent. Thermosets P3EP-DA10, P3EP-IPDA and P3EP-DIFFA exhibit higher char content than that of the DGEBA-IPDA thermoset. Indeed, the P3EP-IPDA

produces 24.1 $_w$% of char compared to 8.6 $_w$% for the DGEBA-IPDA thermoset. The P3EP epoxy monomer favors the charring of the material during its thermal decomposition. It may be due to the higher linking rate of the aromatic rings, which favors the charring. Furthermore, by using DIFFA instead of IPDA, the char content reaches 38 $_w$%. The aliphatic curing agents (DA10 and IPDA) containing thermosets present lower char contents than the aromatic-containing one (DIFFA). Thus, the conjugated five - membered heterocycle of the curing agent promotes the charring during the thermal degradation. Indeed, this conjugated structure favors the Diels Alder reactions during the charring. However, the P3EP-IPDA and P3EP-DA10 present similar char content around 24-25 $_w$%. It means that the cyclic structure of the IPDA does not promote more the charring than the aliphatic one of the DA10. Concerning the P3EP-DA10 thermoset, a two-step degradation is observed; the first one around 300 °C is common to the other P3EP-containing thermosets and is assigned to the degradation of the P3EP segment but the second one which occurs around 400°C is assigned to the decomposition of the aliphatic segment of the DA10.

It is worth noting that P3EP-DIFFA, showing both high thermal stability and high char yield is a fully bio-based thermoset without any P-FR. It proves the intrinsic potential of the used bio-based monomers (P3EP and DIFFA) to favor charring of an epoxy thermoset during thermal degradation.

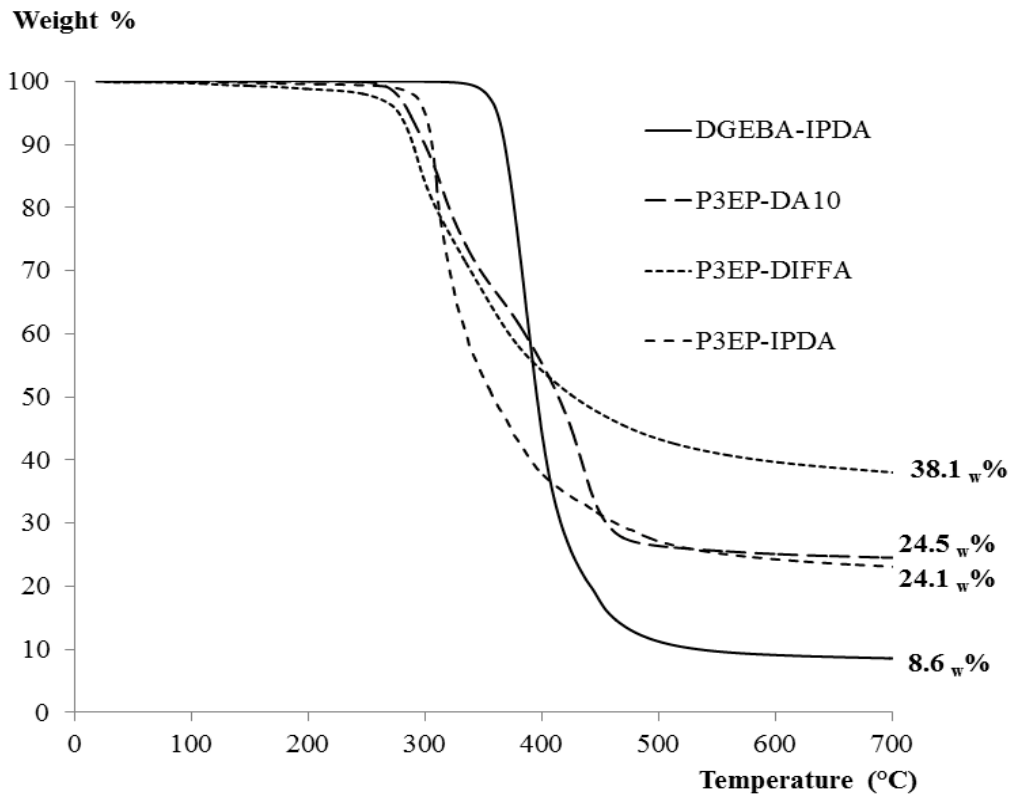



**Figure 5: Thermograms of the FR-free thermosets at 10°C/min under nitrogen flow.**

| | DSC/TGA | | | PCFC | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Thermosets** | **Tg (°C)** | **$T_{10}$ (°C)** | **$_w$% char at 700 °C** | **pHRR (W/g)** | **THR (kJ/g)** | **$EHC_{exp}$ (kJ/g)** | **$EHC_{theo}$ (kJ/g)** |
| ***DGEBA-IPDA*** | 157 | 369 | 8.6 | 664 | 34.2 | 37.4 | 32.3 |
| ***1%P(DGEBA-IPDA-P2EP1P)*** | 146 | 289 | 19.7 | 445 | 31.3 | 39 | 31.1 |
| ***3%P(DGEBA-IPDA-P2EP1P)*** | 139 | 256 | 31.5 | 332 | 25.4 | 37 | 28.8 |
| ***P3EP-IDPA*** | 177 | 306 | 24.1 | 395 | 18.3 | 24.1 | 27.6 |
| ***1%P(P3EP-IPDA-P2EP1P)*** | 168 | 292 | 25.3 | 263 | 19.3 | 25.8 | 27.0 |
| ***3%P(P3EP-IPDA-P2EP1P)*** | 155 | 276 | 30.3 | 166 | 17.3 | 24.8 | 26.0 |
| ***P3EP-DA10*** | 137 | 300 | 24.5 | 185 | 19.4 | 25.8 | 27.8 |
| ***1%P(P3EP-DA10-P2EP1P)*** | 114 | 299 | 25.7 | 154 | 17.8 | 24.0 | 27.3 |
| ***3%P(P3EP-DA10-P2EP1P)*** | 87 | 281 | 27.6 | 145 | 18.2 | 25.1 | 26.3 |
| ***P3EP-DIFFA*** | 134 | 290 | 38.1 | 119 | 11.4 | 18.4 | 25.6 |
| ***1%P(P3EP-DIFFA-P2EP1P)*** | 128 | 288 | 42.2 | 85 | 9.3 | 15.6 | 25.3 |
| ***3%P(P3EP-DIFFA-P2EP1P)*** | 124 | 267 | 43.5 | 78 | 8.7 | 15.4 | 24.6 |

**Table 3: Tg values obtained by DSC at 20°C/min ; $T_{10}$ and $_w$%char obtained by TGA under nitrogen flow at 10°C/min ; pHRR (peak of heat released rate), THR and EHC obtained by PCFC analyses at 1°C/s.**

## Study of the P2EP1P-containing thermosets

Table 3 presents the $T_{10}$ values and the char contents of all the prepared thermosets. Figure 6 shows the thermograms of the DGEBA-IPDA thermosets series. It is noted that P2EP1P containing-thermosets showed lower thermal stability than that of corresponding P-FR-free matrices (Figure 6). Indeed, $T_{10}$ is reduced from 369 °C for the DGEBA-IPDA thermoset to 289 °C for the 1%P(DGEBA-IPDA-P2EP1P) and to 256 °C for the 3%P(DGEBA-IPDA-P2EP1P) thermoset. These lower degradation temperatures may be assigned to the reduced crosslink density but mostly to the early stage of decomposition for phosphorus-containing groups. Price *et al.*[61] described the phosphonic-ester decomposition ranging between 300 and 340 °C by alkyl chain loss. It may be assumed

that phosphonic-ester decomposition generates radical species which initiate the matrix decomposition. Indeed the loss of thermal stability was systematically observed by using phosphorus-containing flame retardants[22,25]. This loss of thermal stability appears to be a function of the phosphorus content. Moreover, the higher the intrinsic thermal stability of the matrix, the higher the decrease of the $T_{10}$ caused by the incorporation of the reactive P-FR. It shows that the thermal stability of a phosphorus-containing thermoset is mainly guided by the early degradation of the phosphonate moieties around 250-280 °C.

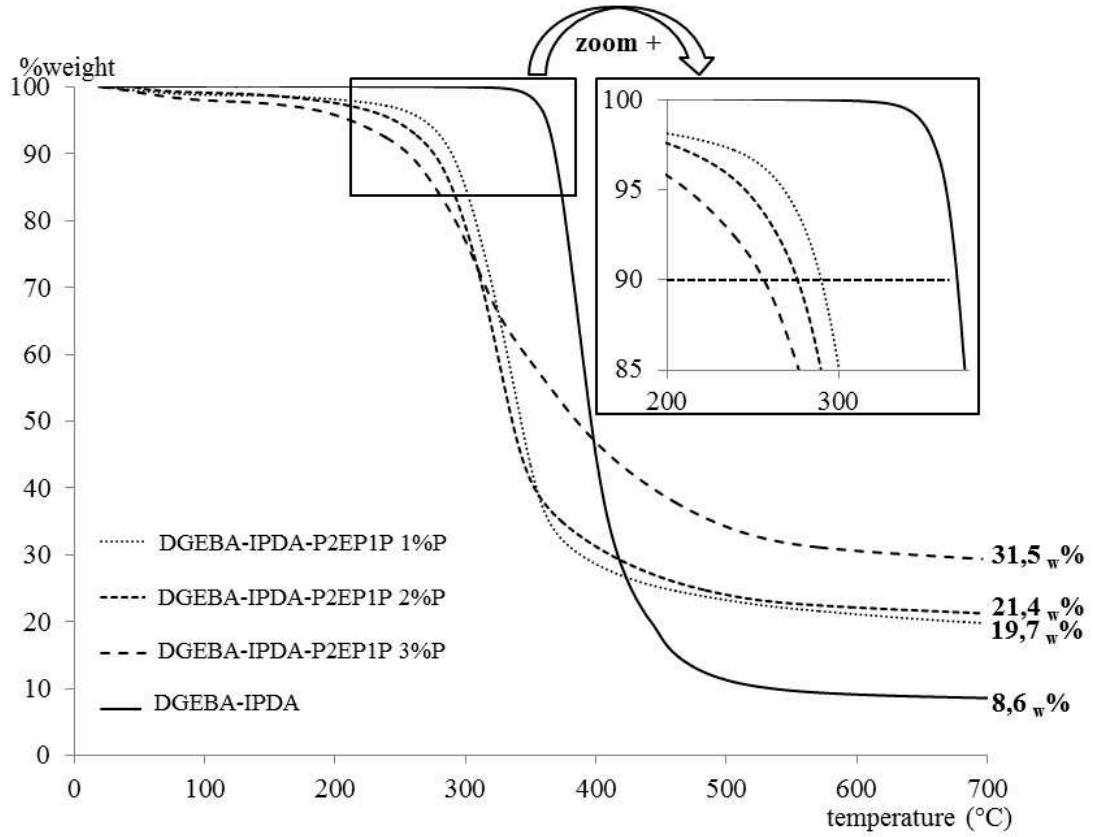



**Figure 6: Thermograms of the DGEBA-IPDA series thermosets at 10°C/min under nitrogen flow**

Concerning the char content, the reactive P-FR improves the charring of the matrix during thermal decomposition. Table 3 gives the char content of all the thermosets. The charring promotion is more obvious in the DGEBA-IPDA matrix. We observe that the char content increases with the phosphorus content, from 8.6 $_w$% for the P-FR-free matrix to 19.7 $_w$% with 1 $_w$%P and to 31.5 $_w$% with 3 $_w$%P. The same trend is observed for the three other matrices. Figure 7-A, 7-B, 7-C and 7-D represent the TGA curves of the four

matrices compared to their respective $3_w$%P-containing counterpart. However, we can note that the lower the intrinsic char content of the matrix, the higher the increase of char content brought by phosphorus content. For instance, in the DGEBA-IPDA matrix, $3_w$%P allows to increase the char content of 22.9 $_w$%, while in the P3EP-DIFFA matrix it only increases the char content of 5.4 $_w$%. These results indicate that P2EP1P might be a good flame retardant as it promotes a significant charring of the epoxy thermosets.

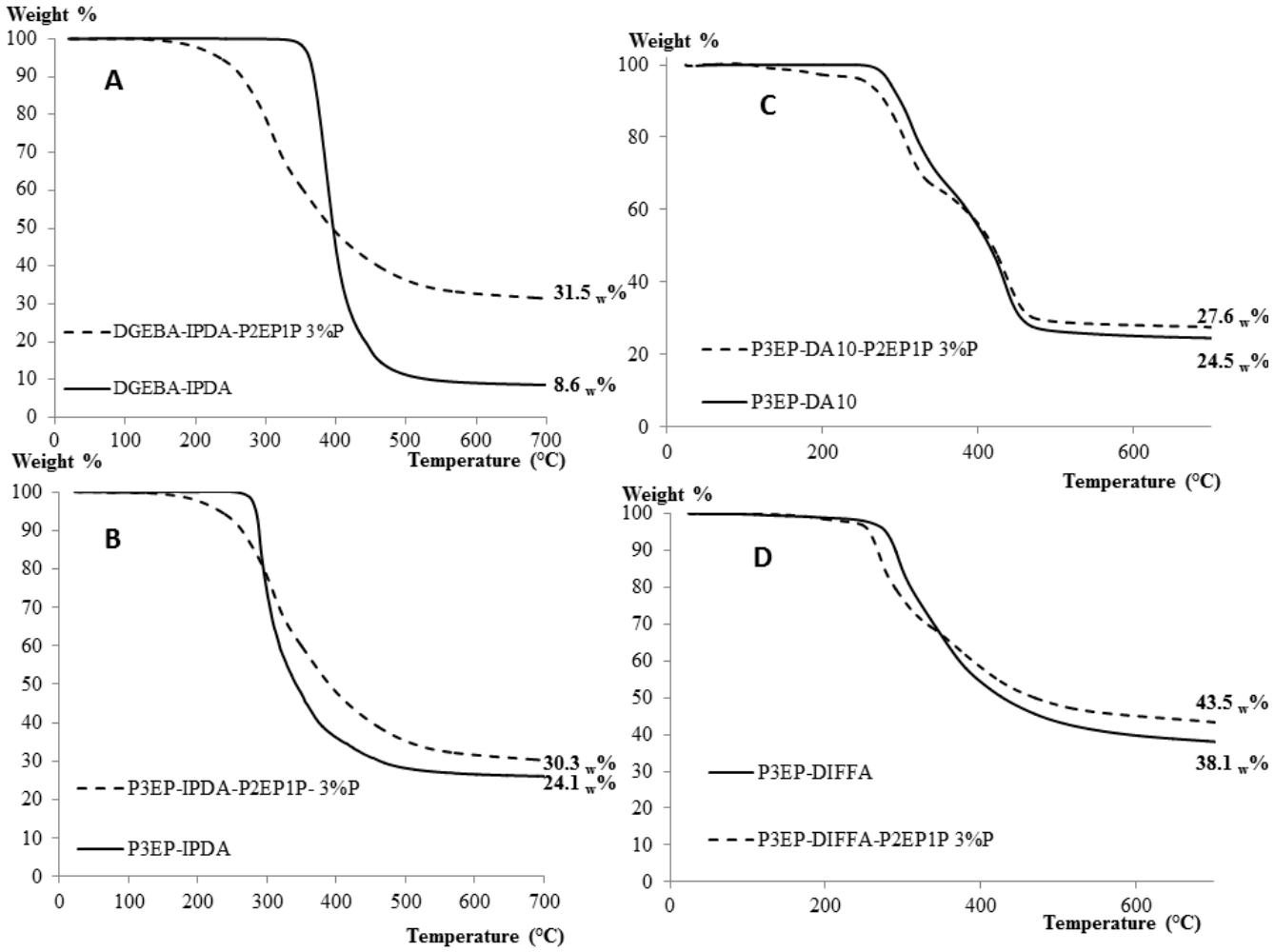



**Figure 7: Thermograms of the P-FR-free matrices and the 3 $_w$%P-containing thermosets in DGEBA-IPDA (A); P3EP-IPDA (B); P3EP-DA10 (C) and P3EP-DIFFA (D) under nitrogen flow at 10°C/min**

**Pyrolysis Combustion Flow Calorimetry (PCFC) of the prepared thermosets**

**Study of the P-FR free thermosets**

To assess the flame retardant properties of all the thermosets studied, thermosets were characterized by pyrolysis/combustion flow calorimetry. Concerning the FR-free matrices (Figure 8), significant differences are observed, showing the influence of the chemical structure on the flammability of the thermosets. The loss of thermal stability observed by TGA on P3EP-containing thermosets is reflected by the emission of fuel gases at a lower temperature compared to the DGEBA-containing thermoset. The DGEBA-IPDA has high pHRR and THR, respectively 664 W/g and 34.2 kJ/g; these parameters were significantly reduced by replacing the DGEBA by the P3EP. Indeed P3EP-IPDA has lower pHRR and THR, respectively 395 W/g and 18.3 kJ/g. The lower THR of P3EP-containing epoxy is partly assigned to its higher char yield but also partly related to its lower EHC (effective heat of combustion) as revealed in Table 3 and figure 10. The lower EHC of P3EP segment compared to DGEBA segment is consistent with expected values calculated from thermochemistry according to the elemental composition of each monomer.

The three P3EP-containing thermosets present the same first emission of fuels around 280 °C. However, a second emission occurs around 440 °C for the DA10-containing one. Remind that the same phenomenon was observed by TGA.

Table 3 also shows the EHC values, highlighting a significant decrease of the calorific power of the decomposition gas from the DGEBA-containing to the fully bio-based P3EP-DIFFA thermosets. By comparing these results with that of the TGA, we observe that the higher the char content obtained by TGA, the lower the THR by PCFC (Figure 7-B). Indeed, the amount of carbon stored in the char does not feed the combustion. The lower theoretical EHC of the bio-based thermosets (Table 1) also explain the lower THR. Thus, the higher char content and the lower calorific power of the fuels released allow the bio-based thermosets to present lower THR.

While P3EP-DIFFA exhibits higher char content and lower EHC, its THR is the lowest among the four thermosets studied. On the contrary, DGEBA-IPDA exhibits lower

char content and higher EHC and then this thermoset releases the highest amount of energy. P3EP-DA10 and P3EP-IPDA exhibit similar char content and EHC and then similar THR. This result may be explained by the equal amount of aliphatic carbon brought by the DA10 or the IPDA.

It is worth noting that the fully bio-based thermosets prepared P3EP-DA10 and P3EP-DIFFA possess intrinsically both lower pHRR and THR than the oil-based one: they release less energy at lower release rate.

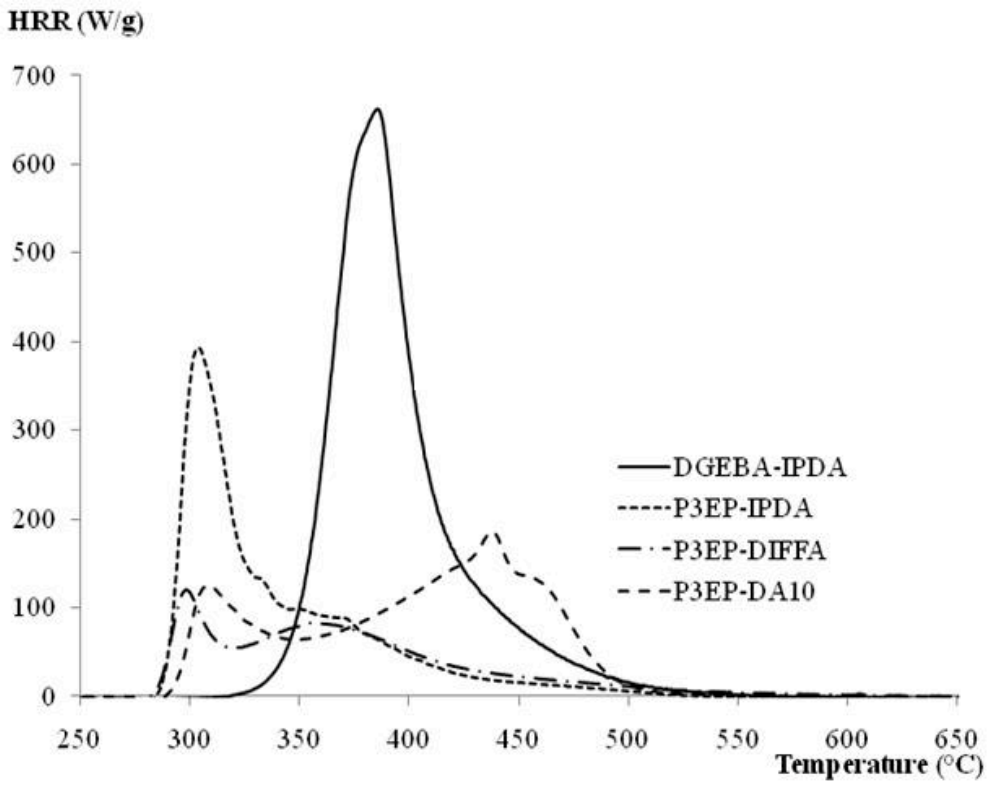



**Figure 8: PCFC curves of the FR-free thermosets**

**Study of the P2EP1P-containing thermosets**

Concerning the P-FR-containing thermosets, the effects of the reactive flame retardant are more marked into the intrinsically more flammable matrices: DGEBA-IPDA and P3EP-IPDA. The phosphorus-containing fully bio-based thermosets present flammability similar to the P-free counterparts which already have an excellent thermal behavior (figures 8-A, 8-B, 8-C, 8-D).

The loss of thermal stability observed by TGA leads to fuel release at lower temperature. For instance, the fuels release starts around 320°C for the DGEBA-IPDA thermoset, 250°C for the 1%P(DGEBA-IPDA-P2EP1P) thermoset and below 250°C for the 3%P(DGEBA-IPDA-P2EP1P) thermoset. The loss of thermal stability increases with the increasing phosphorus content. The same trend is observed in the other matrices. It may be assumed that the early stage of decomposition for phosphorus-containing groups leads to fuel emission at lower temperature.

The pHRR and THR are also reduced by the reactive P-FR. In the DGEBA-IPDA matrix: pHRR is reduced from 664 W/g for the phosphorus-free matrix to 332 W/g for the 3%P(DGEBA-IPDA-P2EP1P) thermoset. Similarly, THR is reduced from 35.2 to 25.4 kJ/g. The pHRR is also significantly reduced in the P3EP-IPDA matrix. In the P3EP-DA10 and P3EP-DIFFA matrices, the pHRR and THR of the P-FR-containing thermosets are only slightly lower than the corresponding P-FR-free matrices.

