



## **Modifications chimiques de l'hexachlorocyclotriphosphazène-Préparation de retardateurs de flamme et de matériaux polymères ignifuges écologiques (Chemical modification of hexachlorocyclotriphosphazene – Preparation of flame retardants and ecological flame retardant polymers)**

**Mustapha EL GOURI and Ahmed EL HARFI**

*Laboratoire de Chimie Organique & Macromoléculaire, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Ibn Tofaïl, B.P. 133, 14000 Kénitra, Maroc*

Received in 14 Oct 2011, Revised 11 Nov 2011, Accepted 11 Nov 2011.

Corresponding author: Email : [gouri\\_mustapha@yahoo.fr](mailto:gouri_mustapha@yahoo.fr);

### **Abstract**

An overview of recent developments of the chemistry of halogen-free cyclotriphosphazene is presented in this paper. The polymers or reactive monomers containing cyclotriphosphazene are inherently flame retarding with P and N elements. They can be used on their own or added to current bulk commercial polymers to enhance flame retardancy. The chemical modification of cyclotriphosphazene is discussed along with thermal stability and flame-retardant properties of the subsequent materials.

*Key words* : Synthesis, cyclotriphosphazene, polymer, flame-retardant.

### **Résumé**

Une vue d'ensemble des développements récents de la chimie du cyclotriphosphazène non halogéné est présentée dans cet article. Les polymères ou les monomères réactifs à base de cyclotriphosphazène sont ignifugeants, grâce à la présence des éléments P et N. Ils peuvent être employés seuls ou être ajoutés en masse aux polymères commerciaux courants, pour augmenter leur stabilité thermique et le retardement de flamme. Les modifications chimiques du cyclotriphosphazène sont discutées avec la stabilité thermique et les propriétés ignifugeantes des matériaux produits.

*Mots clés* : Synthèse, cyclotriphosphazène, polymère, retardateurs de flamme.

### **1. Introduction**

Si les polymères possèdent souvent de remarquables propriétés physiques et chimiques, il n'en est pas toujours de même en ce qui concerne leurs propriétés de résistance au feu. Parmi les différentes approches envisageables pour améliorer les propriétés feu d'un matériau polymère, trois stratégies retiennent actuellement l'attention de la communauté scientifique et industrielle, à savoir :

- Synthèse de nouveaux précurseurs de matériaux composites possédant une bonne stabilité thermique et un bon comportement au feu [1-9];

- Intervenir au niveau de la macromolécule elle-même, en y greffant des fonctions destinées à améliorer sa stabilité thermique [10-12];

- Incorporation d'agents retardateurs de flamme de type réactifs.

Cette revue s'inscrit dans cette démarche, puisqu'elle concerne la synthèse de prépolymères applicables comme précurseurs de matériau polymère ignifuge, durcisseurs, et comme additifs réactifs retardateurs de flamme dans des matrices conventionnelles.

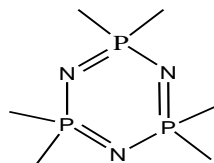
Les dérivés phosphorés-azotés sont connus pour leurs bonnes propriétés thermiques et font partie d'une nouvelle génération de retardateurs de flamme non halogénés [13]. De plus, contrairement aux retardateurs de flammes traditionnels [14], ils sont considérés comme ignifugeants écologiques [15]. Pour cela, notre choix a porté sur la modification chimique du précurseur hexachlorocyclotriphosphazène, pour préparer des matériaux à comportement thermique et au feu amélioré.