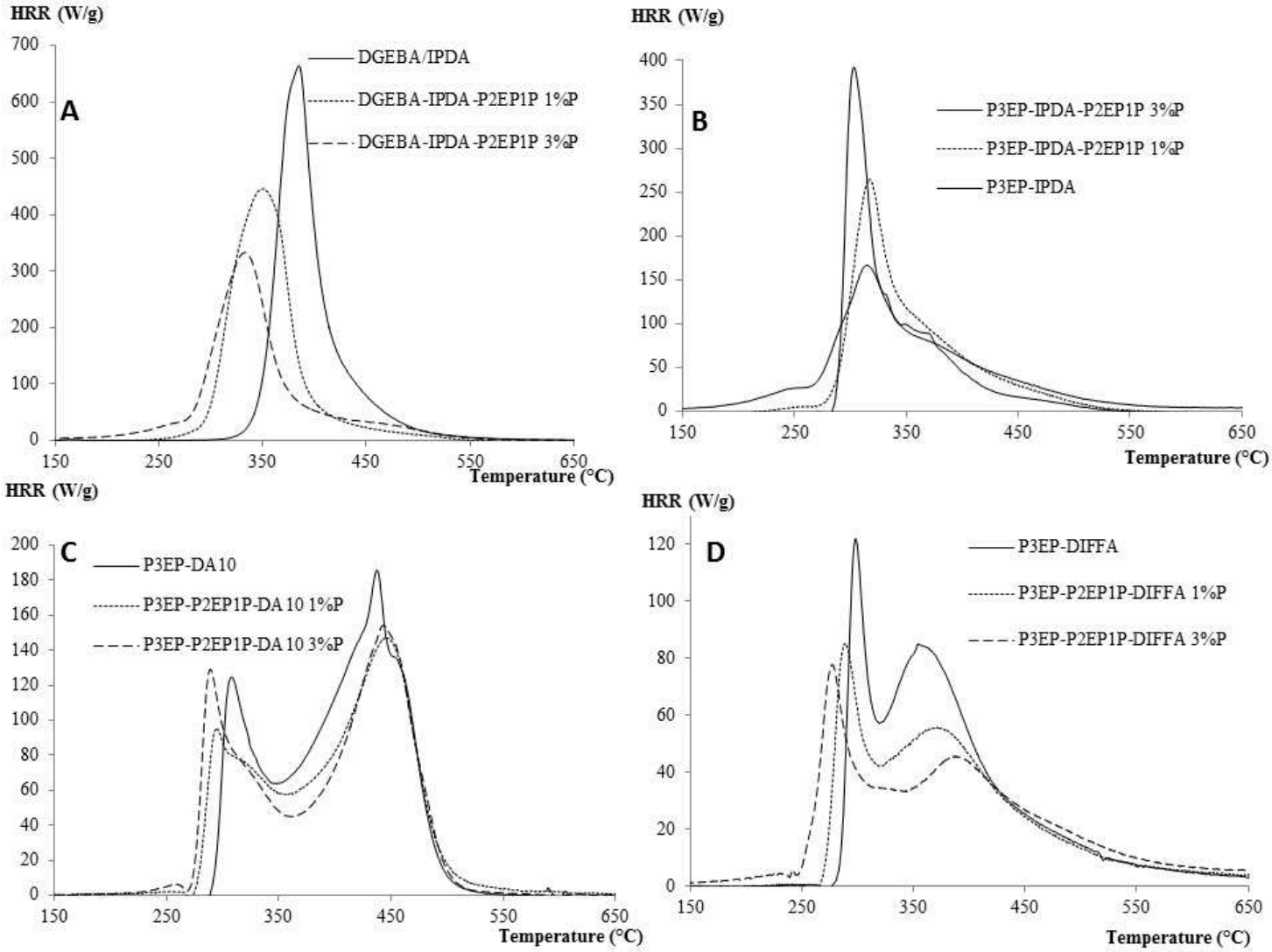



**Figure 9: PCFC curves of the DGEBA-IPDA series (A), P3EP-IPDA series (B), P3EP-DA10 series (C) and P3EP-DIFFA series (D) at 1°C/s**

The phosphorus-containing fully bio-based thermosets present EHC similar to the P-FR-free matrices which already have an excellent thermal behavior. Thus, the incorporation of phosphorus does not modify significantly the nature of the pyrolysis gases. Phosphorus promotes charring but this effect is more significant for highly flammable thermosets (i.e. DGEBA-IPDA). As a consequence, THR decreases when incorporating phosphorus and this decrease is only assigned to char promotion. THR is reduced from 34.2 kJ/g for the DGEBA-IPDA to 25.4 kJ/g for the 3%P(DGEBA-IPDA-P2EP1P) thermoset.

Figure 10 plots the THR and char content of all thermosets with and without P-FR and provides an overview of all results. For a thermoset series, the slope of the curve "THR versus char content" gives the mean EHC of the series. As said above, the lower THR values of the bio-based thermosets are due to two phenomena: the lower EHC value of the thermoset, from elemental composition and the higher charring of these bio-based thermosets. This representation (Figure 10) allows quantifying each phenomenon independently. For instance: The THR gap between 3%P(DGEBA-IPDA-P2EP1P) and 3%P(P3EP-DIFFA-P2EP1P), (32.4-11.4)= 16.7 kJ/g can be divided in two part as shown in figure 10. The part attributed to the lower EHC of the bio-based thermoset is measured as the difference of THR between the two thermosets, considering similar char yield (12.7 kJ/g). The part attributed to the higher charring corresponds to the difference 16.7 – 12.7 = 4 kJ/g. It is important to note that the lower THR values of the bio-based thermosets are mainly due to their lower EHC. For instance, the difference between the THR of the 3%P(DGEBA-IPDA-P2EP1P)and the 3%P(P3EP-DIFFA-P2EP1P)is due at 76% to the lower EHC and at 24% to the charring.

A last remark concerns the DIFFA containing-thermoset series. This series exhibits experimental EHC values (in the range of 15-18 kJ/g) significantly lower than the theoretical ones which are in the range of 25-27 kJ/g. This result means that the char produced with this thermoset series is highly carbon concentrated and that a significant amount of energy is still stored in the char.

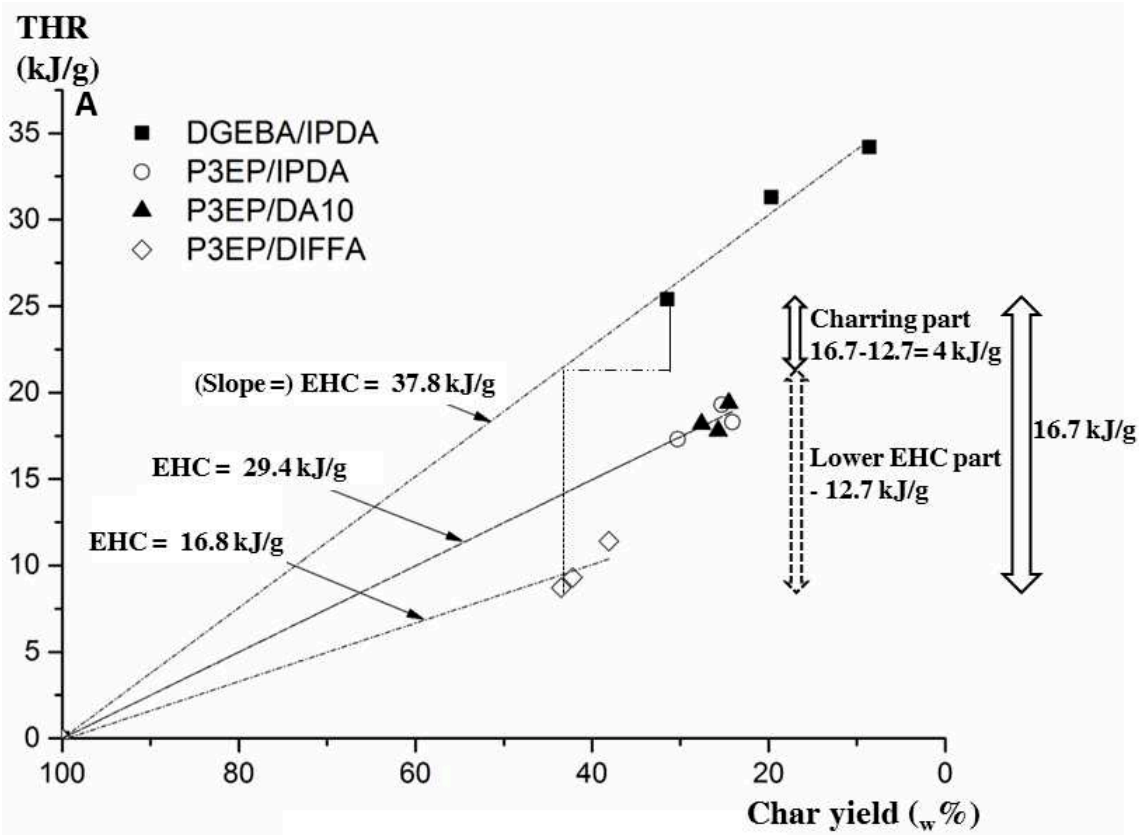



**Figure 10: THR values versus the char content**

## Conclusions

In this study, two bio-based building blocks (an epoxy monomer and a phosphorus reactive FR) were successfully synthesized using phloroglucinol as raw matter. These molecules were then reacted with oil-based or bio-based diamines to prepare FR-free and FR, partly or fully bio-based epoxy resins. These resins have been compared to a conventional DGEBA-IPDA control.

As regards FR-free epoxy resins, it was highlighted that the chemical structure of the reactants plays a leading role that affects directly the thermoset properties. The functionality of the epoxy monomer as well as its aromaticity directly influences the glass transition temperature and the thermal stability of the materials. Moreover the presence of aromatic structure in the epoxy monomer and/or in the curing agent seems to favor the charring process during thermal decomposition. It was also shown that the chemical

composition is an important parameter that governs the flammability of the final materials by modifying their effective heat of combustion (EHC). Thus the fully bio-based P3EP-DIFFA resin exhibits a good thermal stability and produces a high char content (38 w%) as well as a low EHC (18.4 kJ/g) without any phosphorus addition. It presents intrinsically a better fire behavior than the oil-based DGEBA-IPDA, evidencing the potential of these aromatic monomers coming from bio-based raw materials to improve the fire behavior of epoxy resins.

Concerning FR resins, the incorporation of the bio-based phosphorus reactive FR (P2EP1P) into the polymer network was shown to induce a decrease of the glass transition temperature of epoxies. This was assigned on one hand to a plasticizing effect of the phosphonate chain and on the other hand to a decrease of the thermoset crosslink density because of the low epoxy functionality of P2EP1P. The loss of crosslink density can be balanced by using the phloroglucinol epoxy monomer whose functionality is higher than 2. The presence of the phosphorus reactive FR was shown to decrease the thermal stability of the epoxy network but it results in an increase of the char yield at elevated temperature. It was evidenced that the ability of P2EP1P to promote charring was much more efficient in a matrix which is intrinsically highly flammable. On the contrary, its action was limited (almost negligible) in the high charring P3EP-DIFFA epoxy matrix.

Hence the fire behavior of epoxy resins can be improved both by (i) a judicious choice of monomers having low combustibility and high charring propensity and (ii) by the incorporation of phosphorus species into the polymer network. The main drawback of the synthesized reactive P-FR (P2EP1P) is linked to its low epoxy functionality. Our forthcoming study will try to challenge this issue by synthesizing a reactive P-FR with epoxy functionality higher than two. The combination of the two above-described reactive approaches leads to the first fully bio-based flame retarded epoxy thermosets, such as the P3EP-DIFFA-P2EP1P series.

## II. Caractérisation du comportement des matériaux ignifugés à l'échelle macroscopique

### II.1. Caractérisation du comportement au feu des matériaux ignifugés (cône calorimètre)

La partie précédente de ce chapitre a montré par des analyses thermogravimétriques et PCFC la capacité du RFP phosphonate P2EP1P synthétisé à augmenter le taux de char formé lors de la dégradation thermique et à réduire l'inflammabilité des matériaux thermodurcissables époxy. Cependant, les techniques d'analyses utilisées ne reproduisent que partiellement le processus de dégradation thermique. Afin d'évaluer le réel potentiel ignifugeant du RFP P2EP1P, de nouveaux matériaux ignifugés sont préparés sous la forme de plaques carrées de 10 cm de côté et 3 mm d'épaisseur, afin de pouvoir être testés au cône calorimètre. Le flux de chaleur total auquel l'échantillon est soumis est composé des flux radiatifs émis par le cône chauffant (fixé à 35 $kW.m^{-2}$ pour nos études), et par la flamme elle-même après ignition. La totalité des matériaux de l'étude n'a pas été caractérisée au cône calorimètre par manque de matière, notamment les matériaux biosourcés réalisés à partir de molécules de synthèse. Seuls les matériaux DGEBA-IPDA ignifugés sont caractérisés au cône calorimètre.

L'ensemble des paramètres mesurés ou calculés à partir des données brutes figure dans le tableau 3. Le paramètre d'ignition est le temps d'ignition ou TTI (*time to ignition*). Le pHRR (*peak of heat release rate*) correspond au débit calorifique maximal dégagé par la combustion du matériau. Le THR (*total heat release*) correspond à la chaleur totale dégagée. L'EHC (*effective heat of combustion*) est le dégagement de chaleur ramené à la quantité de produits volatiles au cours de la mesure, calculée entre le TTI et le temps d'extinction, et représente mathématiquement la chaleur totale dégagée divisée par la perte de masse dans le même temps.

| **Matériaux** | **TTI (s)** | **pHRR ($kW/m^2$)** | **THR ($MJ/m^2$)** | **EHC (MJ/kg)** | **Taux de résidu ($_w$%)** |
|---|---|---|---|---|---|
| Référence DGEBA-IPDA | 97 | **1212** | **97,1** | **24,4** | **3,5** |
| DGEBA-IPDA-P2EP1P-3%P | 47 | 392 | 35,0 | 20,1 | 53,7 |

**Tableau 3 : Données expérimentales des essais au cône calorimètre sur les matériaux DGEBA-IPDA et DGEBA-IPDA-P2EP1P-3%P**

Nous observons que le matériau ignifugé par le RFP P2EP1P présente un TTI de 47 secondes seulement, comparé à 97 secondes pour le matériau DGEBA-IPDA. Bien que le temps d'ignition soit un paramètre dépendant de plusieurs facteurs tels que l'émissivité, la conductivité thermique… Nous attribuons la réduction du TTI principalement à la plus faible stabilité thermique du matériau DGEBA-IPDA-P2EP1P-3%P, comme observé dans la partie I par ATG et par microcalorimétrie de combustion.

La figure 11 présente l'évolution du débit calorifique (Figure 11-A), de la chaleur dégagée (Figure 11-B) et de la masse de l'échantillon (Figure 11-C). Nous remarquons pour le matériau ignifugé un pHRR réduit de 67% et un THR réduit de 64 % par rapport à la référence. La réduction de ces paramètres est bien supérieure à celle observée par microcalorimétrie de combustion (pHRR : - 50% et THR : -26%). Cette différence s'explique par le changement d'échelle qui permet d'observer un effet ignifugeant physique supplémentaire lié à la formation du résidu intumescent (Figure 12) d'environ 12 cm de hauteur, qui agit comme une barrière aux flux gazeux et thermique et isole thermiquement le matériau en décomposition, entraînant ainsi la décomposition partielle de ce dernier. En effet, le taux de résidus est lui aussi largement augmenté par rapport au résultat de l'ATG (31,5 $_w$% de char à 700 °C) de la partie I de ce chapitre et atteint 53 $_w$%. La figure 12-A présente une photographie d'une coupe du résidu obtenu sur laquelle nous observons une structure de type « mousse » dont la distribution de la taille des pores est relativement homogène. La figure 12-B présente une photographie d'une coupe du sommet du résidu où nous observons la présence de deux phases distinctes. D'une part, une couche externe noire, rigide et cassante et d'autre part une phase interne de structure très différente. Cette couche interne présente une telle porosité que sa densité est voisine de celle de l'air, soit 1g/L. En effet, la masse d'un cube de phase interne du résidu de 6 cm de coté est de 216 mg. C'est la très faible densité de ce résidu de type « mousse » qui lui confère ses propriétés d'isolation thermique. Nous supposons que la quantité de gaz importante et les très faibles mouvements de convection dus à la fine porosité du résidu entraînent le fort caractère isolant thermique. En effet, la mousse carbonique est très utilisée en tant qu'isolant thermique[181]. Nous supposons que son caractère souple et légèrement élastique, à la manière d'une mousse, est également lié à la très faible densité du résidu mais plus particulièrement à la finesse des parois

inter-pores qui permet leur déformation, entrainant la déformation du résidu à plus grande échelle sans rupture. Des observations au microscope électronique à balayage nous ont permis de caractériser cette mousse. La figure 13 présente les observations MEB du résidu du matériau DGEBA-IPDA-P2EP1P-3%P après essais au cône calorimètre à différent grossissements (x50, x100 et x400). Nous pouvons y observer une mousse de structure très fine dont la distribution du diamètre des pores varie de 100 à 600 µm et celle de l'épaisseur des murs inter-pores varie de 2,5 à 4,5 µm. Cette finesse des parois de la mousse lui apporte un comportement élastique.

Nous avons tenté de mettre en évidence le comportement élastique de ce résidu par une caractérisation mécanique dynamique (DMA). Malheureusement, la trop faible sensibilité des appareils disponibles (DMA25 et DMA50) ne nous permet pas de mesurer la force exercée par le résidu lors d'un essai de compression dynamique. Nous supposons que la très faible densité du matériau explique que la force en réponse à la compression soit très faible et difficilement mesurable.

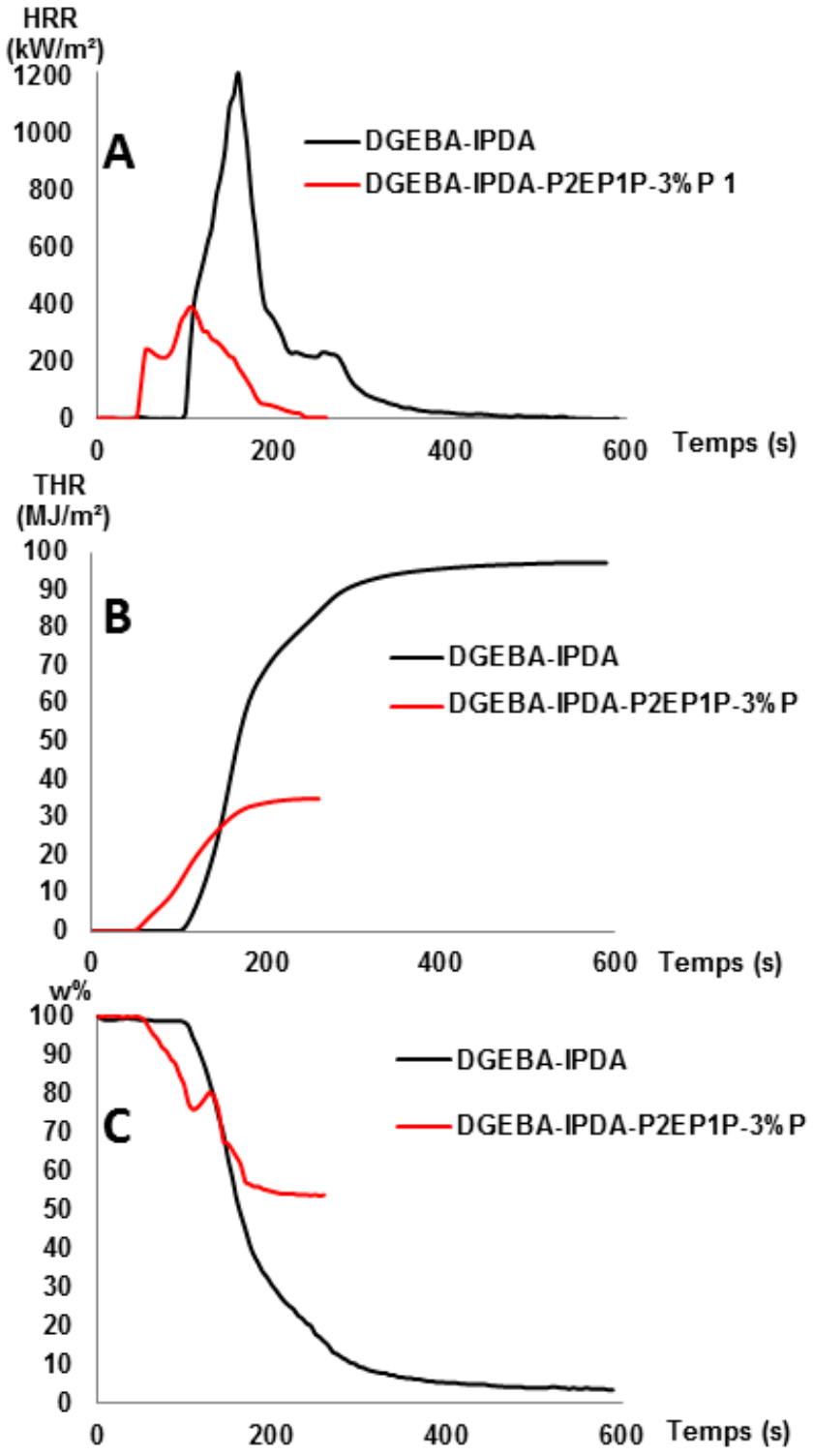



**Figure 11 : Suivi du débit calorifique (A), de la chaleur dégagée (B) et de la masse de l'échantillon (C) en fonction du temps au cône calorimètre ; irradiance = 35 kW/m²**

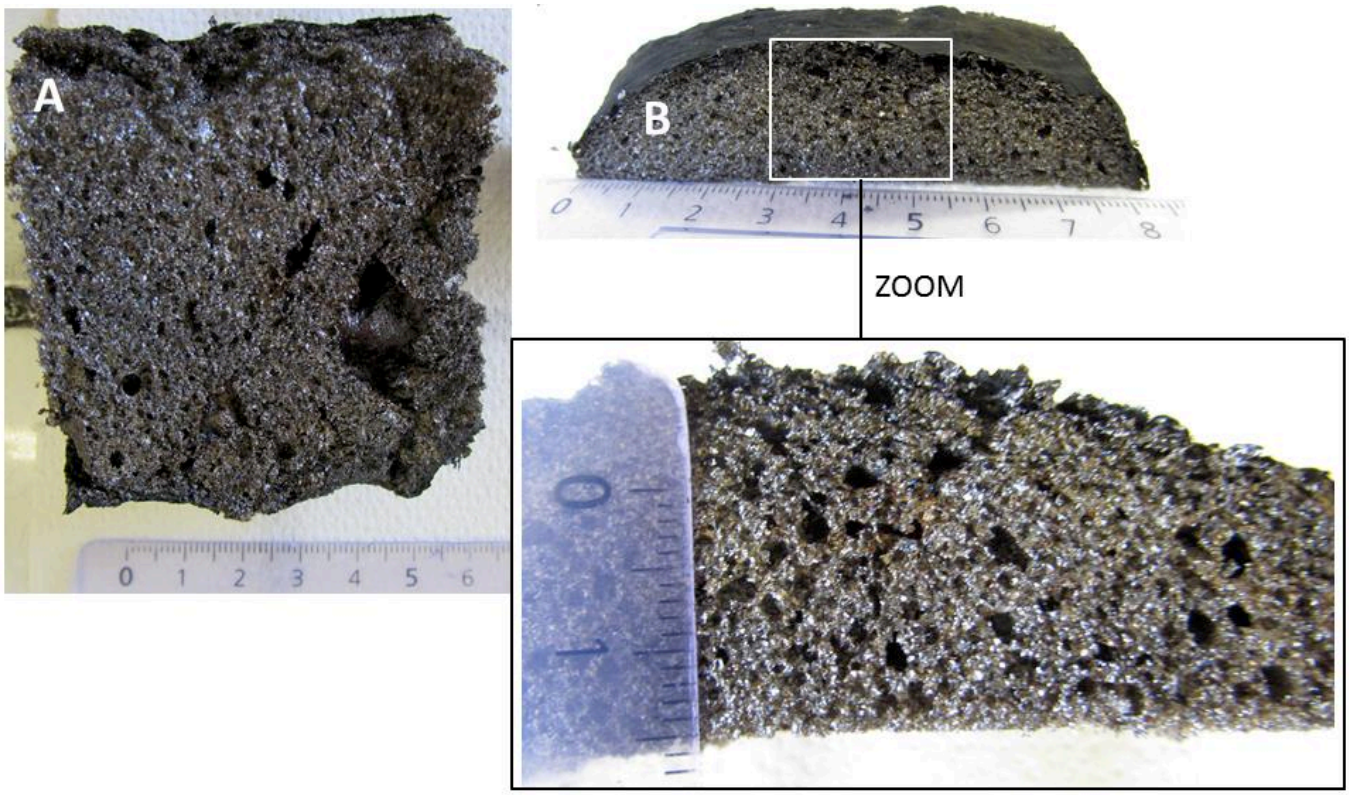



**Figure 12 : Photographies de coupes du résidu entier (A) ou au sommet du résidu du matériau DGEBA-IPDA-P2EP1P-3%P après essais au cône calorimètre.**

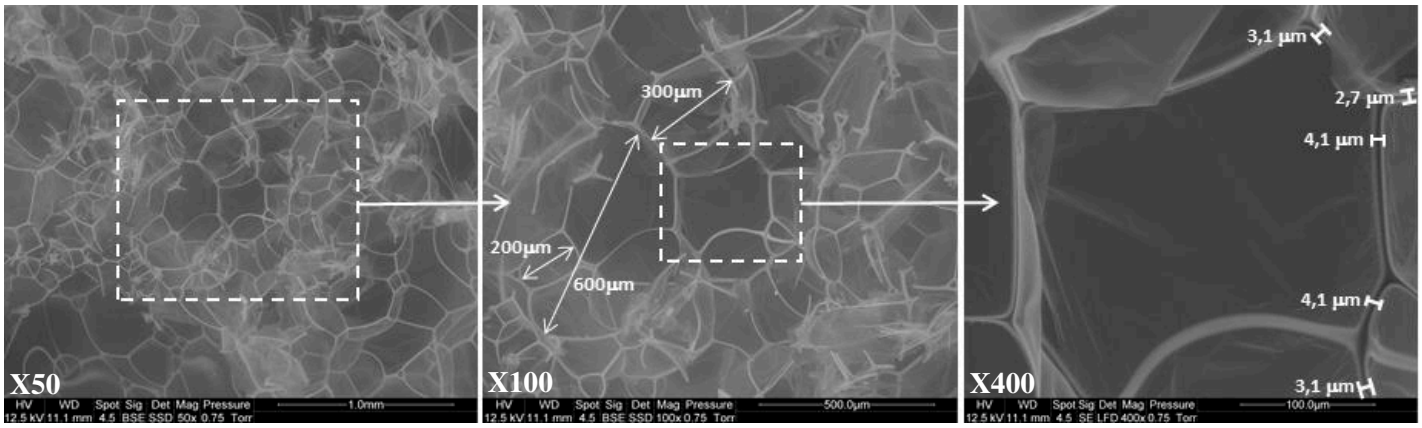



**Figure 13 : Observations MEB d'une coupe du résidu du matériau DGEBA-IPDA-P2EP1P-3%P après essais au cône calorimètre.**

**Conclusion**

La caractérisation du matériau DGEBA-IPDA-P2EP1P-3%P au cône calorimètre à permis de prouver que les fonctions éthyle phosphonate conduisent également à une intumescence importante sans la présence de soufre au sein de la structure du RFP. Nous attribuons donc cet effet intumescent à la présence des groupements ester éthyle phosphonique. Malgré une réduction importante du temps d'ignition, ce type de RFP nous parait parfaitement adapté à l'ignifugation des matrices époxy aromatiques. Des essais complémentaires sur les matrices partiellement ou totalement biosourcées présentées dans la partie I permettront de le vérifier. Nous soulignons une fois de plus l'originalité du résidu obtenu puisqu'il montre un fort caractère isolant thermique, assurant une dégradation partielle du matériau et un caractère élastique particulier.

**II.2. Caractérisation du comportement thermomécanique des matériaux ignifugés (DMA)**

Dans la partie I de ce chapitre, il a été montré que le RFP P2EP1P réduit significativement la température de transition vitreuse (Tg) des matériaux dans lesquels il est incorporé par diminution du taux de réticulation final.

Afin d'évaluer l'impact de cet effet qui accompagne l'ignifugation sur les propriétés mécaniques des matériaux, tous les matériaux formulés avec P2EP1P ont été caractérisés par analyse mécanique dynamique (DMA) (voir partie « Matériels et méthodes » en fin de manuscrit). Les analyses sont effectuées avec un déplacement dynamique de 75 µm, une fréquence de 1 Hz et sur une gamme de température allant de 0 à 200 °C. Les paramètres étudiés sont le module élastique E' (ou module de conservation) et la température de transition mécanique Tα, déterminée par la température à laquelle la valeur du module de perte E'' est maximale et qui représente la température à laquelle le système passe de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Les données sont enregistrées lors de la première montée en température. La largeur du pic de tan δ à mi-hauteur nommée Lα et exprimée en °C caractérise la largeur de la distribution des temps de relaxation et est donc représentative de l'homogénéité du réseau thermodurcissable. La température correspondante au maximum de E'' nous donne la Tα du système.

### II.2.1. Influence des monomères biosourcés constituant la matrice époxy sur les propriétés mécaniques des matériaux

Nous nous sommes dans un premier temps intéressés à l'influence de la structure des précurseurs époxy et des agents de réticulation à travers l'étude des propriétés mécaniques des quatre matrices non ignifugées. La figure 14 présente l'évolution du module de conservation E' et du module de perte E'' en fonction de la température pour les quatre matériaux non phosphorés. Nous constatons que le matériau P3EP-IPDA possède une Tα (Tableau 4) plus élevée que le matériau DGEBA-IPDA. En effet, la Tα du matériau P3EP-IPDA est de 177 °C, tandis que celle du matériau DGEBA-IDPA est d'environ 171 °C. Cette tendance est confirmée par les valeurs des Tg des matériaux présentées dans la partie I de ce chapitre. Les températures de transition supérieures du matériau P3EP-IPDA sont attribuées à un plus haut taux de réticulation qui est apporté par la plus haute fonctionnalité époxy du P3EP (2,6) par rapport à celle de la DGEBA (2). Nous remarquons que le matériau P3EP-IPDA possèdent un module de conservation E' de 2,7 GPa, bien supérieur à celui du matériau DGEBA-IPDA qui est de 1,7 GPa (Tableau 4). Cette raideur très importante du matériau P3EP-IPDA traduit sa très faible aptitude à la déformation. Elle est due à sa plus importante densité de réticulation apportée par la fonctionnalité époxy du P3EP supérieure à 2. L'utilisation d'un précurseur époxy de plus haute fonctionnalité conduit donc à des matériaux plus rigides et possédants une Tα plus élevée. La densité de réticulation plus élevée du matériau P3EP-IPDA est également traduite par une valeur du module élastique au plateau caoutchoutique plus élevée que celle des autres matrices.

Dans un second temps, l'influence de l'agent de réticulation utilisé a été étudiée à travers les matériaux P3EP-IPDA, P3EP-DA10 et P3EP-DIFFA. Lorsque P3EP réagit avec la DA10, la Tα est réduite à 122,0 °C. Ce résultat est dû à la structure aliphatique de la DA10 qui apporte plus de mobilité au réseau thermodurcissable que la structure cycloaliphatique de l'IPDA. Comme observé par la mesure des Tg dans la partie I, les matériaux P3EP-DA10 et P3EP-DIFFA présentent des températures de transition comparables. Ainsi, leur Tα sont équivalentes vers 122 °C. Ce résultat montre que la structure aromatique de la DIFFA ne suffit pas pour obtenir une température de transition équivalente à celle du matériau P3EP-IPDA. En effet, la rigidité apportée par l'aromaticité de la DIFFA est compensée par la présence de liens aliphatiques entre

les deux cycles furaniques et entre les cycles furaniques et les fonctions amine secondaire. Les matériaux P3EP-DA10 et P3EP-DIFFA, qui possèdent des Tα équivalentes, possèdent également des modules de conservation comparables autour de 2,4 GPa, bien inférieurs à celui du matériau P3EP-IPDA. Il apparait ainsi que la rigidité (E') et la température de transition (Tα) des matériaux évoluent de paire et sont favorisées par un haut taux de réticulation et une faible mobilité des segments entre les nœuds de réticulation. Il est important de remarquer que les matériaux P3EP-DA10 et P3EP-DIFFA, qui présentent des modules élastiques comparables et des températures de transitions mécaniques élevées sont totalement biosourcés.

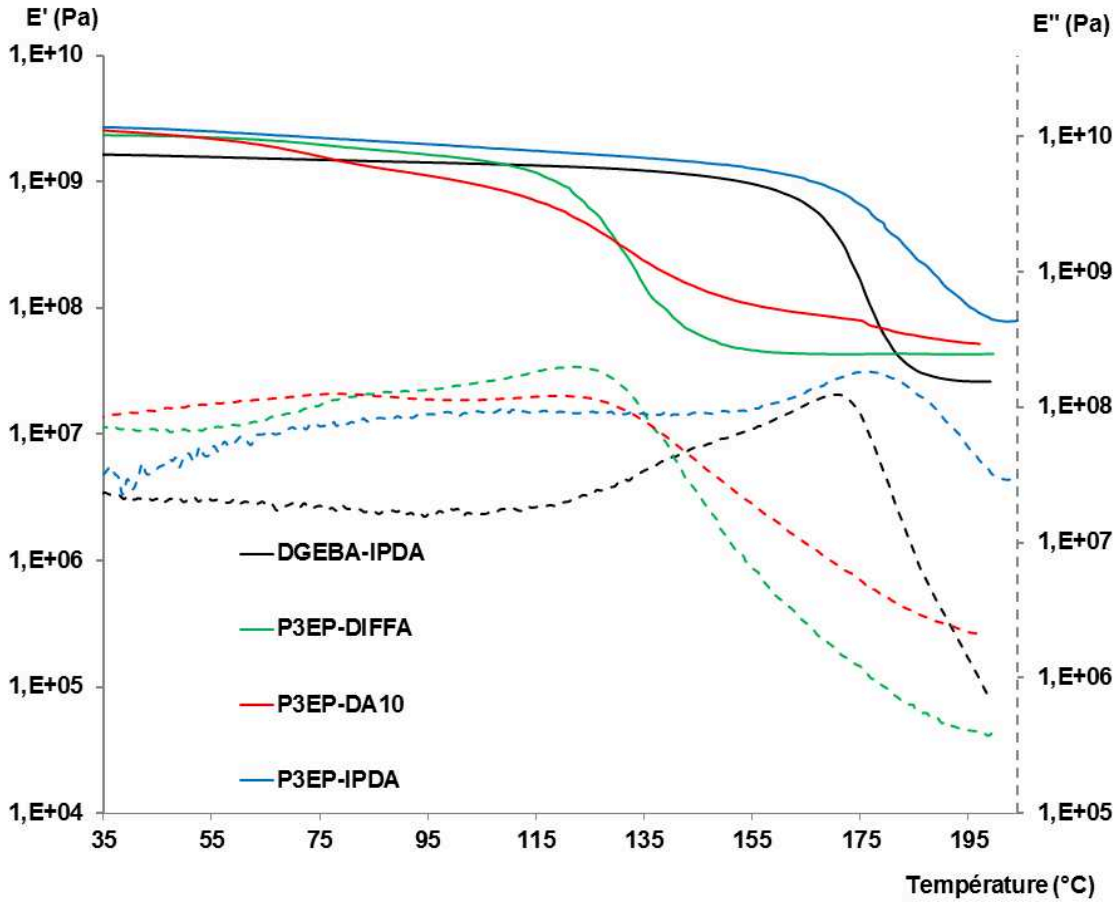



**Figure 14 : Analyses mécaniques dynamiques des matériaux référence DGEBA-IPDA, P3EP-IPDA, P3EP-DA10, P3EP-DIFFA. f=1Hz, tracés des modules élastiques (E') et de perte (E'')**

| Matériaux | Tα (°C) | $E'_{vitreux}$ à 35 °C (GPa) | $E'_{caoutchoutique}$ à 200 °C (MPa) | Lα (°C) |
|---|---|---|---|---|
| **DGEBA-IPDA** | 170,7 | 1,7 | 26 | 13 |
| **DGEBA-IPDA-P2EP1P-3%P** | 102,0 | 2,9 | 11 | 34 |
| **P3EP-IPDA** | 177,1 | 2,7 | 11,8 | 57 |
| **P3EP-IPDA-P2EP1P-3%P** | 115,2 | 2,7 | 9,0 | 56 |
| **P3EP-DA10** | 122,0 | 2,6 | 50 | 41 |
| **P3EP-DA10-P2EP1P-3%P** | 45,2 | 0,9 | 12 | 30 |
| **P3EP-DIFFA** | 122,3 | 2,3 | 43 | 22 |
| **P3EP-DIFFA-P2EP1P-3%P** | 80,0 | 2,9 | 20 | 36 |

**Tableau 4 : Données expérimentales des analyses dynamiques mécaniques réalisées sur tous les matériaux de l'étude**

### II.2.2. Influence du RFP biosourcé P2EP1P sur les propriétés mécaniques des matériaux

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'influence de l'incorporation du RFP réactif biosourcé P2EP1P sur les propriétés mécaniques des différents réseaux présentés précédemment. Concernant les températures de transition mécanique (Tableau 4), nous remarquons que ces dernières sont abaissées par l'incorporation du RFP P2EP1P. En effet, les matériaux phosphorés présentent systématiquement une Tα inférieure au système non ignifugé correspondant (Tableau 4). En effet, quelle que soit la matrice utilisée, l'incorporation d'un co-

monomère de fonctionnalité inférieure à deux réduit nécessairement le taux de réticulation du réseau thermodurcissable. Les matériaux ignifugés présentent de plus faibles valeurs de E' dans le plateau caoutchoutique (Tableau 4) que la matrice vierge correspondante, ce qui est représentatif de la plus faible densité de réticulation des matériaux ignifugés. Par exemple, dans la matrice DGEBA-IPDA, l'incorporation de 3 $_w$% de phosphore réduit la Tα de 171 °C à 102 °C et le module élastique dans le plateau caoutchoutique de 26 à 11 MPa. Nous remarquons que le matériau DGEBA-IPDA-P2EP1P-3%P présente une Tα de 102 °C, supérieure à celle obtenues avec le RFP réactif P2EP1SP présenté dans le chapitre précédent, qui est de 79°C. Cette différence de température de transition se vérifie également avec les Tg des matériaux. Nous attribuons cet effet au plus faible taux d'incorporation du RFP P2EP1P dû à son plus important taux de phosphore intrinsèque ($_w$%$P_{P2EP1P}$= 8,0% ; $_w$%$P_{P2EP1SP}$= 6,1%). Ainsi, malgré sa plus faible fonctionnalité époxy, à taux de phosphore égal, le RFP P2EP1P impacte moins le taux de réticulation final du matériau ignifugé que le RFP P2EP1**S**P. Nous admettons que la plus faible taille de la chaîne aliphatique entre le cycle aromatique et le groupement phosphonate du P2EP1P contribue certainement à réduire l'effet plastifiant et ainsi conduire à des températures de transition plus élevées.

Concernant les valeurs des modules élastiques E', nous remarquons que l'incorporation du RFP P2EP1P conduit à différents effets selon la matrice ignifugée. Dans la matrice DGEBA-IPDA, le module augmente de 1,7 à 2,9 GPa avec l'incorporation de 3 $_w$% de phosphore, ce qui correspond à une rigidité plus élevée. L'effet inverse est observé dans la matrice P3EP-IPDA où le module E' est maintenu à 2,7 GPa avec l'incorporation de 3 $_w$% de phosphore. L'incorporation de P2EP1P conduit à une plus importante réduction de la densité de réticulation dans la matrice P3EP-IPDA que dans la matrice DGEBA-IPDA (Tableau 1). Nous supposons que dans le cas de la matrice DGEBA-IPDA, la perte de densité de réticulation est compensée par le plus haut taux d'aromatique, alors que, dans le cas de la matrice P3EP-IPDA, la perte de densité de réticulation est bien plus importante et ne s'accompagne pas d'un taux d'aromatique accru, il en résulte une forte réduction du module de conservation.

En ce qui concerne les matrices biosourcées, l'ignifugation des matrices P3EP-DA10 et P3EP-DIFFA (Figure 16) s'accompagne de réductions de la densité de réticulation équivalentes

(Tableau 2). La structure de l'agent de réticulation utilisé semble influencer les propriétés mécaniques des matériaux. En effet, nous observons que même si les matériaux biosourcés P3EP-DA10 et P3EP-DIFFA présentent des modules élastiques E' comparables autour de 2,4 GPa à 35 °C, une fois ignifugés, leurs modules élastiques E' sont réduits de façon différente. Le matériau réticulé par la DIFFA aromatique conserve un module élastique E' comparable à la matrice correspondante, tandis que celui réticulé par la DA10 voit son module E' diminué de moitié. Nous supposons que la structure aromatique de la DIFFA permet de compenser la perte de rigidité due au taux de réticulation réduit.

La figure 17 présente le tracé de tan δ pour tous les matériaux de l'étude et nous remarquons que les pics de tan δ des matériaux ignifugés sont plus évasés que ceux des matrices vierges correspondantes. Cela se traduit par des valeurs de Lα plus élevées, sauf dans le cas des matériaux préparés avec P3EP et DA10 où, la Lα est réduite. Cependant nous constatons que cela est dû à la présence d'un épaulement centré à 115 °C que ne dépasse pas la valeur de tan $\delta_{max}$ /2 et qui traduit bien la présence de différentes interactions dans le réseau. Ainsi, il apparait que les matériaux ignifugés présentent des valeurs de Lα supérieures à celles des matrices correspondantes (Tableau 4), ce qui est représentatif d'une diminution de l'homogénéité du réseau. Cela s'explique par la présence de deux précurseurs époxy différents qui formeront des mailles différentes dans le réseau thermodurcissable. Par exemple la Lα de la matrice DGEBA-IDPA est de 13 °C tandis que celle du matériau DGEBA-IPDA-P2EP1P-3%P est de 34°C.