Le cyclotriphosphazène peut être incorporé dans la chaîne macromoléculaire lors de l'homopolymérisation ou la copolymérisation, par la modification de la surface du matériau polymère ou par mélange. Ce composé ignifuge agit la plupart du temps dans la phase condensée en augmentant la quantité de résidu ou de char carboné. Il existe deux mécanismes permettant la formation de char: (a) redirection des réactions chimiques au moment de la décomposition en faveur des réactions produisant le carbone plutôt que les gaz CO ou CO<sub>2</sub> et (b) formation d'une couche extérieure de char protecteur. Les transformations chimiques des composés contenant du phosphore et leur participation dans toutes les étapes du processus de combustion de polymère ne sont pas encore entièrement comprises. Néanmoins, l'évidence de leur importance pratique dans le développement des retardateurs de flamme non halogénés est abondante dans la littérature. Parfois, les retardateurs de flamme phosphorés maintiennent toujours quelques halogènes, qui peuvent avoir des effets synergiques dans les matériaux polymères avec des impacts sur l'environnement minimaux.

Dans cette revue, nous présentons des stratégies de synthèse qui ont été mises en place pour fonctionnaliser le cyclotriphosphazène. Ces stratégies reposent sur la modification chimique de l'hexachlorocyclotriphosphazène par des groupements fonctionnels réactifs pour conduire à des prépolymères utilisés dans de nombreuses applications : matériaux polymères, revêtements, retardateurs de flamme, etc.

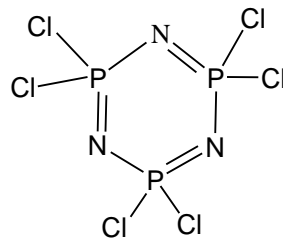
## 2. Cyclotriphosphazènes

Les cyclotriphosphazènes avec les atomes squelettiques d'azote et de phosphore présentent des propriétés thermiques peu communes, telles que le retardement de flamme et l'autoextinguibilité. Ce sont des matériaux inorgano-organiques, de nature oligomère (cyclique ou cyclolinéaire) ou polymère, caractérisés par l'unité structurale suivante (figure 1):



**Figure 1.** Structure du cyclotriphosphazène.

Quand les cyclotriphosphazènes sont incorporés dans la matrice des polymères thermodurcissables, ou greffés sur la chaîne macromoléculaire d'un thermoplastique, ils peuvent améliorer le comportement thermique et la résistance à la flamme des polymères. Ces matériaux offrent de grandes perspectives technologiques, parce qu'ils peuvent être employés comme point de départ pour la synthèse des cyclotriphosphazènes substitués ou partiellement substitués contenant des groupements organiques et/ou organométalliques. En raison de la nouveauté dans leur structure, leurs fonctionnalités et leur polyvalence dans la transformation chimique, les cyclotriphosphazènes méritent une présentation détaillée. Ces cyclotriphosphazènes sont d'habitude synthétisés à partir du hexachlorocyclotriphosphazène comme matériau de départ contenant six atomes réactifs de chlore (figure 2).