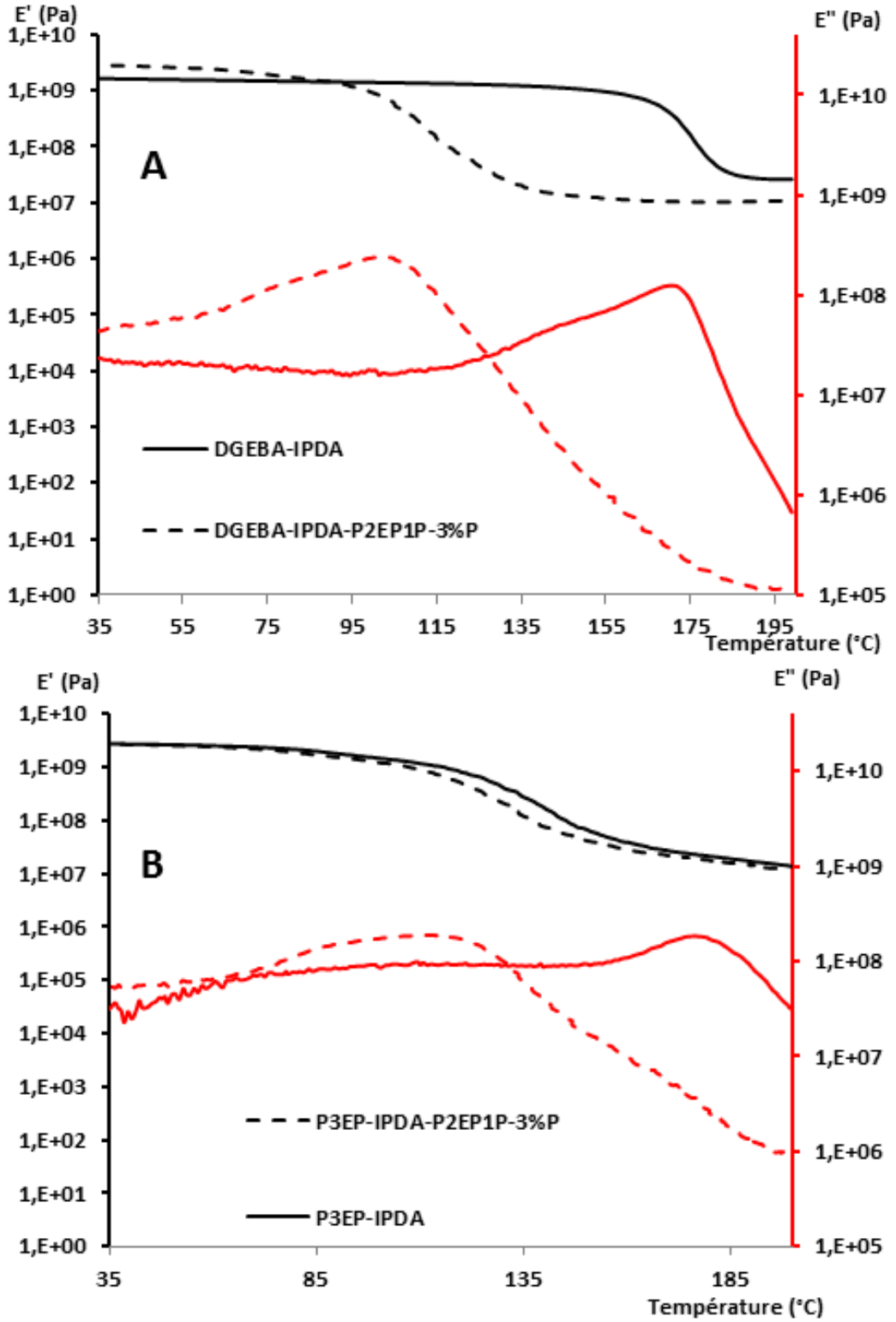



**Figure 15 : Analyses mécaniques dynamiques des matériaux DGEBA-IPDA et DGEBA-IPDA-P2EP1P-3%P (A), P3EP-IPDA et P3EP-IPDA-P2EP1P-3%P (B). f=1Hz, tracés des modules élastiques (E') et de perte (E'')**

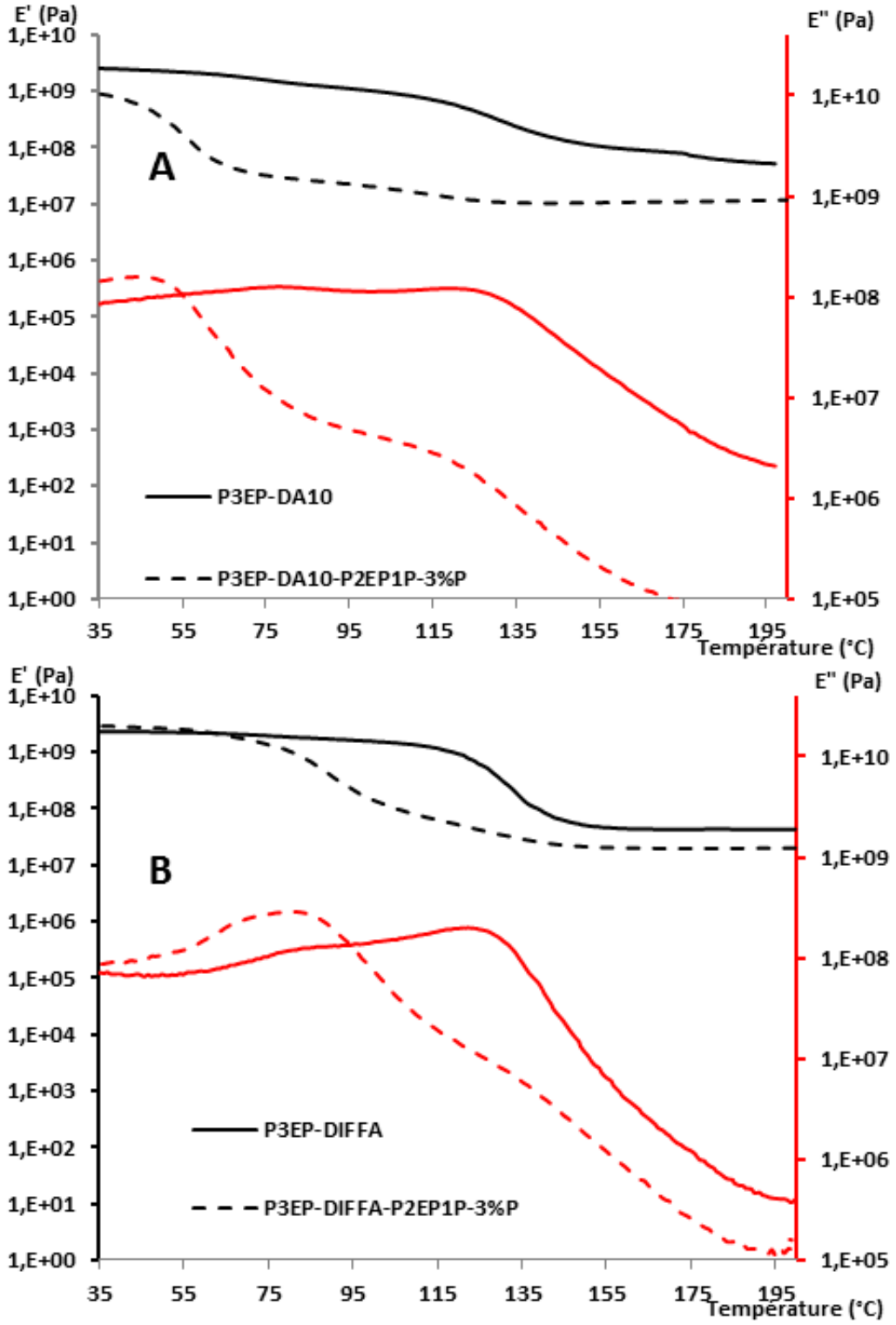



**Figure 16 : Analyses mécaniques dynamiques des matériaux P3EP-DA10 et P3EP-DA10-P2EP1P-3%P (A), P3EP-DIFFA et P3EP-DIFFA-P2EP1P-3%P (B). f=1Hz, tracés des modules élastiques (E') et de perte (E'')**

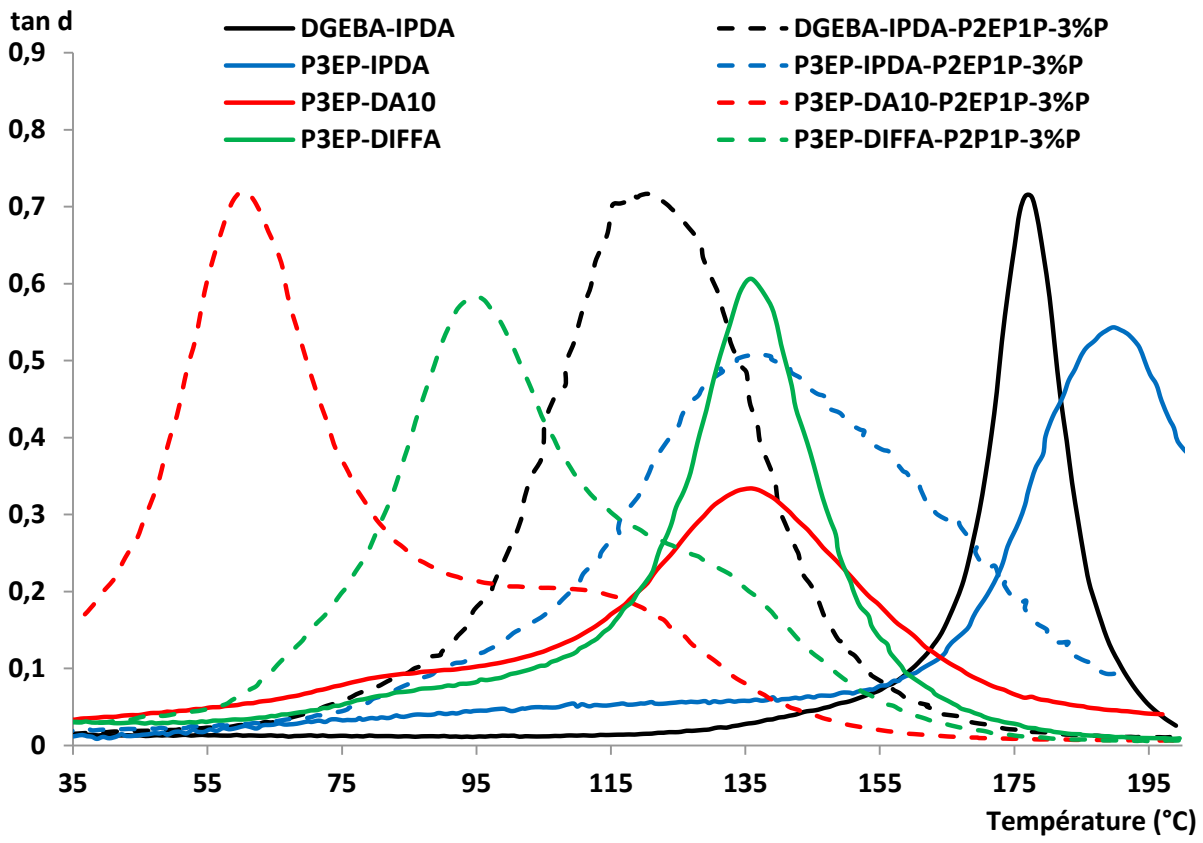



**Figure 17 : Analyses mécaniques dynamiques de tous les matériaux de l'étude f=1Hz, tracé de tan δ**

## Conclusion

Cette étude nous a permis d'observer l'influence de l'incorporation du RFP réactif biosourcé P2EP1P sur les propriétés mécaniques de différents matériaux époxy d'origine fossile et/ou biosourcée. Il en ressort une diminution des propriétés mécaniques associée à l'incorporation de P2EP1P traduite par des températures de transitions mécaniques inférieures à celles des matrices époxy correspondantes. L'incorporation d'un co-précurseur époxy de fonctionnalité inférieure à deux implique la formation d'un réseau thermodurcissable dont l'homogénéité est réduite par la formation de différentes mailles. La faible fonctionnalité du RFP a également pour effet de réduire la densité de réticulation des matériaux traduite par des modules élastiques E' au plateau caoutchoutique des matériaux ignifugés plus faibles que ceux des matrices époxy correspondantes. L'utilisation d'un co-précurseur époxy de fonctionnalité

supérieure à deux (le phloroglucinol triépoxy) permet de compenser en partie ces effets non désirés. La structure de l'agent de réticulation aminé semble influer sur les propriétés mécaniques des matériaux dans une moindre mesure. En effet, le taux d'agent de réticulation est systématiquement plus faible (de 20 à 30 %) que celui de précurseur époxy (de 70 à 80 %). Cependant, la structure aromatique de l'agent de réticulation permet tout de même de compenser la perte de rigidité due au taux de réticulation réduit qui accompagne l'ignifugation. Il est important de remarquer que le matériau P3EP-DIFFA qui est totalement biosourcé possède des propriétés mécaniques comparables à celles d'une résine époxy haute performance telle que les prépolymères de DGEBA couramment usités.

**Conclusion générale**

Dans ce chapitre, nous avons exploré l'ignifugation de résines époxy à travers une approche réactive selon deux axes. D'une part, l'incorporation du RFP réactif biosourcé P2EP1P dans un système existant permet d'améliorer le comportement thermique comme le comportement au feu avec des taux de char accrus associés à un effet intumescent qui permet une dégradation partielle du matériau par effet barrière du résidu isolant formé. Ces propriétés ignifugeantes s'accompagnent d'une inévitable diminution des températures de transitions vitreuse et mécanique par diminution de la densité de réticulation du matériau ignifugé. Cependant, nous remarquons qu'en comparaison avec le RFP P2EP1SP présenté dans le chapitre précédent, le RFP P2EP1P permet, à taux de phosphore équivalent, de réduire l'impact négatif observé sur les propriétés physiques des matériaux ignifugés. En effet, le matériau DGEBA-IPDA-P2EP1**S**P-3%P présente des températures de transition inférieures à celles du matériau DGEBA-IPDA-P2EP1P-3%P. La structure du P2EP1P est donc plus adaptée pour l'ignifugation de résines époxy aromatiques telles que la DGEBA. La stratégie développée pour la synthèse du P2EP1P, consistant à privilégier un taux de phosphore important, au détriment de la fonctionnalité époxy, tout en réduisant la longueur de la chaîne aliphatique phosphorée semble donc être adaptée.

D'autre part, nous avons montré un autre aspect de l'approche réactive à travers la conception de nouveaux polymères époxy thermodurcissables avec des précurseurs époxy (P3EP) et agents de réticulation (DA10 et DIFFA) issus d'agro ressources. En effet, ces matériaux possèdent, sans phosphore, un comportement thermique intrinsèque très intéressant puisqu'ils conduisent à des taux de char importants en dégageant peu de chaleur. Ils présentent également un comportement mécanique correspondant à des résines époxy de hautes performances. L'incorporation du RFP P2EP1P dans ces matrices époxy biosourcées n'a d'ailleurs que peu d'effet sur le comportement thermique de ces matériaux.

L'amélioration du comportement au feu d'une résine époxy peut donc se faire en amont de la conception de cette dernière à travers un choix des structures des monomères adapté ou bien en aval avec l'incorporation réactive d'un RFP adapté dans un système déjà existant.

La perspective de cette étude est d'évaluer le comportement au feu des résines totalement biosourcées par des essais au cône calorimètre. L'étude de la composition du char isolant pourrait permettre d'expliquer son efficacité de protection. Concernant la synthèse, la perspective de cette étude est maintenant de développer la synthèse d'un RFP biosourcé réactif de plus haute fonctionnalité époxy et possédant un taux de phosphore important afin de s'affranchir de l'impact néfaste de l'ignifugation sur les propriétés physiques des matériaux ignifugés.

# Conclusions et perspectives

# Conclusion générale

Avec l'apparition de nouvelles réglementations de type REACH, la substitution des nombreux RF halogénés présentant un risque environnemental et/ou sanitaire est devenue un sujet d'intérêt et la recherche s'est orientée vers le développement d'alternatives viables à ces composés. Pour l'ignifugation des résines époxy, les composés phosphorés se sont imposés pour leur faible toxicité et leurs excellentes propriétés ignifugeantes adaptées à la structure des thermodurcissables époxy riches en groupements hydroxy. L'essor des polymères époxy issus d'agro-ressources s'est également accompagné d'une volonté de s'affranchir de la dépendance aux ressources fossiles pour la production des différents additifs entrant dans la formulation de ces polymères biosourcés. C'est bien sûr le cas des retardateurs de flamme, formulés en quantité importante afin de permettre aux résines époxy de répondre aux normes incendies et de nous accompagner au quotidien dans nos habitations et tous nos moyens de transport.

L'objectif principal de ces travaux était d'incorporer une part de carbone renouvelable dans un réseau thermodurcissable époxy tout en valorisant des composés issus de la biomasse, aujourd'hui considérés comme des déchets. La première étape consistait donc en un choix de bio ressource adaptée. Parmi les différents paramètres clés de l'ignifugation des résines époxy, l'aromaticité permettant de favoriser le charbonnement durant la décomposition thermique a orienté notre choix de matières premières vers les ressources phénoliques. Les biopolymères tels que les lignines ou les différents tanins qui représentent plus de 30 % de la matière organique de la biomasse présentent la structure phénolique recherchée et sont actuellement des déchets. Cependant, pour faciliter les post-fonctionnalisations et dans une préoccupation de compatibilité/solubilité avec la matrice à ignifuger, la structure polymérique de ces biopolymères et leur variabilité en fonction de la ressource végétale utilisée ne nous ont pas semblé un choix adéquat de matière première. Toutefois, la dépolymérisation de ces biopolymères conduit à des synthons phénoliques tels que l'acide gallique, le phloroglucinol ou encore la vanilline, de structures bien définies et plus adaptées pour la synthèse d'additifs. Notre choix s'est donc porté sur deux d'entre eux, le phloroglucinol et l'acide gallique. La structure symétrique du phloroglucinol, qui attribue des réactivités équivalentes à tous ses groupements hydroxy est apparue comme un avantage pour sa fonctionnalisation par différents groupements et nous avons donc basé la totalité de notre étude sur ce composé.

Ces travaux avaient également pour objectif de mettre en évidence l'intérêt du greffage covalent du RFP à la matrice qu'il ignifuge. Pour cela, il était nécessaire de comparer les approches additive et réactive avec des structures adéquates.

Pour répondre à ces objectifs, la stratégie de synthèse adoptée a consisté en la fonctionnalisation des groupements hydroxy du phloroglucinol. Cependant, différents verrous ont dû être levés pour permettre la synthèse des structures désirées. Le premier était de trouver un type de synthèse permettant de greffer des fonctions phosphorées à haut degré d'oxydation tels que les fonctions phosphate ou phosphonate dans des conditions relativement douces (température modérée, catalyseur et solvant non toxiques). C'est donc vers l'éthérification de Williamson par différents chlorophosphates que nous nous sommes tournés afin de réaliser la synthèse de la série de RFP phosphate biosourcés additifs P3PO(R). Cependant, cette voie n'a pas permis de synthétiser toutes les structures souhaitées. En effet, le greffage de fonctions phosphonate n'a pas pu être réalisé à cause de la compétition entre les réactions d'élimination et de substitution observée lors de l'utilisation de chlorophosphonate. La fonctionnalisation partielle du phloroglucinol, première étape de la synthèse d'un RFP réactif possédant deux types de fonctions, n'a pas non plus pu être réalisée à cause de la non-sélectivité de la phosphorylation du phloroglucinol. Ainsi, la synthèse de RFP biosourcé additif porteurs de fonctions phosphonate ou celle d'un RFP réactif ont constitué un autre verrou dans le cadre de ce travail. Ce verrou a pu être levé par une nouvelle stratégie de fonctionnalisation du phloroglucinol en deux étapes. En effet, une glycidylation totale suivi d'une fonctionnalisation partielle ou totale des fonctions époxy par une addition nucléophile d'un thiol phosphoné (SP) a permis de synthétiser les structures additive (P3SP) et réactive (P2EP1SP). Ces deux structures ont donc été utilisées pour la comparaison des deux approches. Cependant, cette seconde stratégie de synthèse présente l'inconvénient d'utiliser un thiol phosphoné non commercial qui doit préalablement être synthétisé. En outre, ce type de fonctionnalisation en deux étapes allonge la chaîne phosphonée aliphatique à 6 carbones, apportant ainsi un effet plastifiant non désiré. Toujours dans une stratégie de fonctionnalisation en deux étapes, le dernier verrou concernant la synthèse fut donc de trouver un précurseur phosphoré permettant la modification des fonctions époxy du phloroglucinol triépoxy sans ajout de carbone aliphatique pour limiter l'effet plastifiant. Nous nous sommes donc orientés vers le greffage d'une phosphite en conditions douces qui permet la

création d'un lien direct entre le carbone secondaire du cycle oxirane et l'atome de phosphore, limitant ainsi la taille de la chaîne phosphonée. Ainsi, nous avons pu synthétiser un nouveau RFP biosourcé réactif, le P2EP1P, dont la taille de la chaîne aliphatique entre le cycle aromatique et l'atome de phosphore est limitée à trois carbones.

Les propriétés ignifugeantes des différents systèmes ainsi synthétisés ont donc été caractérisées à l'échelle microscopique pour démontrer l'action chimique du phosphore en phase condensée conduisant à des taux de char plus importants. Toutefois, pour mettre en avant les réelles performances des RFP synthétisés, nous nous sommes orientés vers des essais à plus grande échelle qui ont permis d'observer également l'action physique du résidu formé (effet barrière).

L'étude des propriétés ignifugeantes des additifs P3POR a permis de valider le potentiel de ce type de composés phosphorés biosourcés. En effet, le comportement thermique ainsi que le comportement au feu d'une résine époxy de référence DGEBA-IPDA est significativement amélioré. En effet, il résulte de l'incorporation physique des RFP P3POR un taux de char largement augmenté et une inflammabilité réduite à l'échelle microscopique (3-10 mg). Un passage à l'échelle macroscopique (30 g) a montré que ces effets s'accompagnent d'une forte intumescence conduisant à des résidus expansés possédant un comportement isolant thermique qui entraine une décomposition partielle du matériau ignifugé et des taux de résidus extrêmement importants (70 $_{w}$%). Les propriétés mécaniques à température ambiante de matériaux ignifugés sont comparables à celles du matériau référence. Cependant, la détermination des températures de transitions vitreuse et mécanique des matériaux ignifugés a montré que ces RFP P3POR agissent également comme plastifiant du réseau, réduisant ainsi la plage de température d'utilisation du matériau. Dans le cas du RFP P3POMe, des soucis de compatibilité conduisant à une ségrégation de phase qui impacte les propriétés optiques (opacité) des matériaux ont aussi été mis en avant. Mais l'approche additive étudiée présenterait également l'inconvénient majeur de la migration de l'additif RFP au sein des mailles du réseau, conduisant à une ignifugation temporaire.

Il a déjà été montré que l'approche réactive permet de favoriser la compatibilité RFP/matrice et il est communément admis qu'elle annule également toute migration du RFP dans le réseau puisque celui-ci y est intégré par des liens covalents. Dans une optique de durabilité des propriétés des matériaux, nous avons donc évalué l'apport de l'approche réactive sur le

comportement thermique des matériaux ignifugés par comparaison des matériaux ignifugés par P3SP et P2EP1SP. Nous avons montré que la présence d'un lien covalent entre la matrice et le RFP en améliore son action en phase condensée, conduisant, à un taux de char plus important et à un effet intumescent plus prononcé. Les approches additive et réactive, telles qu'elles ont été développées, conduisent à des propriétés mécaniques et des températures de transitions réduites comparables par simple effet plastifiant (approche additive) ou par diminution du taux de réticulation et plastification (approche réactive).