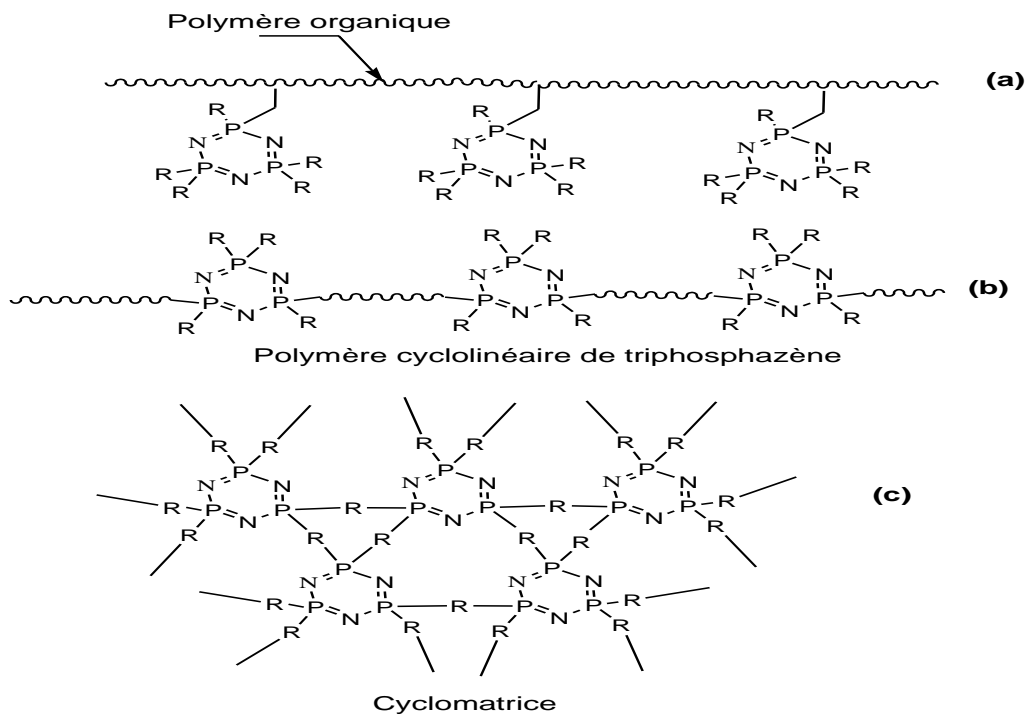


**Figure 2.** Structure chimique de l'hexachlorocyclotriphosphazène.

La réactivité extrême des atomes de chlore pour la substitution nucléophile peut être employée pour introduire un certain nombre de groupes fonctionnels pour les convertir en intermédiaires réactifs. Cette conversion permet la préparation de nouveaux monomères et polymères. Ces polymères peuvent être de trois types (figure 3):

- (a) celui dans lequel un polymère organique possède un cyclophosphazène comme substituant,
- (b) celui dans lequel un cyclophosphazène est incorporé au sein même du squelette organique (polymères cyclolinéaires),
- (c) celui dans lequel le cyclophosphazène forme une matrice.

Les cyclotriphosphazènes sont subdivisés selon les groupes fonctionnels attachés aux molécules.



**Figure 3.** Les différents types de polymères à base de cyclophosphazène.

### 2.1. Phosphazènes contenant les groupes hydroxyle et époxyde

Les cyclotriphosphazènes contenant la fonction hydroxyle sont des intermédiaires importants, qui peuvent être modifiés pour produire de nouveaux dérivés [6,7,16-22]. Plusieurs auteurs ont décrit la synthèse de résines époxydes à base de cyclophosphazène.

Dans le laboratoire de Gleria et al. [16,17], l'hexakis(4-hydroxyphénoxy)-cyclotriphosphazène (OHPOP) a été mis à réagir avec les doubles liaisons carbone-carbone de bromures d'acyle ou de bromure d'allyle en présence de bases, pour donner des phosphazènes insaturés qui ont été plus tard époxydés en utilisant l'acide 3-chloroperoxybenzoïque (MCPBA). La réaction directe avec l'épichlorhydrine donne un produit époxydé semblable (figure 4) [16,17].

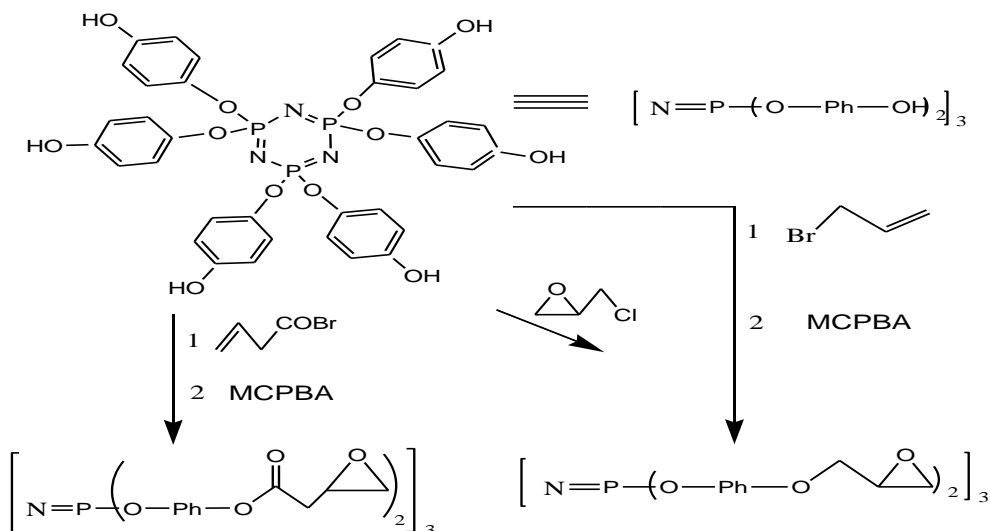


Figure 4. Fonctionnalisation de cyclophosphazène contenant le groupe hydroxyle.