Pour s'assurer que l'effet plastifiant du RFP réactif P2EP1SP est bien dû à la longueur de sa chaîne phosphorée aliphatique (6 carbones), et à son faible taux de phosphore, nous l'avons comparé au RFP P2EP1P. Ce dernier conduit à des comportements thermiques (taux de char accrus) et au feu (intumescence) comparables avec, cependant, des températures de transitions supérieures assurant ainsi les propriétés mécaniques des matériaux sur une plus large plage de température. L'approche réactive consistant en l'incorporation d'un co-précurseur époxy phosphoré en quantité importante, il en résulte des matériaux époxy dont une grande partie est biosourcée, jusqu'à 50 $_{w}$%. Pour aller jusqu'au bout de la démarche d'élaboration de thermodurcissables biosourcés ignifugés, il nous a donc paru intéressant d'incorporer le RFP réactif P2EP1P dans des matrices biosourcées afin de réaliser des matériaux ignifugés 100 % biosourcés. Nous avons donc sélectionné un précurseur époxy de fonctionnalité supérieure à deux et deux diamines, l'une aliphatique (DA10) et l'autre aromatique (DIFFA). L'influence des différents monomères biosourcés incorporés a donc pu être mise en évidence. Il en ressort une forte influence de la fonctionnalité du précurseur époxy sur les propriétés mécaniques des matériaux et une moindre influence de l'agent de réticulation permettant tout de même de compenser certains effets négatifs liés à l'ignifugation réactive tel que la perte de rigidité.

Cette dernière partie a mis en avant les excellentes propriétés thermiques et mécaniques des réseaux totalement biosourcés, ignifugés ou non. Ces derniers résultats ouvrent la porte vers une nouvelle conception de l'ignifugation par l'approche réactive.

# Perspectives

Différentes perspectives peuvent être envisagées à ce projet. D'une part, concernant les systèmes ignifugés déjà réalisés, il nous parait pertinent d'aller plus loin dans la caractérisation du comportement au feu des matériaux 100 % biosourcés tels que les séries P3EP-DA10 et P3EP-DIFFA ignifugées par le RFP P2EP1P. En effet, ces matériaux ont montré les comportements thermiques les plus intéressants à l'échelle microscopique avec des taux de char supérieurs par ATG et des chaleurs dégagées moindres par microcalorimétrie de combustion. Cela nécessite dans un premier temps d'extrapoler la synthèse des différents monomères à plus grande échelle.

D'autres essais métiers pourraient également être réalisés sur les matériaux présentant un fort effet intumescent tels que les matériaux formulés avec les RFP P3P(OEt) et P2EP1P pour évaluer la cohésion des résidus intumescents dans des conditions plus proches de celles d'un incendie avec la présence d'un souffle de flamme (Essai type burnthrought ou jet fire (ISO 22899)) qui pourrait nuire à l'intégrité du résidu expansé isolant très peu dense et ainsi dégrader ses propriétés barrières. A contrario, il est possible que le caractère souple des résidus leur permette de se déformer sous l'effet du souffle de la flamme sans se rompre et aide à préserver le caractère isolant thermique. Des caractérisations de l'indice limite d'oxygène et du classement au test UL94 permettraient de comparer les propriétés des RFP synthétisés dans ces travaux aux systèmes existants afin d'identifier les possibles domaines d'application de ces composés pour envisager une éventuelle industrialisation. Des essais de vieillissement des matériaux ignifugés par les deux approches permettraient de démontrer que l'approche réactive entraine ou non la durabilité des propriétés des matériaux ignifugés.

D'autre part, nos travaux nous ont permis de mettre en évidence un impact négatif des RFP réactifs sur les températures de transitions vitreuse et mécanique dû à leur faible fonctionnalité époxy, il semble donc prometteur de réaliser des systèmes possédant des fonctionnalités époxy supérieures à deux tout en préservant un taux de phosphore significatif. Un nouveau verrou s'offre donc à nous pour trouver une bioressource possédant une fonctionnalité hydroxy plus importante. Pour lever ce verrou, nous pouvons envisager différentes possibilités. Premièrement, la déclinaison des synthèses développées sur des bioressources phénoliques possédant des fonctionnalités en groupement hydroxy supérieures à trois tels que des synthons

oligomériques issus de la dépolymérisation de la lignine et de moindre coût ou d'autres composés tels que la catéchine. Cependant, la présence de fonctions ester sensibles à l'hydrolyse et peu stable en température au sein de la structure des oligo-lignines ne nous paraissent pas adapté pour la synthèse de RFP. La catéchine présente elle aussi un inconvénient dans sa structure, il s'agit de la position des groupements hydroxy en ortho les uns des autres, ce qui ne permet pas une fonctionnalisation totale et réduit donc la fonctionnalité effective.

Nous avons donc envisagé différentes synthèses permettant de former ce type de structure par dimérisation de phénols moléculaires. En effet, la synthèse d'un dimère de phloroglucinol par éthérification de Williamson par un dichlorophosphate permettrait d'augmenter la fonctionnalité hydroxy à quatre groupements qui seront uniquement glycidylés puisque l'incorporation du phosphore dans la structure se ferait lors de l'étape de dimérisation. Les premiers essais synthétisés ont démontré la nécessité d'utiliser un excès de phloroglucinol pour éviter la réticulation et obtenir le composé désiré. La dimérisation de l'acide gallique par trans-amidification des fonctions ester du méthyl gallate par une diamine a également été étudiée pour conduire à un dimère de fonctionnalité hydroxy égale à six mais partiellement fonctionnalisable seulement et porteur de fonctions amide plus stable que les fonctions ester. Cependant la présence de fonctions amide entraîne des liaisons hydrogène qui rigidifient le produit de synthèse et le rendent difficilement soluble et donc peu propice aux post fonctionnalisations. Un choix judicieux de diamine aliphatique telle que la DA10 pourrait permettre de poursuivre dans cette voie.

Pour élargir le champ des possibilités, il est également possible d'extrapoler les RFP réactifs synthétisés pour l'ignifugation de polyuréthanes sans isocyanate (NIPU). En effet, des essais de carbonatation sur le P2EP1P ont montré une conversion totale des fonctions époxy en cyclocarbonate sans impacter les fonctions phosphonate. Cependant, étant donné que les cyclocarbonates sont peu réactifs avec les amines secondaire, la fonctionnalité du RFP réactif est plus importante encore que pour un système époxy-amine. Ce type d'extrapolation serait plus adapté pour un composé RFP de fonctionnalité époxy supérieure ou égale à deux.

De façon générale, il ressort de ces travaux que l'ignifugation par des RFP réactifs tend à développer de nouvelles résines époxy phosphorées qui seront utilisées comme unique précurseur

époxy d'un système époxy-amine. Cette nouvelle conception de l'approche réactive implique donc un choix de structures des matières premières adapté aux propriétés finales souhaitées. Il a été montré que des structures naturellement présentes ont la capacité de conduire à des matériaux thermodurcissables époxy présentant des propriétés équivalentes aux résines usuelles d'origine fossile.

# Matériels et méthodes

## Caractérisations des propriétés thermiques et de l'inflammabilité

### L'analyse thermogravimétrique (ATG)

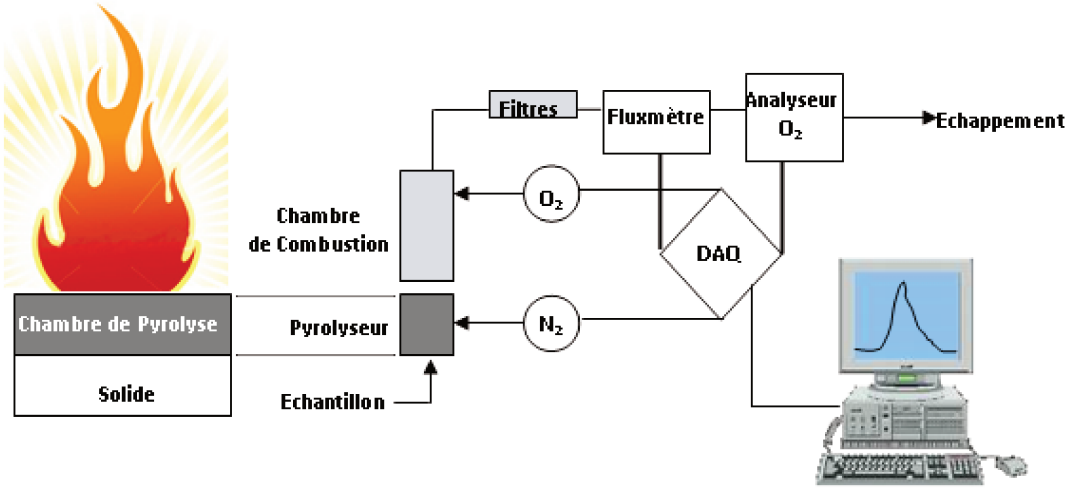
La thermogravimétrie est une technique d'analyse thermique permettant de visualiser les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps selon un programme de température et une atmosphère contrôlés. Ainsi, cette technique caractérise la décomposition et la stabilité thermique et peut déterminer les cinétiques des processus physico-chimiques de l'échantillon. Les composants principaux sont le four et la microbalance. Un four standard monte jusqu'à 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 platine. Le choix de l'atmosphère de travail (Azote ou air synthétique, classiquement) permettent d'évaluer les différences de dégradation de l'échantillon, notamment avec ou sans oxydation thermique. Cette technique permet d'évaluer l'action d'un RF en phase condensée par charbonnement qui augmente le taux de résidus stable à haute température. Cette technique permet aussi d'obtenir des informations sur les étapes de dégradation.

### Le Microcalorimètre de combustion (PCFC)

L'expérience se déroule sous gaz inerte avec une séparation des processus en phase gazeuse et en phase solide lors de la combustion comme une simulation d'un incendie. La pyrolyse se déroule généralement sous gaz inerte selon une rampe en température linéaire (quelques kelvins par seconde) et les produits de dégradation sont envoyés dans un four en présence d'oxygène (mélange $N_2/O_2$ 80/20) où a lieu la combustion. Il n'y a pas de flamme pour forcer la combustion, la température du four étant suffisante (900°C) pour garantir une oxydation complète. Le débit calorifique ou *Heat Release Rate* en anglais (HRR) est calculé à partir du débit et de la concentration en oxygène, donnée d'après la relation de Huggett, l'oxydation d'un gramme de molécules de $O_2$ libère 13,1 kJ de chaleur durant la combustion. La quantité maximum de débit calorifique par unité de masse et par degré qui est le débit calorifique maximum divisé par la

vitesse de chauffe est une propriété intrinsèque du matériau, appelée HRC (*Heat Release Capacity*). Elle apparaît être une bonne prédiction de son inflammabilité.

Le schéma de fonctionnement d'un microcalorimètre est décrit par Lyon et Walters et représenté schématiquement ci-dessous.

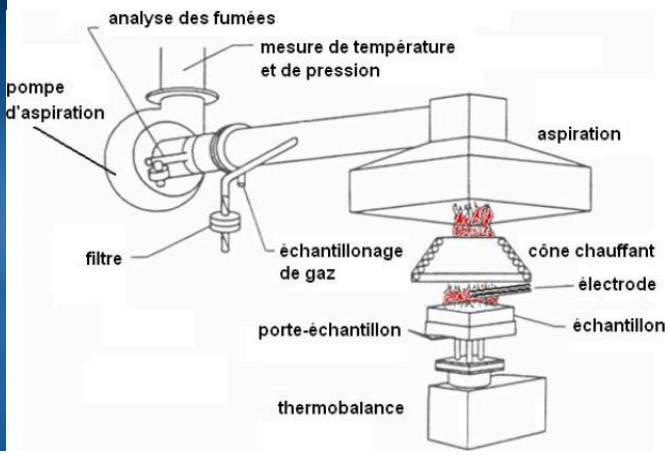



Le résultat est obtenu sous forme d'une courbe représentant la température en abscisses et le débit calorifique en ordonnés. On peut déterminer l'aire sous la courbe qui représente la chaleur totale dégagée ou *Total Heat Release* en $J.g^{-1}$ (THR), le pic de flux calorifique ou *Peak of Heat Release Rate* en $W.g^{-1}$ (pHRR), la température au pic en degrés Celsius, le taux de charbonnement en % (Masse résiduelle/Masse initiale) et enfin la capacité de débit calorifique ou *Heat Release Capacity* en $J.g^{-1}.K^{-1}$ (HRC = pHRR/Vitesse de chauffe). Les meilleurs résultats obtenus seront avec une température au pic la plus grande possible, un THR, un HRC et un pHRR les plus faibles possibles. Le pourcentage de résidu à observer en fin d'expérience doit être aussi le plus important possible.

### Le cône calorimètre

Le calorimètre à cône, calorimètre conique ou cône calorimètre (de l'anglais *cone calorimeter*), est le principal test utilisé à l'échelle du laboratoire pour évaluer le comportement d'un matériau dans les conditions proches de celles d'un incendie. Il a été développé par Babraukas au *US-*

*National Bureau of Standards* au début des années 80. L'objectif de ce test est de mesurer le débit de chaleur libéré par un matériau au cours de sa combustion. L'évaluation du débit calorifique du produit se fait par mesure de la consommation d'oxygène via un analyseur d'oxygène. La méthode est basée, elle aussi sur le principe de Huggett selon lequel pour les composés organiques, la chaleur de combustion est proportionnelle à la quantité d'oxygène nécessaire à la combustion soit 13,1 kJ par gramme d'oxygène consommé ($13{,}1.10^3 \pm 0{,}7$ kJ.g$^{-1}$). La connaissance de la déplétion massique en oxygène, mesurée par un analyseur d'oxygène, permet le calcul de la plus importante variable concernant la caractérisation du comportement au feu d'un composé et de ses dangers potentiels. Le courant de sortie exprimé en mV est converti en débit calorifique par unité de surface (HRR : Heat Release Rate), en utilisant une courbe de calibration réalisée au préalable par combustion dans le même appareil de méthane ayant une chaleur de combustion connue. Le temps d'ignition est aussi mesuré pendant l'essai ainsi que la perte de masse de l'éprouvette. L'échantillon de dimension 100 × 100 mm$^3$, disposé horizontalement, est soumis à un flux de chaleur radiatif (ou irradiance) entre 10 à 100 kW.m$^{-2}$ émis par un cône tronqué (simulation d'un incendie) construit par enroulement d'une résistance électrique. Le flux de chaleur utilisé peut être réglé pour simuler différents scénarios de feu : sous un flux thermique de 35 kW/m² (incendie déclaré) ou sous un flux radiatif de 50 kW/m² (incendie largement développé et conditions de pré-flashover).

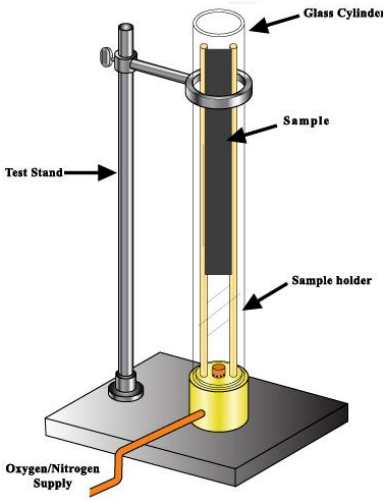


Les différents paramètres mesurés sont: le temps d'ignition, la chaleur totale dégagée, le débit calorifique, le taux de résidu et la chaleur effective de combustion.

La valeur du pHRR est significative de l'intensité maximale d'un feu et un indicateur de la propension du matériau à propager la flamme à son environnement. Le THR représente la charge combustible totale du matériau dans les conditions d'incendie du cône calorimètre et il est étroitement relié à la perte de masse totale. Les rapports $CO/CO_2$ fournissent des informations sur le mode de combustion d'un matériau. Lorsque la combustion est complète, elle ne produit que de l'eau et du $CO_2$. En revanche, dans le cas d'une combustion incomplète, du CO et des fumées se forment. Enfin, l'observation physique au cours de l'essai est souvent une étape cruciale dans la compréhension du comportement au feu d'un matériau.

### L'indice limite d'oxygène (LOI)

La mesure de l'indice limite d'oxygène permet de déterminer la concentration en oxygène minimale dans un mélange oxygène / azote qui permet d'entretenir la combustion d'un plastique en position vertical, avec un allumage en haut de l'échantillon. L'inflammabilité des matériaux est ainsi quantitativement caractérisée. Pour un taux d'oxygène fixé, le temps de combustion et la distance parcourue par la flamme sont mesurés. Tant que le temps de combustion est inférieur à 3 minutes et la distance parcourue par la flamme inférieure à 50 mm, la teneur en oxygène doit être augmentée.



## Analyses mécaniques dynamiques

La mesure est réalisée en traction, ave un taux de deformation de $3.10^{-4}$% et une fréquence de 1 Hz (domaine viscoélastique). L'étirement uniaxial est réalisé pendant une montée en température de 3 °C/min de 0 à 200 °C. Les courbes du module de conservation E', du module de perte E'' et le tangente delta tan d sont enregistrées et analysées avec le logiciel Dynatest 6.8. E' est la composante élastique, reliée à la rigidité de l'échantillon lorsqu'il est soumis àà une déformation. E'' est la composante visqueuse reliée à la capacité à dissiper l'énergie mécanique quand l'échantillon est déformé. Tan d est définie comme étant le rapport entre les deux composantes (tan d = E''/E'). Les températures du processus de relaxation ou température de transition vitreuse mécanique sont mesurées au maximum de E''.

## Publications, revue

- Raphaël Ménard, Claire Negrell, Laurent Ferry, Rodolphe Sonnier and Ghislain David.
  *Synthesis of new flame-retardants by radical chain transfer copolymerization of glycidyl methacrylate and dimethoxy-phosphorylmethyl methacrylate*
  **European Polymer Journal, 2014, 57, 109-120**

- Raphaël Ménard, Claire Negrell, Laurent Ferry, Rodolphe Sonnier and Ghislain David.
  *Synthesis of biobased phosphate flame retardants*
  **Pure and Applied Chemistry, 2014, 86 (11) 1637-1650**

- Raphaël Ménard, Claire Negrell, Laurent Ferry, Rodolphe Sonnier and Ghislain David.
  *Synthesis of biobased phosphorus-containing flame retardants for epoxy thermosets. Comparison of additive and reactive approaches*
  **Polymer Degradation and Stability-2015, 120, 300-312**

- Raphaël Ménard, Claire Negrell, Laurent Ferry, Rodolphe Sonnier and Ghislain David.
  *From phosphorus-containing epoxy monomer to fully biobased fire-retarded epoxy thermosets.*
  **RSC Advances- 2015**, **5**, **70856 - 70867**

- Nicolas Illy, Maxence Fache, Raphaël Ménard, Claire Negrell, Sylvain Caillol and Ghislain David
  *Phosphorylation of biobased compounds: state of the art*
  **Polymer Chemistry 2015, 6**, **6257-6291**

## Communications

- **FRPM 2015: Flame Retardancy of Polymeric Materials (Berlin):** poster – 1st poster price
  Raphaël Ménard, Claire Negrell, Laurent Ferry, Rodolphe Sonnier and Ghislain David
  *Comparison Of Additive And Reactive Phloroglucinol-based Phosphorus/Sulfur-containing Flame Retardants In Epoxy Resin*

- **JPL 2015 Journée des polyméristes Languedocien (Montpellier) :** French talk
  Raphaël Ménard, Claire Negrell, Laurent Ferry, Rodolphe Sonnier and Ghislain David
  *Synthesis of biobased phosphorus-containing flame retardants for epoxy thermosets comparison of additive and reactive approaches*

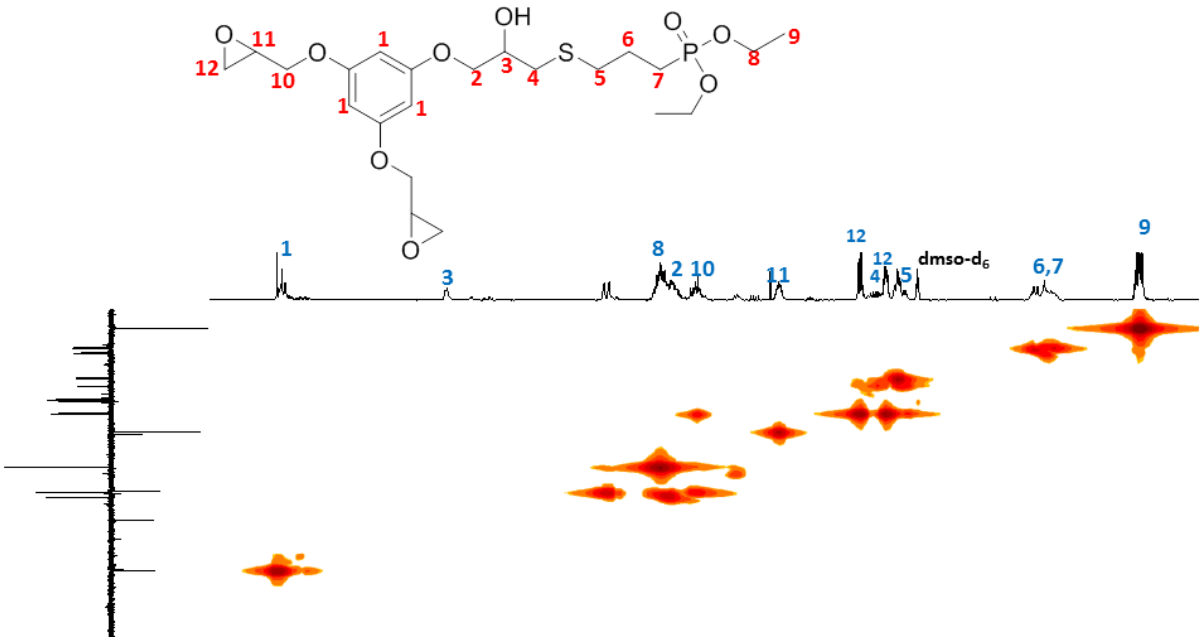
- **BCC 2015 Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials (Stamford)**
  Laurent Ferry, Raphaël Ménard, Rodolphe Sonnier, Claire Negrell and Ghislain David
  *Synthesis and flame retardancy characterizations of new bio-based phosphorus-containing epoxy thermosets*

- **POC 2014 : Polymer and organic Chemistry(Timisoara)** : English talk
  Raphaël Ménard, Claire Negrell, Laurent Ferry, Rodolphe Sonnier and Ghislain David
  *Synthesis of new reactive phosphorus-containing flame retardants for epoxy materials*

- **GFP 2013 : Groupe Français des Polyméristes (Montpellier)** : French talk
  Raphaël Ménard, Claire Negrell, Laurent Ferry, Rodolphe Sonnier and Ghislain David
  *Synthèse de cotélomères époxy-phosphonat*

# Annexes

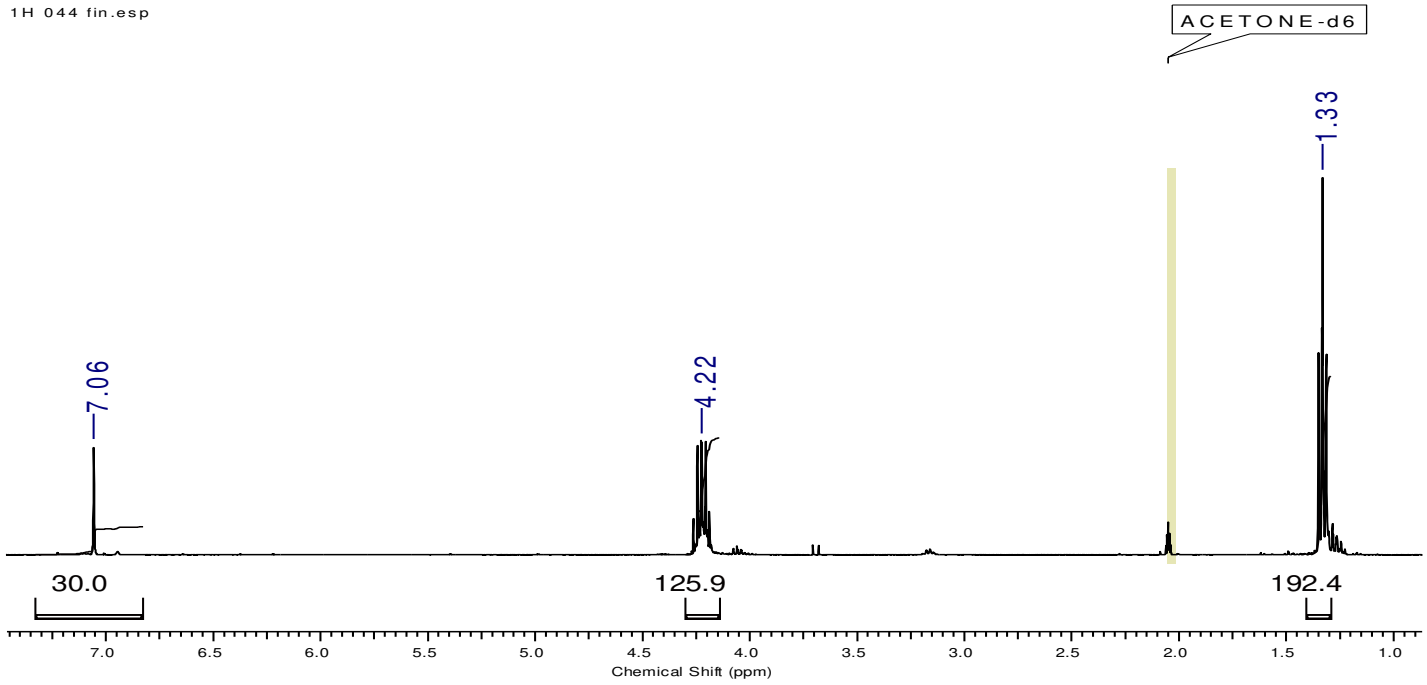
## Annexe 1



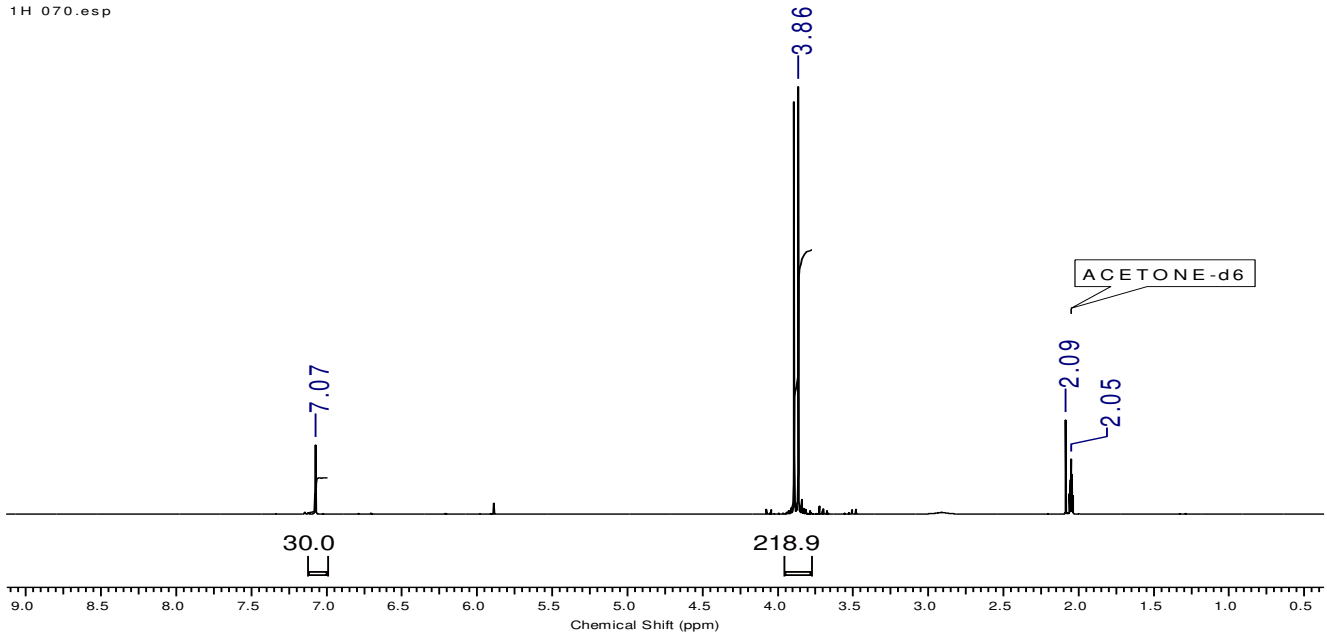

**Spectre HMQC $^{1}H/^{13}C$ du produit de la fonctionnalisation partielle du P3EP par SP**

## Annexe 2

### $^{1}$H-NMR spectrum of P3P(OEt)

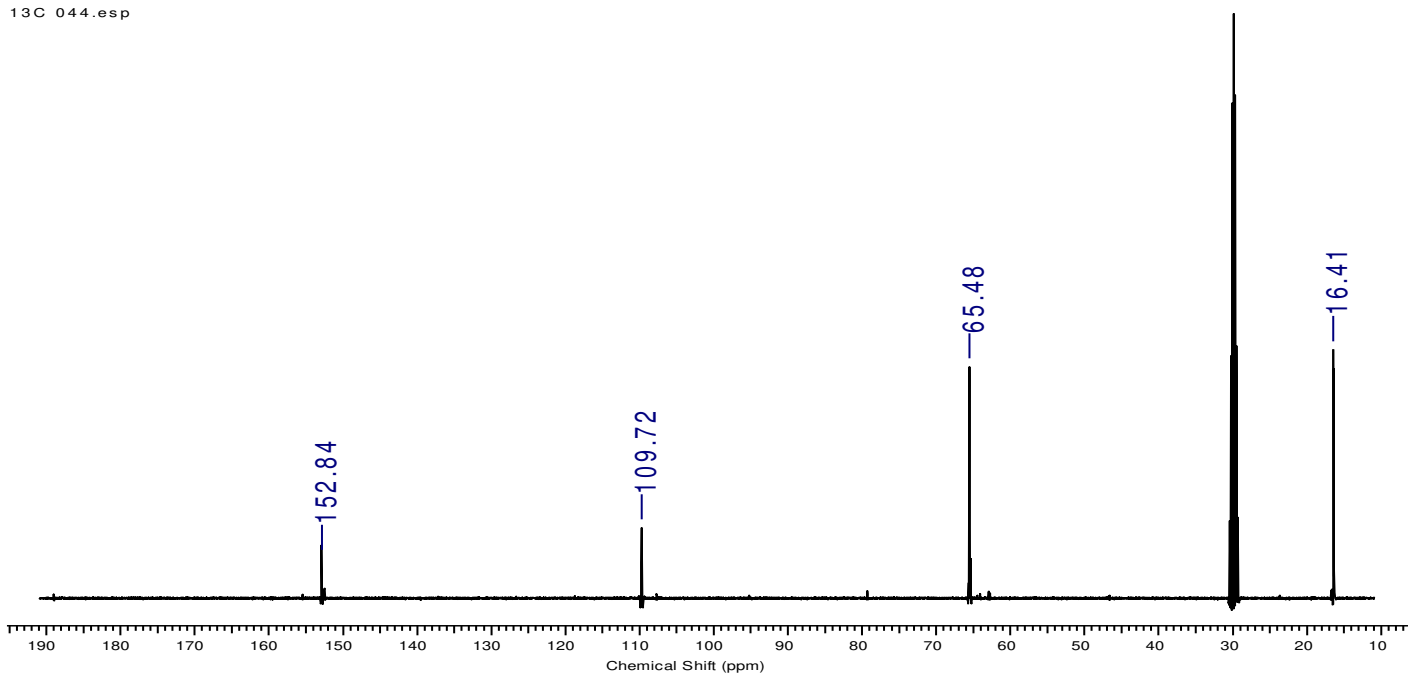



### $^{1}$H-NMR spectrum of P3P(OMe)

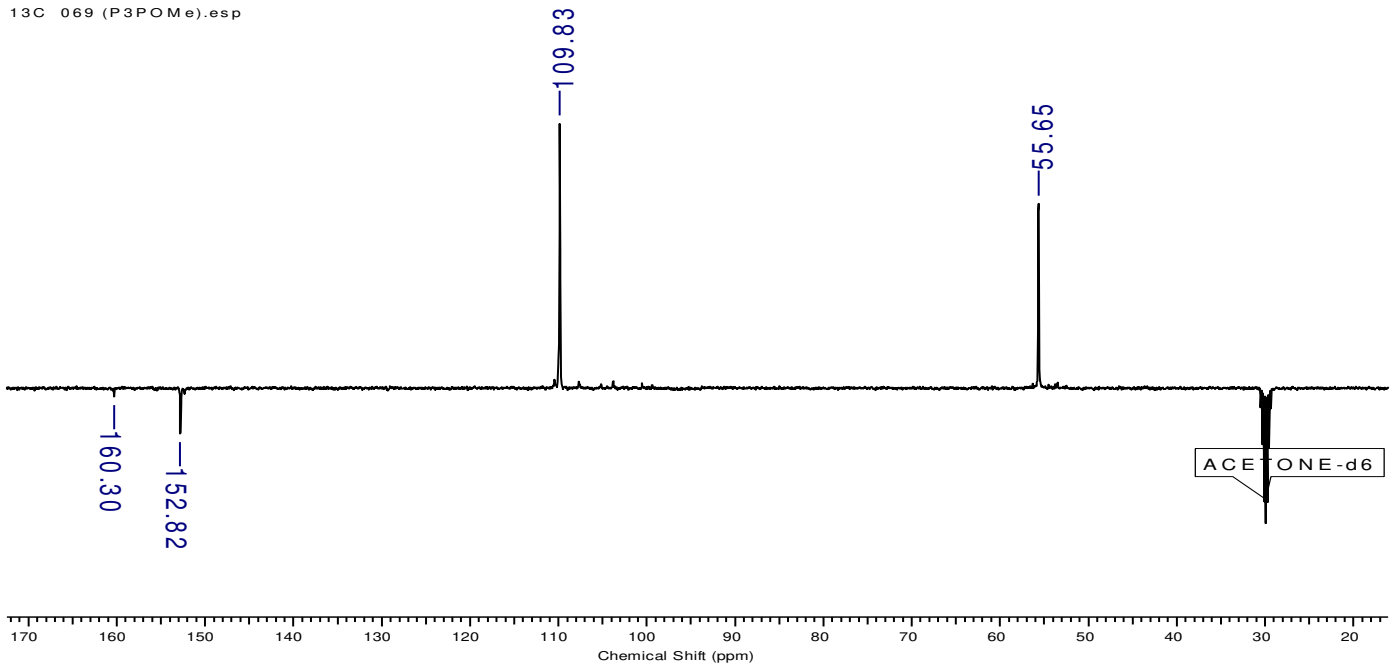


## Annexe 3

### $^{13}$C-NMR spectrum of P3P(OEt)

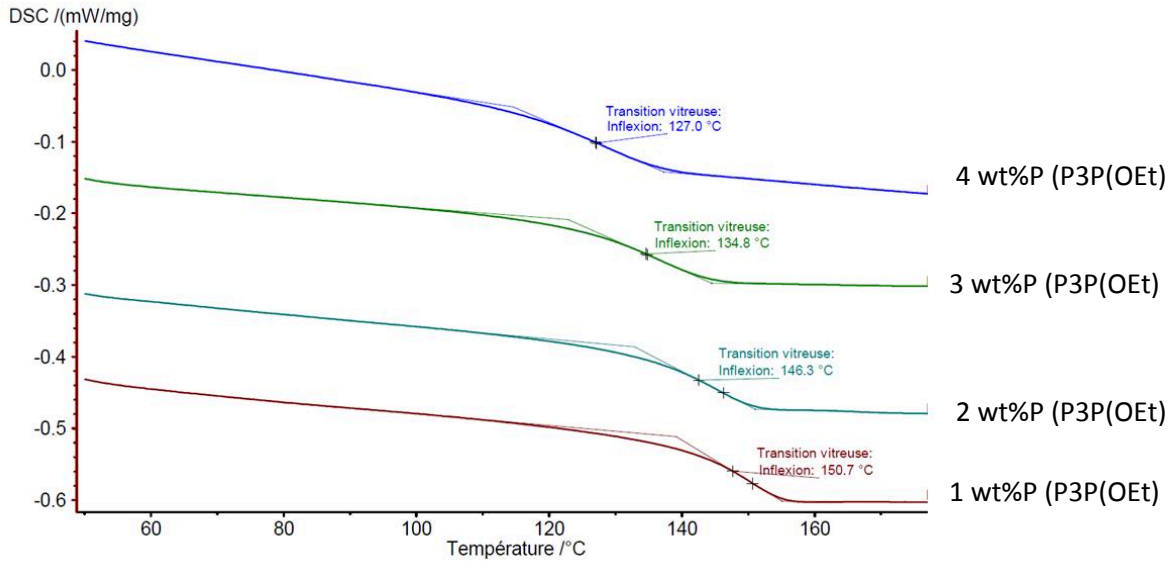



### $^{13}$C-NMR spectrum of P3P(OMe)



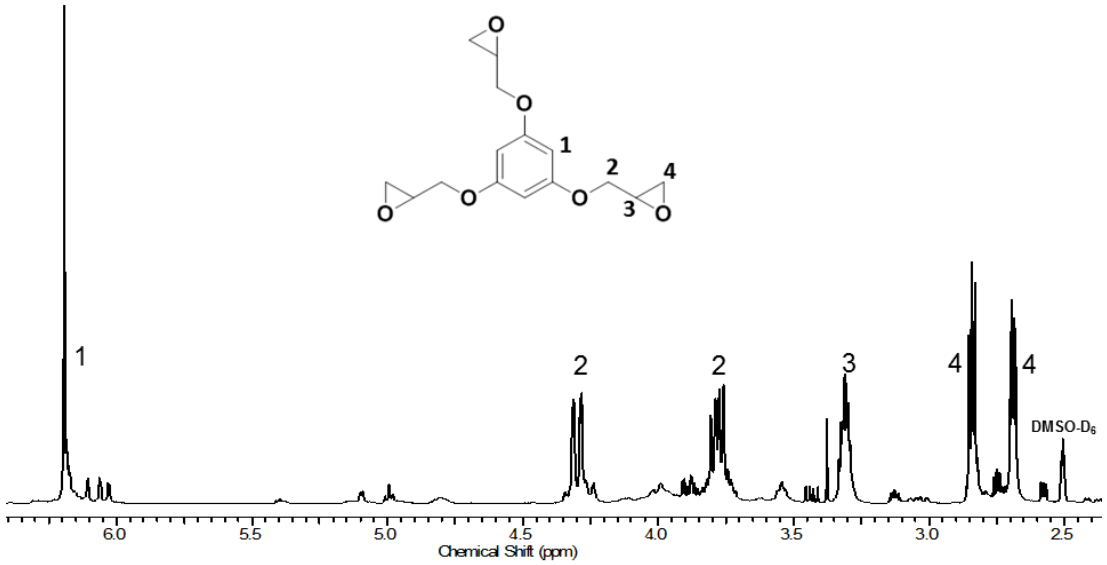
## Annexe 4

**DSC thermograms of P3P(OEt)-containing thermosets**



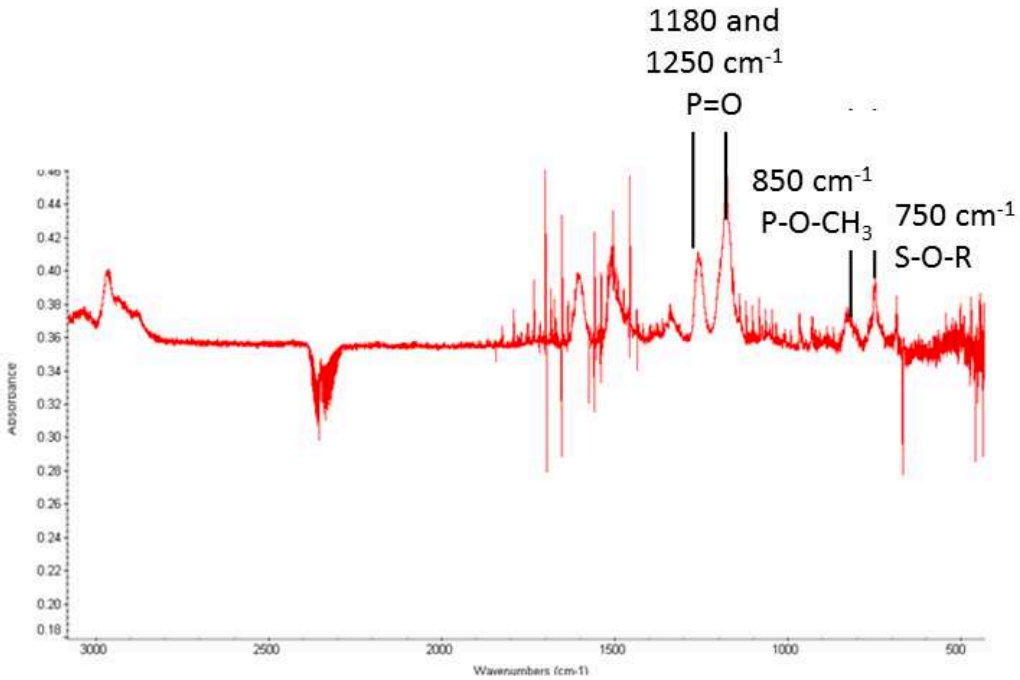

## Annexe 5

**$^1$H-NMR spectrum of the triglycidyl phloroglucinol (P3EP) in DMSO-d$_6$**



## Annexe 6

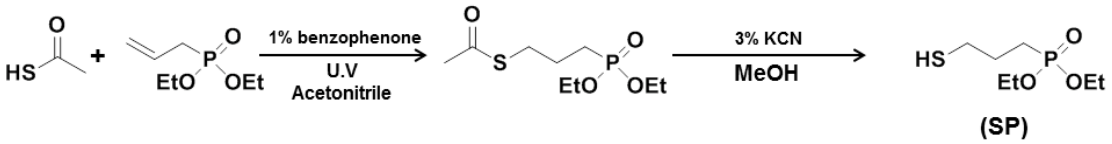
**IRTF spectrum of the fuel gas measured during the TGA of the 3%P (P2E1SP)**



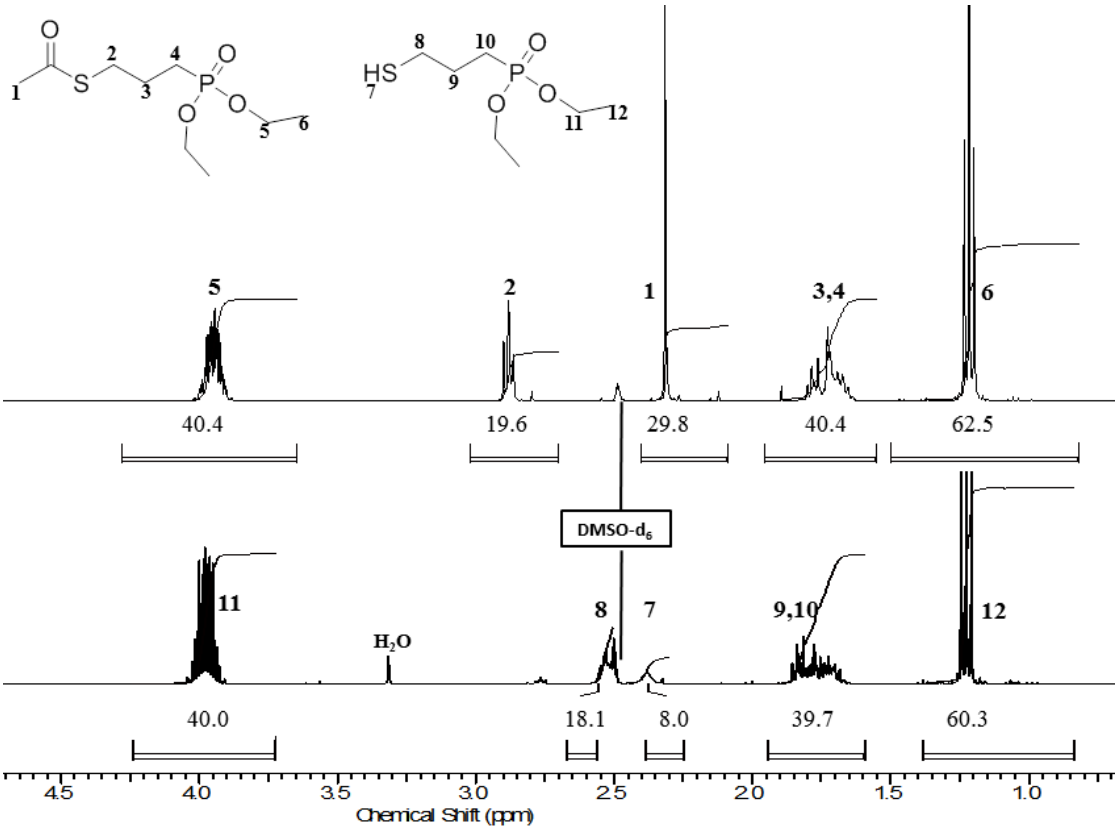

## Annexe 7

**Synthesis of diethyl(3-mercaptopropyl)phosphonate (SP)**

First step consists in the thiol-ene reaction of the thioacetic acid on the diethyl-allylphosphonate under UV irradiation in presence of 2 %mol of benzophenone as photoinitiator in acetonitrile. The second step corresponds to the hydrolysis of the formed thioether catalyzed by potassium cyanid in methanol. This solvolysis was followed by $^{1}$H-NMR (Figure 1), showing the disappearance of the signal of the methyl group of the thioether at 2.34 ppm as well as the appearance of a large signal at 2.45 ppm corresponding to the protons of the thiol function.