La réaction partielle avec le diéthylchlorophosphate, suivie par une réaction avec l'épichlorhydrine, permet l'obtention d'un phosphate et d'un cyclotriphosphazène contenant les groupes époxydes PPCTP (figure 5) [18]. Par rapport à Epon 828 et à DER 732, deux résines de DEGBA (diglycidyléther du bisphénol A), cette résine époxyde à une réactivité plus élevée avec les durcisseurs diamines, tels que le DDM (diamino diphenylméthane), l'ODA (diamino diphenyloxyde), DICY (dicyanodiamide) et la DDS (diamino diphenylsulfone), une telle réactivité reflète la présence du groupe attracteur d'électrons du cyclotriphosphazène.

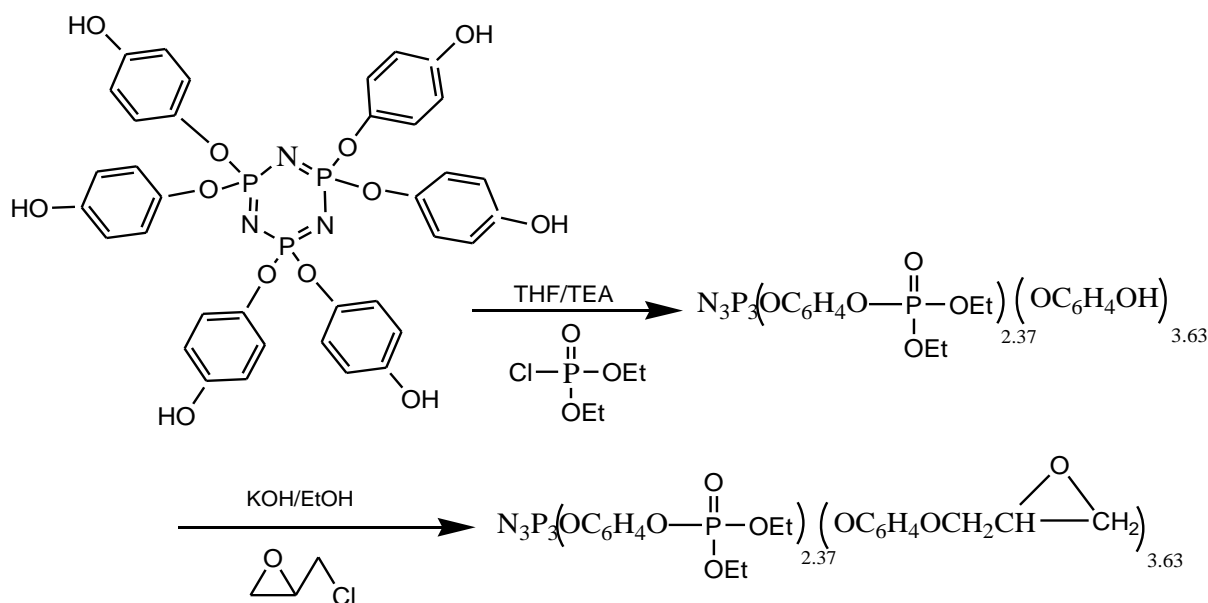
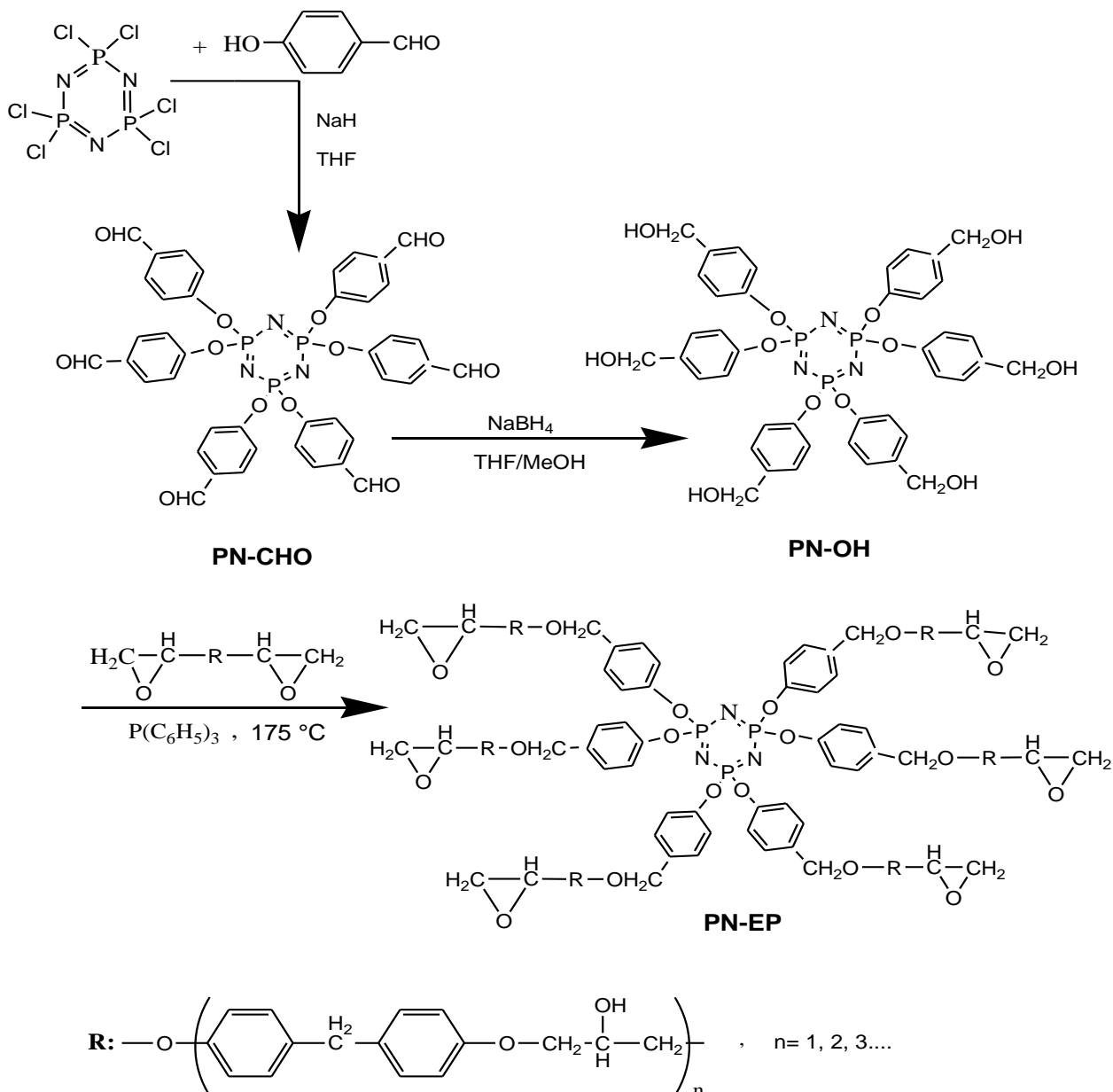


Figure 5. Synthèse de cyclophosphazène contenant le phosphate et la résine époxyde.