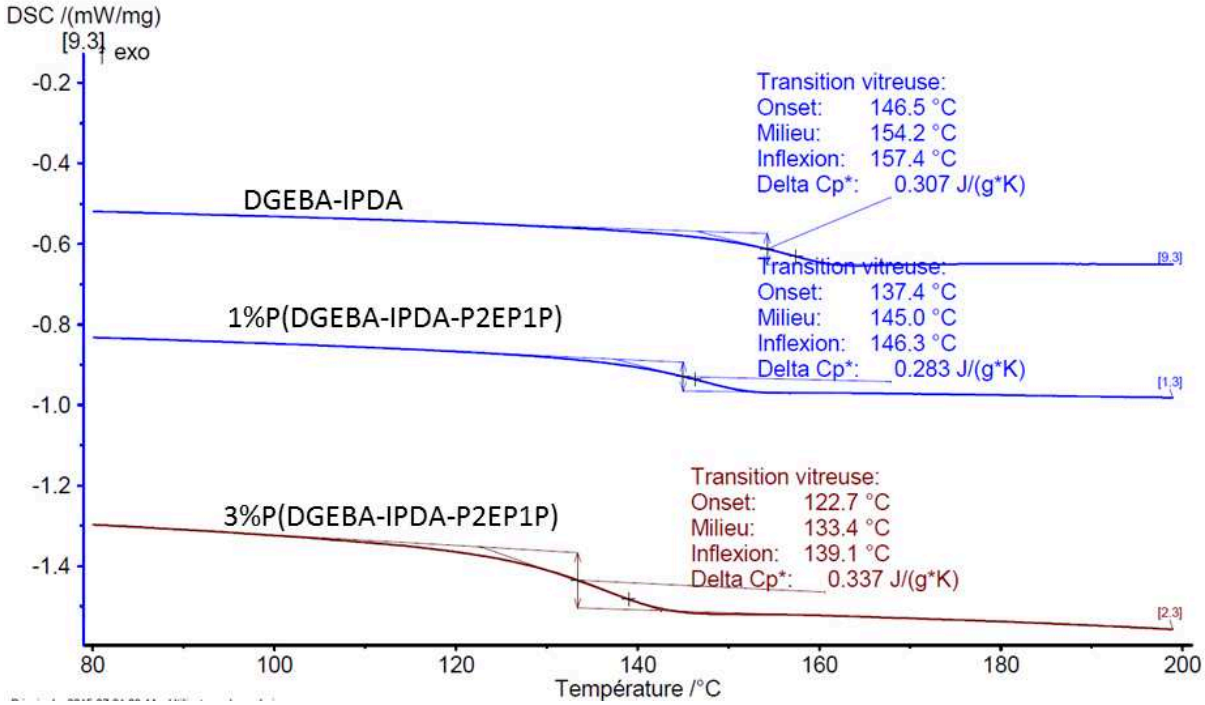


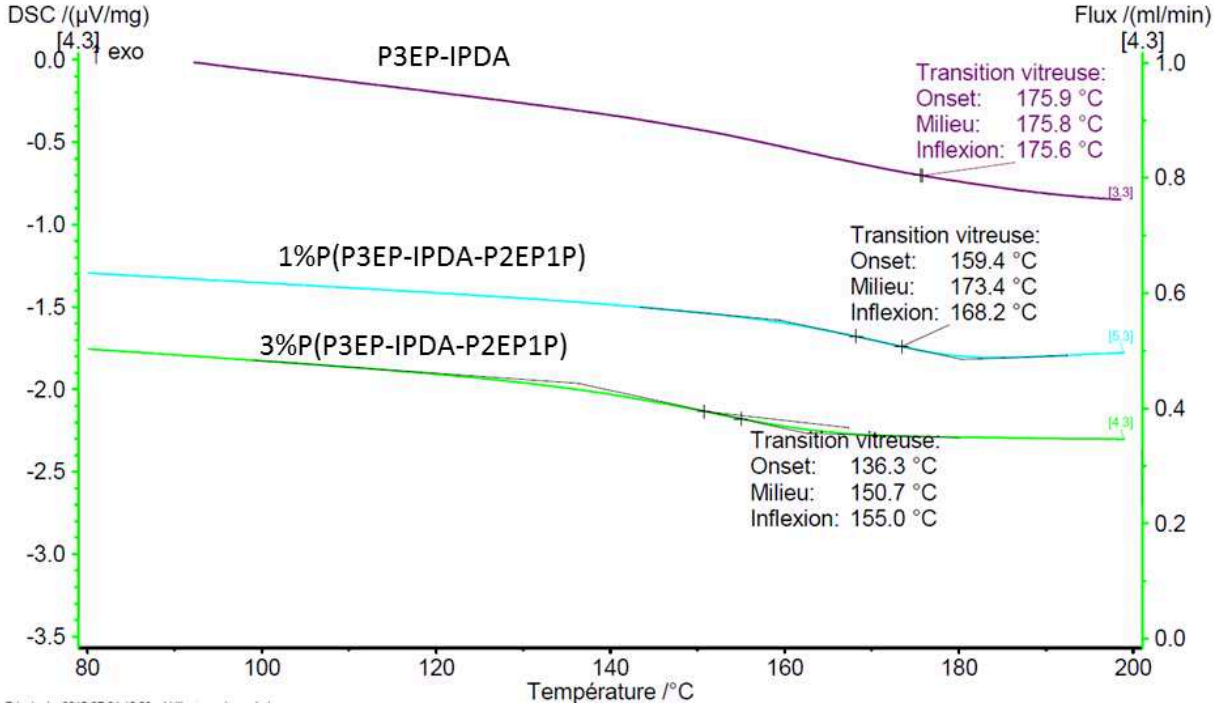

**Synthesis of diethyl(3-mercaptopropyl)phosphonate (SP)**

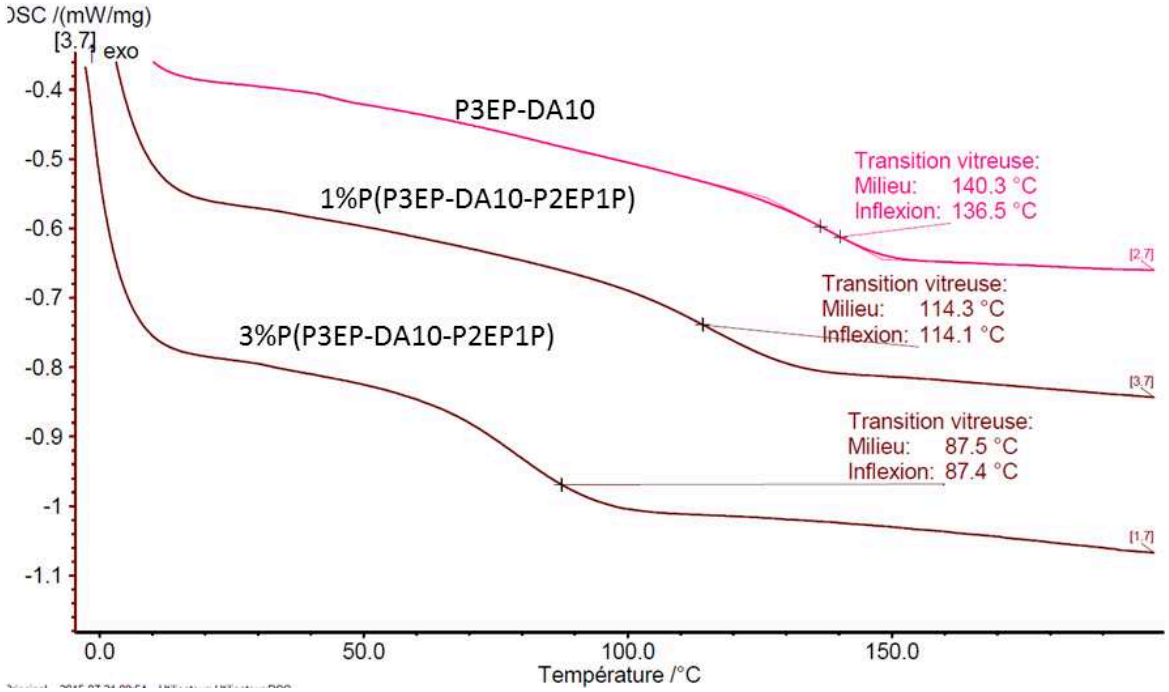


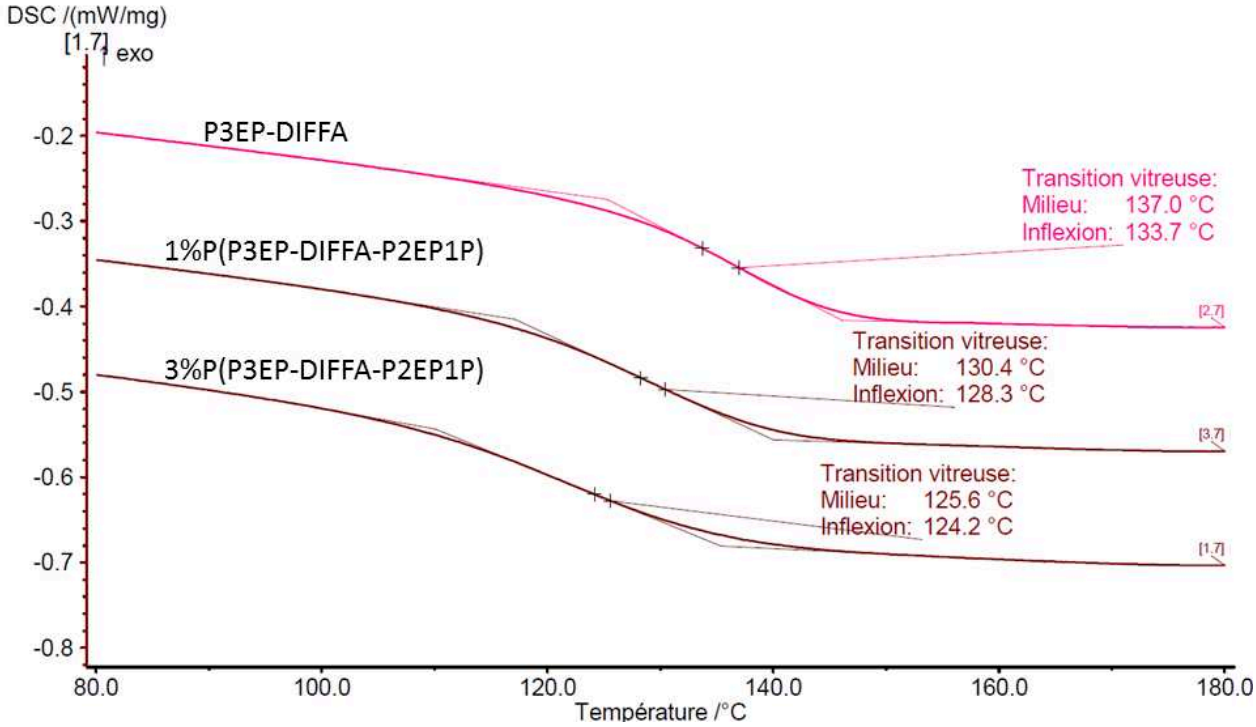

**$^{1}$H-NMR spectrum of the thioether intermediate and of the diethyl(3mercaptopropyl)phosphonate (SP)**

## Annexe 8: DSC curves of the thermosets of the chapter V




DSC /(mW/mg)
[3,7]
exo
-0.4
-0.5
-0.6
-0.7
-0.8
-0.9
-1
-1.1
P3EP-DA10
1%P(P3EP-DA10-P2EP1P)
3%P(P3EP-DA10-P2EP1P)
Transition vitreuse:
Milieu: 140.3 °C
Inflexion: 136.5 °C
[2,7]
Transition vitreuse:
Milieu: 114.3 °C
Inflexion: 114.1 °C
[3,7]
Transition vitreuse:
Milieu: 87.5 °C
Inflexion: 87.4 °C
[1,7]
0.0
50.0
100.0
150.0
Température /°C


DSC /(mW/mg)
[1,7]
exo
-0.2
-0.3
-0.4
-0.5
-0.6
-0.7
-0.8
P3EP-DIFFA
1%P(P3EP-DIFFA-P2EP1P)
3%P(P3EP-DIFFA-P2EP1P)
Transition vitreuse:
Milieu: 137.0 °C
Inflexion: 133.7 °C
[2,7]
Transition vitreuse:
Milieu: 130.4 °C
Inflexion: 128.3 °C
[3,7]
Transition vitreuse:
Milieu: 125.6 °C
Inflexion: 124.2 °C
[1,7]
80.0
100.0
120.0
140.0
160.0
180.0
Température /°C

## Références

[1] Les statistiques des services d'incendie et de secours, *Ministère de l'intérieur*, **2013**
[2] A. Beard, Flame retardants, FAQ, *EFRA*, **2004**
[3] K.S. Betts, *Environmental Health Perscetives*, 116 (5), A210-A213, **2008**
[4] E. Baron, J. Giménez, P. Verborgh, P. Gauffier, R. De Stephanis, E. Elijarrat, D. Barcelo, Environmental Pollution, 203, 107-115, **2015**
[5] REACH, Commission of regulation (EC) No 552/2009, *Official Journal of the European Union,* L 164/17
[6] RoHS, Directive 2002/95/EC of the european parliament and of the council, *Official Journal of the European Union*, L 37/19
[7] B. Schartel, *Materials*, 3(10), 4710-4745, **2010**
[8] J.W. Lyons, *Fire Flammability*, 1, 302-311, **1970**
[9] R.R. Hindersinn, G. Witschard, *Flame Retard. Polym. Mater.,* 4, 1-107, **1978**
[10] S. Bocchini, G. Camino, Halogen-containing flame retardants, *CRC press*, 75-105, 2010
[11] K.A. Salmeia, J. Fage, S. Liang, S. Gaan, Polymers, 7, 504-526, **2015**
[12] U. Braun, A.I. Balabanovich, B. Schartel, U. Knoll, J. Artner, M. Ciesielsky, M. Döring, R. Perez, J.K.W. Sandler, V. Alstädt, T. Hoffman; D. Pospiech, *Polymer*, 47(26), 8495-8508, **2006**
[13] B. Schartel, A.I. Balabanovich, U. Braun, U. Knoll, J. Artner, M. Ciesielsky, M. Döring, R. Perez, J.K.W. Sandler, V. Alstädt, T. Hoffman; D. Pospiech, *Journal Of Applied Polymer Science*, 104(4), 2260-2269, **2007**
[14] V. Babushok, W. Tsang, *Combustion and Flame*, 123(4), 488-506, **2000**
[15] S.Y. Lu, I. Hamerton, *Progress in Polymer Science*, 27(8), 1661-1712, **2002** S.-Y.;
[16] R. Auvergne, S. Caillol, G. David, B.Boutevin, J-P. Pascault, *Chemical Review*, 114(2), 1082-1115, **2014**
[17] L. S. Wang, X.L. Wang, G.L. Yan, *Polymer Degradation and Stability*, 69(1), 127-130, **2000**
[18] G. Fontaine, S. Bourbigot, S. Duquesne, *Polymer Degradation and Stability*, 93(1), 68-76, **2008**
[19] D. Kyriacos, *GEM-chem*, ISBN :9789078546269, **2012**
[20] B.R. Wang, L. Tan, *Sichuan Ligong Xuebao, Ziran Kexueban*, 23(5), 524-526, **2010**
[21] *PINFA report*, 2nd edition, **2009**
[22] M. Rakotomalala, S. Wagner, M. Döring, *Materials*, 3(8), 4300-4327, **2010**
[23] H. Li, C. CAI, Y. Chen, D. J. Jia, *Wuhan Univ. Technol, Mater. Sci. Ed*, 22,486-489, **2007**
[24] M. Ciesielsky, A. Schäfer, M. Döring, *Polymers for Advanced Technologies*, 19(6), 507-515, **2008**
[25] K.H. Pawlowski, B. Schartel, *Polym. Int*, 56, 1404-1414, **2006**
[26] S.V. Levchik, D.A. Bright, S. Dashevsky, P. Moy, *Speciality Polymer Additives. Principles and Applications, Blackwell Science: London*, 259-269, **2001**
[27] T. Saito, H. Ohishi, Flame retardants, *U.S. Patent 4,280,251*, **1981**
[28] P. Müller, Y. Bykov, M. Döring, *Polymers for Advanced Technologies*, 24(9), 834-840, **2013**
[29] P. Birgit*, Federal Institute for Materials Research and Testing, Dissertation, Free University of Berlin*, Germany, **2012**
[30] X. Wang, Y. Hu, L. Song, W. Xing, H. Lu, P. Lv, G. Jie, *Polymer*, 51(11), 2435-2445, **2010**
[31] Z.K. Chan, G. Yang, J.P. Yang, S. Y. Fu, L. Ye, *Polymer*, 50(5), 1316-1323, **2009**
[32] B. Li, J. He, *Polymer Degradation and Stability*, 83(2), 241-246, **2004**
[33] Y. Cheng, H. Peng, J; Li, Z. Xia, H. Tan, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 115(2), 1639-1649, **2014**
[34] H. Horacek, R. Grabner, *Polymer Degradation and Stability*, 54(2-3), 205-215, **1996**
[35] G. You, Z. Cheng, H. Peng, H. He, *J. Appl. Polym. Sci*, 132, 41859-41859, **2015**
[36] U. J. Dittrich, M. Döring, M. Ciesielsky, *Eur. Pat. 1,512,690*, **2004**
[37] S. Duquesne, T. Futterer, *Non-Halogenated Flame Retardant Handbook*, 293-346, **2014**

[38]R.M. Perez, J. K. W. Sandle, V. Alstädt, T. Hoffmann, D. Pospiech, J. Artner, M. Ciesielsky, M. Döring, A. Balabanovich, B. Schartel, *J. Mater. Sci*., 41(24), 8347-8352, **2006**
[39]L. Quian, L. Ye, Y. Qiu, S. Qu, *Polymer,* 52(24), 5486-5493, **2011**
[40]Q. Lv, J.Q. Huang, M.J. Chen, J. Zaho, Y. Tan, L. Chen, Y.Z. Wang, *Industrial & Engineering Chemistry Research,* 52(27)93-97-9404, **2013**
[41] S. Bourbigot, S. Duquesne, *Journal of Materials Chemistry*; 17(22), 2283, **2007**
[42] US Patent US 5424324 A**,** *Additives for Polymers*, 1997(2),4, **1997**
[43] I. Van Der Veen, J. De Boer, *Chemospher,* 88(10), 1119-1153, **2012**
[44] J. Liu, X. liu, J. Chen, H. Zhou, H. Wang, L. Zou, *Chinese Patent CN 103980662 A,* **2014**
[45] X. Liu, J. Liu, S. Sun, J. Chen, S. Cai, *Fire and Materials*, 38(5), 599-608, **2014**
[46] B. Just, *DE Patent . 102004049612*, **2006**
[47] C. Wilkie, *24th BCC Conference*, ISBN : 9781632663122, 163-169, **2013**
[48] S. Bourbigot, M. Le Bras, S. Duquesne, M. Rochery, *Macromol. Mater. Eng*, 289, 499-511, **2004**
[49] C. Hamcius, D. Serbezeanu, I.D. Carja, T. Vlad-Bubulac, V.E. Musteata, V. Forrat Perez, C. Guillem Lopez, A.M. Lopez Buendia, *J. Mater. Sci*, 48, 8520-8529, 2**013**
[50] M. Döring, M. Ciesielski, C. Heinzmann, *Fire and Polymers*, Chapitre IV, vol 1118, 295-309, **2012**
[51] Y.L. Liu, *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 40(3), 359-368, **2002**
[52] X.N. Xia, Y.Q. Xiong, X.H. Zhang, W.J. XU, J.H. Yu, *Journal of Applied Polymer Science,* 104(6), 3813-3817, **2007**
[53]D. Derouet, F. Morvan, J.C. Brosse, *Journal of Applied Polymer Science,* 62(11),1855-1868, **1996**
[54]L.P. Gao, D.Y. Wang, J.S. Wang, B. Yang, *Polymer Degradation and Stability*, 93(7), 1308-1315, **2008**
[55]C.H. Lin, C.S. Wang, *Polymer*, 42(5), 1869-1878, **2001**
[56] S. Yang, J. Wang, S. Huo, L. Cheng, M. Wang, *Polymer Degradation and Stability*, 115(0), 63-69, **2015**
[57] A. Schaefer, S. Seibold, W. Lohstroh, O. Walter, M. Doering*, J. Appl. Polym. Sci.*, 105, 685-696, **2007**
[58] C.S. Wang, C.S. Lin, *Journal of Applied Polymer Science*,75(3), 429-436, **2000**
[59] C.S. Wang, J.Y. Shieh, *Journal of Applied Polymer Science,* 73(3), 353-361, **1999**
[60] J.M. Raquez, M. Deléglise, M.F. Lacrampe, P. Krawczak, *Progress in Polymer Science*, 35(4), 487-509, **2010**
[61]D. Price, L.K. Cunliffe, K.J. Bullett, T.R. Hull, G.J. Milanes, J.R. Hebdon, B.J. Hunt, P. Joseph, *Polymer Degradation and Stability*, 92(6), 1101-1114, **2007**
[62] M. Sato, M. Yokoyama, *European Polymer Journal*, 16(1), 79-83, **1980**
[63] W. Liu, Z. Wang, Z. Chen, L, Zhao, *Polymer Degradation and Stability,* 97(5), 810-815, **2012**
[64] P.M. Hergenrother, C.M. Thompson, J.G. Smith, J.W. Connell, J.A. Hinkley, R.E. Lyon, R. Moulton, *Polymer,* 46(14), 5012-5024, **2005**
[65] H. Liu, K. Xu, H. Cai, J. Su, X. Liu, Z. Fu, M. Chen, *Polymers for Advanced Technologies*, 23(11), 114-121, **2012**
[66] A. Schäfer, S. Seibold, O. Walter, M. Döring, *Polymer Degradation and Stability*, 93(2), 557-560, **2008**
[67] H. Liu, X. Wang, D. Wu, *Polymer Degradation and Stability*, 118(0), 45-48, **2015**
[68] H. Liu, X. Wang, D. Wu, *Polymer Degradation and Stability*, 103(0), 96-112, **2014**
[69] X. Gu, X. Huang, H. Wei, X. Tang, *European Polymer Journal*, 47(5), 903-910, **2011**
[70] Y.L. Liu, G.H. Hsiue, R.H. Lee, Y.S. Chiu, *Journal of Applied Polymer Science*, 63(7), 895-901, **1997**
[71] B. Schartel, U. Braun, A.I. Balabanovich, J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, R.M. Perez, J.K.W. Sandler, V. Alstädt, *European Polymer Journal*, 44(3), 704-715, **2008**
[72] J. Artner, M. Ciesielsky, M. ahlmann, M. Döring, *Arkivoc*, III, 132, **2007**
[73] I. Jirasutsakul, B. Paosawatyanyoong, W. Bhanthumnavin, *Prog. Org. Coat.,* 76, 1738-1746, **2013**

[74] H. Liu, X. Wang, D. Wu, *Thermochimica Acta*, 607(0), 60-73, **2015**
[75] D. Sun, Y. Yao, *Polymer Degradation and Stability,* 96(10), 1720-1724, **2011**
[76] H.Q. Pham, M.J. Marks, Epoxy Resins, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2000**
[77] J.Y. Shieh, C.S. Wang, *Polymer*, 42, 7617-7625, **2001**
[78] Y.Q. Xiong, X.Y. Zhang, J. Liu, M.M. Li, F. Guo, X.N. Xia, W.J. XY, *J. Appl. Polym. Sci.* 125, 11219-1225, **2012**
[79] S. Seibold, A. Schäfer, W; Lohstroh, O. Walter, M. Döring, *Journal of Applied Polymer Science*, 108(1), 264-271, **2008**
[80] Y.L. Liu, C.S. Wu, K.Y. Hsu, T.C. Chang, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40(14),2329-2339, **2002**
[81] U. Biermann, W. Friedt, S. Lang, W. Lühs, G. Machmüller, J.O. Metzger, M. Rüsch gen Klass, H.J. Schäfer, M.P. Schneider, *Angewandte Chemie International Edition*, 39(13), 2206-2224, **2000**
[82] H. Baumann, M. Bühler, H. Fochem, F. Hirsinger, H. Zoabelein, J. Fable, *Angewandte Chemie International Edition*, 27(1), 41-62, **1988**
[83] G. Lligadas, J.C. Ronda, M. Galià, V. Cadiz, *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 44(23), 6717-6727, **2006**
[84] G. Lligadas, J.C. Ronda, M. Galià, V. Cadiz, *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 44(19), 5630-5644, **2006**
[85] T. Sun, X. Li, *Res. J. BioTechnol*, 10, 108-116, **2015**
[86] S. Shi, H. Guo, G. Yin, *Catalysis Communications*, 12(8), 731-733, **2011**
[87] S. Ma, X. Liu, Y. Jiang, L. Fan, J. Feng, J. Zhu, *J. Sci. China Chem*,57(3), 379-388, **2014**
[88] C.H. Lin, C.Y. WY, C.S. Wang, *Journal of Applied Polymer Science*, 78(1), 228-235, **2000**
[89] B.A. Howell, K.E. Carter, H. Dangalle, *Renewable and Sustainable Polymers*, 1063,133-152, **2011**
[90] I. Pal Singh, S.B. Bharate*, Natural Product Reports*, 23(4), 558-591, **2006**
[91] W.A.J.P. Wijesinghe, Y.J. Jeon, *Phytochem. Rev*., 10(3), 431-443, **2011**
[92] A. Toldy, N. Toth, P. Anna, G. Marosi, *Polymer Degradation and Stability*, 91(3), 585-592, **2006**
[93] C. Xie, B. Zeng, H. Gao, Y. Xu, W; Luo, X. Liu, L. Dai, *Polymer Engineering & Science*, 54(5), 1192-1200, **2014**
[94] B. Yan, H. Zhang, N. Pang, X. Chen, Z. Yu, K. Bi, *Zhongguo Zhongyao Zazhi*, 34, 2903-2906, **2009**
[95] S. Park, D.S. Kim, S. Kang, *Eur. J. Nutr*., 50, 107-118, **2011**
[96] L. Gu, G. Chen, Y. Yao, *Polymer Degradation and Stability,* 108, 68-75, **2014**
[97] H. Ren, J. Sun, B. Wu, Q. Zhou, *Polymer Degradation and Stability,* 92(6), 956961, **2007**
[98] N. Illy, M. Fache, R. Ménard, C. Negrell, S. Caillol, G. David, *Polymer Chemistry,* 6(35), 6257-6291, **2015**
[99] M. Ferriol, M. Cochez, J.M. Lopez-Cuesta, *Actualité Chimique*, 319, p41, **2008**
[100] R. Ménard, C. Negrell, L. Ferry, R. Sonnier, G. David, *European Polymer Journal*, 57, 109-120, **2014**
[101] H. Vothi, C. Nguyen, K. Lee, J. Kim, *Polymer Degradation and Stability*, 95, 1092-1098, **2010**
[102] A.W. Williamson, *Quaterly Journal of the Chemical Society of London*,4(3), 229-239, **1852**
[103] G. Marosi, A. Toldy, G. Parlagh, Z. Nagy, K. Ludanyi, P . Anna, G. Keglevich, *Heteroatom Chemistry*, 13(2), 126-130, **2002**
[104] R.J. Ouelette, J.D. Rawn, *Principles of Organic Chemistry*, 189-208, **2015**
[105] B. Friedrich, K. Hillner, R. Herzog, P. Muehlenbrock, M. Grewing, D. Sichelschmidt, German patent *DE102011015193A* , **2012**
[106] Z. Tao, S. Yang, Z. Ge, L. Fan, *European Polymer Journal*, 43(2), 550-4560, **2007**
[107] C.C. Wu, W.J. Lee, *Journal of Applied Polymer Science*, 116(4), 2065-2073, **2010**
[108] P. Czub, *Polymers for Advanced Technologies*, 20(3), 183-193, **2009**
[109] S. Ehara, S. Nakamura, M. Akama, *US patent US 4687832A*, **1987**
[110] J.M. Butler, R.P. Chartoff, J.A. Harvey, *US Patent US4916202A*, **1990**
[111] F. Grunchard, *Patent EP561441A1*, **1993**

[112] P. Gilbeau, *Patent WO2006100316A1*, **2006**
[113] C. Aouf, H. Nouailhas, M. Fache, S. Caillol, B. Boutevin, H. Fulcrand, *European Polymer Journal,* 49(6), 1185-1195, **2013**
[114] M. Baboulene, G. Sturtz, *Phosphorus and Sulfur*,7, 101-107, **1979**
[115] E.E. Nifant'ev, M.P. Korteev, L.V. Kolchanova, A.M . Sokurenko, *Zh. Obshch. Khim*., 56, 220-221, **1986**
[116] E.N. Ryazantsev, D.A. Ponimarev, V.M. Al'bitskaya, *Zh. Obshch. Khim.*, 57, 2300-2303, **1987**
[117] Z. Li, S. Racha, L. Dan, H. El-Subbagh, E. Abushanab*, J. Org. Chem.*, 58, 5779-5783, **1993**
[118] S. Racha, Z. Li, H. El-Subbagh, E. Abushanab, *Tetrahedron Letter*, 33, 5491-5494, **1992**
[119] P.L. Arnold, J.C. Buffet, R.P. Blaudeck, S. Sujecki, A.J. Blake, C. Wilson, *Angewandte Chemie Internationl Edition,* 47(32), 6033-6036, **2008**
[120] T.L. Emmick, R.L. Letsinger, *Journal of the American Chemical Society,* 90(13), 3459-3465, 1**968**
[121] A.R. Sardarian, Z. Shahsavari-Fard, *Synthetic Communications*, 37(2), 289-295, **2007**
[122] Y. Catel, U.K. Fischer, N. Moszner, *Macromol. Mater. Eng*., 298, 740-756, **2013**
[123] H. Lin, J. Ou, Z. Liu, H. Wang, J. Dong, H. Zou, *Anal. Chem*., 87 (6), 3476–3483, **2015**
[124] D. Guzman, X. Ramis, X. Fernandez-Francos, A. Serra, *Eur. Polym. J*., 59, 377-386, **2014**
[125] G. Clouet, M. Knipper, *Makromol. Chem*, 188, 2597-2604, **1987**
[126] G.K. Farrington, A. Kumar, F.C. Wedler, Org. *Prep. Proced. Int.,* 21, 390-392, **1989**
[127] B. Boutevin, Y. Hervaud, G. Mouledous, N. Pelaprat, *Phosphorus, Sulfur Relat. Elem.,* 140, 125-133, **1998**
[128] T.M. Putvinski, M.L. Schilling, H.E. Katz, C.E.D. Chidsey, A.M. Mujsce, A.B. Emerson, *Langmuir*, 6(10), 1567-1571, **1990**
[129] T.R. Lee, R.I. Carey, H.A. Biebuyck, G.M. Whitesides, *Langmuir*, 10(3),741-749, **1994**
[130] E.N.G. Walsh, R.W. Parry, *ACS symposium series 468: Phosphorus Chemistry*, 13-29, **1992**
[131] Z. Zheng, B.W.T.Y.S. Liu, X. Cui, H. Wang, *Polymer Composites,* 36(9), 1606–1619, **2015**
[132] T. Sowa, *Bull Chem. Soc*, 48, 2084-2090, **1975**
[133]S. Paul, M. Gupta*, Tetrahedron Letter*, 45(48), 8825-8829, **2004**
[134] G.A. Wang, W.M. Cheng, Y.L. Tu, C.C; Wang, C.Y. Chen*, Polymer Degradation and Stability,* 91(12), 3334-3353, **2006**
[135] L. Gonzales, F. Ferrando, X. Ramis, J.M. Salla, A. Mantecon, A. Serra, *Progress in organic coatings,* 65(2), 175-181, **2009**
[136] M. Bertoncini, J.C. Hoepfner, S.H. Pezzin, *Current Organic Chemistry,* 17(17), 1838-1843, **2013**
[137] S.V. Levchik, E.D. Weil, *Polym Int*., 54, 11-35, **2005**
[138] F. Laoutif, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.M. Lopez-Cuesta, P. Dubois, *Materials Science and Engineering*, 63(3), 100-125, **2009**
[139] G. Marosi, A. Toldy, G. Parlagh, Z. Nagy, K. Ludanyi, P Anna, G. Keglevich, *Heteratom Chemistry*, 13(2), 126-130, **2002**
[140] R. Ménard, C. Negrell, L. Ferry, R. Sonnier, G. David, *Polymer and Applied Chemistry*, 86(11), 1637-1650, **2014**
[141] C. Xie, B. Zeng, H. Gao, Y. Xu, W. Luo, X. Liu, L. Dai, *Polym. Eng. Sci.* 54(5), 1192-1200, **2013**
[142] L. Gu, G. Chen, Y. Yao, *Polymer Dergradation and Stability,* 108(0), 68-75, **2014**
[143] B. Szolnoki, A. Toldy, P. Konrad, G. Szebenyi,G. Marosi, *Period. Polytech. Chem. Eng.*, 57, 85-91, **2013**
[144] H. Nouailhas, C. Aouf, C. Le Guerneve, S. Caillol, B. Boutevin, H. Fulcrand, *Journal of polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 49(10), 2261-2270, **2011**
[145] K. Dai, L. Song, R.K.K. Yuen, S. Jiang, H. Pan, Y. Hu, *Ind. Eng. Chem. Res.,* 51, 15918-15926, **2012**
[146] H. Takeuchi, K. Kitajima, Y. Yamamoto, K. Mizuno, *Chem. Express*, 7, 613-616, **1992**
[147] M. Romdhani-Younes, M.M. Chaabouni, *Jour. Sulfur Chem*., 33, 223-228, **2012**

[148] H. Vahabi, C. Longuet, L. Ferry, G. David, J.J. Robin,J.M. Lopez-Cuesta, *Polymer International*, 61(1), 129-134, **2012**
[149] R. Sonnier, B. Otazaghine, L. Ferry, J.M. Lopez-Cuesta, *Combustion and Flame*, 160(10), 2182-2193, **2013**
[150] W.K. Patrick Lim, M. Mariatti, W.S. Chow, K.T. Mar, *Composites Part B: Engineering,* 43(2), 124-128, **2012**
[151] H.L. Ornaghi, H.S.P. Da Silva, A.J. Zattera, S.C. Amico, *Journal of Applied Polymer Science*, 125(S2), E110-E116, **2012**
[152] M. Fache, B. Boutevin, S. Caillol, *Green Chemistry*, doi 10.1039/C5GC01070E, **2015**
[153] M. Fache, R. Auvergne, B. Boutevin, S. Caillol, *European Polymer Journal,* 67, 527-538, **2015**
[154] J. Hong, D. Radojcic, M. Ionescu, Z.S. Petrovic, E. Eastwood*, Polymer Chemistry*, 5(18), 5360-5368, **2014**
[155] C.S. Kovash, E. Pavlacky, S. Selvakumar, M.P. Sibi, D.C. Webster, *ChemSusChem,* 7(8),2289-2294, **2014**
[156] N. Supanchaiyamat, A.J. Hunt, P.S. Shuttleworth, C. Ding, J.H. Clark, A.S. Matharu, *RSC Adanves*, 4(44), 23304-23313, **2014**
[157] G.M. Wu, D. Liu, G.F. Liu, J. Chen, S.P. Huo, Z.W. Kong, *Carbohydrate Polymers*, 127, 229-235, **2015**
[158]S. Benyahya, C. Aouf, S. Caillol, B Boutevin, J.P. Pascault, H. Fulcrand, *Industrial Crops and Products*, 53, 296-307, **2014**
[159]R. Chang, J. Qin, J. Gao, *J. Polym. Res*., 22(4),1-1, **2015**
[160] P. Kiliaris, C.D. Papaspyrides, *Chapter 1, Polymers on Fire*, 1-43, **2014**
[161] A.M. Sakharov, P.A Sakharov, S.M. Lomakin, G.E. Zaikov, *Chapter 7, Novel Class of Eco-Flame Retardants Based on Renewable Raw Materials,* 255-266, **2014**
[162] C. Réti, M. Casetta, S. Duquesne, S. Bourbigot, R. Delobel, *Polymers for Advanced Technologies*, 19(6), 628-635, **2008**
[163] S. Hu, L. Song, H. Pan, Y. Hu, X. Gong*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* 97, 109-115, **2012**
[164] M. Moreno, G. Lligadas, J.C. Ronda, M. Galià, V. Cadiz, *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry,* 50(15), 3206-3213, **2012**
[165] L.M. De Espinosa, J.C. Ronda, M. Galià, V. Cadiz, *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry,*47(16)4051-4063, **2009**
[166] J. Alongi, R.A. Carletto, F. Bosco, F. Carosio, A. Di Blasio, F. Cuttica, V. Antonucci, M. Giordano, G. Malucelli, *Polymer Degradation and Stability*, 99, 111-117, **2014**
[167] M. Canetti, F. Bertini, A. De Chirico, G. Audisio, *Polymer Degradation and Stability,* 91(3), 494-498, **2006**
[168] A. De Chirico, M. Armanini, P. Chini, G. Cioccolo, F. Provasoli, G. Audisio, *Polymer Degradation and Stability,* 79(1), 139-145, **2003**
[169] L. Ferry, G. Dorez, A. Taguet, B. Otazaghine, J.M. Lopez-Cuesta, *Polymer Degradation and Stability,* 113, 135-143, **2015**
[170] Y. Yu, S. Fu, P.A. Song, X. Luo, Y. Jin, F. Lu, Q. Wu, J. Ye, *Polymer Degradation and Stability,* 97(4), 541-546, **2012**
[171] P. Thirukumaran, A. Shakila, S. Muthusamy, *RSC Advances*, 4(13), 7959-7966, **2014**
[172] B.A. Howell, Y.G. Daniel, *Therm. Anal. Calorim.,* 121(1), 411-419, **2015**
[173] H. Vahabi, R. Sonnier, L. Ferry, *Polymer International*, 64(3), 313-328, **2015**
[174] R. Ménard, C. Negrell, L. Ferry, R. Sonnier, G. David, *Polymer Degradation and Stability*, 120, 300-312, **2015**
[175] R.E. Lyon, M.L. Janssens, *Flammability-Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, **2002**
[176] S.M. Correa, *Combustion Science an Technology*, 87(1-6), 329-362, **1993**

[177] X. He, A.H. Conner, J.A. Koutsky, *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry,* 30(4), 533-542, **1992**
[178] M.S. Holfinger, A.H. Conner, D.R. Holm, C.G. Hill, *The Journal of Organic Chemistry*, 60(6), 1595-1598, **1995**
[179] N. Grassie, M.I. Guy, N.H. Tennent, *Polymer Degradation and Stability,* 14(2), 125-137, **1986**
[180] S.V. Levchik, E.D. Weil, *Polymer International,* 53(12), 1901-1929, **2004**
[181] A. Celzard, W. Zaho, A. Pizzi, V. Fierro, *Materials Science an Engineering*, 527(16-17), 4438-4446, **2010**

ABSTRACT

The toxicity and the bioaccumumulative character of the usual halogenated flame retardants(RFX) lead to uses restrictions of the main FRX (PBDE) in the EU as REACH. The phosphorus-containing flame retardants (FRP) are suitable for the epoxy thermoset because of their action on the hydroxyl groups. Moreover, the FRP are less toxic than the FRX. With the rise of the biobased epoxy thermosets, the dependence on fossil fuels for the additives synthesis has become problematic. Thus, these works are designed in a sustainable development approach through the valorization of a biobased compound which is representative of the biobased phenolic structures. The directe functionalization of the phloroglucinol with phosphate functions has achieved a first generation of biobased additives FRP which exhibit a significant action in the condensed phase and reduce the heat released during the thermal degradation of the fire retarded thermosets. This effect results in a strong intumescence at macroscopic scale and the expanded residue acts as a barrier and leads to a partial degradation of the thermoset. However, these additives plasticize the thermoset network and reduce the glass and the mechanical transition temperatures. A two-steps functionalization of the phloroglucinol leads to two new biobased FRP, an additive (P3SP) and a reactive (P2EP1SP), with similar chemical structures. We were able to highlight the benefit of the reactive approach which favors the condensed phase action and the intumescence. Moreover, the reactive approach ensures the durability of the flame retarded thermoset properties. Since the reactive approach seems more efficient than the additive one, an other reactive FRP was synthesized, whose the structure was optimized to reduce the plasticizing effect of the phosphorus-containing group. Finally, the study of different 100% biobased phosphorus-containing thermosets highlighted that the disadvantages of the reactive approach may be balanced by the incorporation of a high functionality epoxy precursor or an aromatic curing agent.

Key-words: epoxy thermosets fire proofing, biobased phenolic compound, biobased phosphorus-containing flame retardants, Additive approach *vs* reactive approach, intumescence, 100 % biobased epoxy thermosets

RESUME

La toxicité avérée et le caractère bio-accumulatif des retardateurs de flamme halogénés usuels (PBDE) ont entrainé la mise en place de restrictions d'usage au sein de l'union européenne (REACH). Les retardateurs de flamme phosphorés (RFP) se sont imposés comme alternatives aux solutions halogénées pour leur moindre toxicité et leurs propriétés ignifugeantes adaptées à la composition chimique des résines époxy. Avec l'essor des résines époxy biosourcées, la dépendance aux ressources fossiles pour la synthèse des additifs en tout genre qui entre dans leur composition est devenue problématique. Ainsi, ces travaux s'inscrivent dans une dynamique de développement durable à travers la valorisation d'un composé biosourcé représentatif des structures phénoliques disponibles: le phloroglucinol. La fonctionnalisation directe du phloroglucinol par des groupements phosphates a permis de réaliser une première série d'additifs RFP biosourcés présentant une action ignifugeante prononcée en phase condensée qui réduit le pouvoir calorifique des matériaux ignifugés. A l'échelle macroscopique, une forte intumescence entraîne une décomposition partielle du matériau ignifugé par effet barrière du résidu formé. Cependant, ces additifs réduisent fortement les températures de transitions vitreuse et mécanique par plastification du réseau thermodurcissable. La fonctionnalisation en deux étapes du phloroglucinol a conduit à deux RFP biosourcés additif (P3SP) et réactif (P2EP1SP) de structures comparables. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'intérêt de l'approche réactive qui, en plus de garantir la durabilité des propriétés des matériaux ignifugés, permet une meilleure action en phase condensée qui entraîne une plus forte intumescence. L'approche réactive semblant plus performante, nous avons poursuivi avec la synthèse d'un dernier RFP biosourcé réactif (P2EP1P) dont la structure a été adaptée pour réduire l'effet plastifiant du groupement phosphoré. Enfin, l'étude de différents matériaux 100 % biosourcés contenant le RFP P2EP1P a montré que les inconvénients de l'approche réactive dus à la faible fonctionnalité du RFP réactif peuvent en partie être compensés par l'incorporation d'un co-précurseur époxy de haute fonctionnalité ou d'un agent de réticulation biosourcé aromatique.

Mots-clés: ignifugation de thermodurcissables époxy, valorisation de biophénols, retardateurs de flamme phosphorés biosourcés, approches additive *vs* approche réactive, matériaux époxy 100% biosourcés, intumescence