Liu et Wang [5] ont préparé l'hexakis(4-hydroxyméthylènephénoxy)-cyclotriphosphazène (PN-OH) comme intermédiaire pour synthétiser la résine époxyde à base de cyclophosphazène. Le protocole repose sur la substitution nucléophile du chlore de l'hexachlorocyclotriphosphazène par le 4-hydroxybenzaldéhyde, ce qui conduit à l'obtention du hexakis(4-aldéhydephénoxy)-cyclotriphosphazène. Ce nouveau composé sera par la suite réduit au niveau des aldéhydes en fonctions hydroxyles pour donner l'hexakis(4-hydroxyphénoxy)-cyclotriphosphazène (PN-OH). Ce dernier va réagir avec le diglycidyléther du bisphénol A pour obtenir finalement le cyclophosphazène contenant le groupe époxyde (Figure 6).

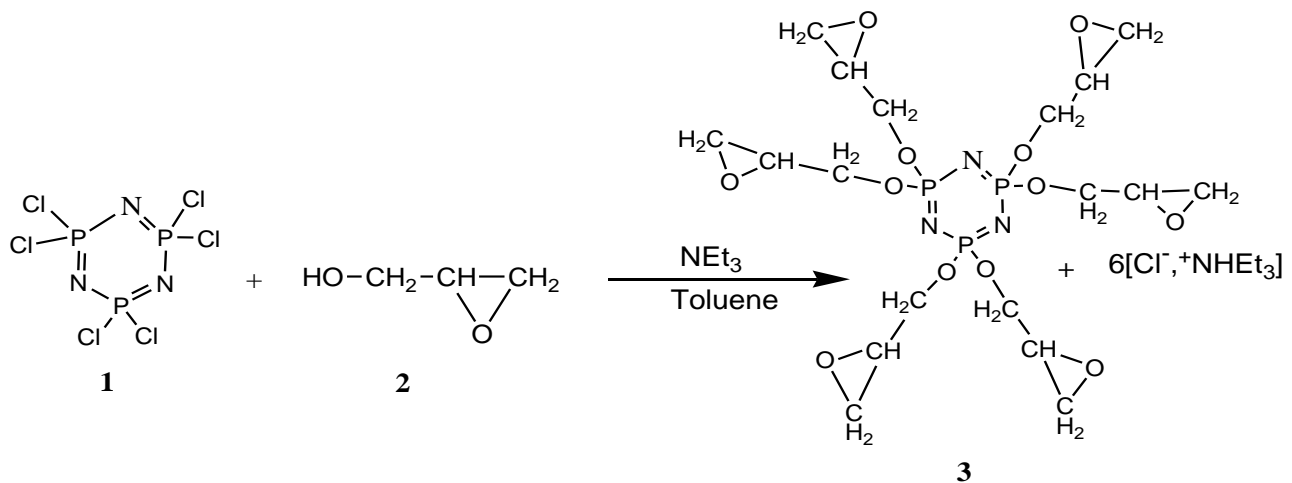


**Figure 6.** Synthèse du cyclophosphazène contenant la fonction époxyde à partir de l'hexakis (4-hydroxyméthylènephénoxy)-cyclotriphosphazène.

La résine ainsi synthétisée a été par la suite durcie par des durcisseurs diamines aromatiques. L'analyse thermogravimétrique des échantillons préparés montre une meilleure stabilité thermique à

température élevée. Cette analyse met en évidence l'action en phase condensée du cyclophosphazène pour protéger le matériau par une couche protectrice qui se forme à la surface de l'échantillon.

El Gouri et al. ont préparé l'hexaglycidyl cyclotriphosphazène (HGCP) par condensation du glycidol sur l'hexachlorocyclotriphosphazène [1,23,24]. Ce type de réaction, dont le schéma général est présenté sur la figure 7, est bien connu dans la littérature [25,26]. Elle s'effectue en une seule étape : la formation d'un groupe nucléophile par déprotonation au moyen d'une base de la fonction hydroxyle du glycidol (2), suivie d'une attaque nucléophile sur les sites possédant les halogènes de l'hexachlorocyclotriphosphazène (1). Le résultat est l'obtention d'un produit de condensation (3) et la formation de sel.



**Figure 7.** Synthèse de l'hexaglycidyl cyclotriphosphazène (HGCP).

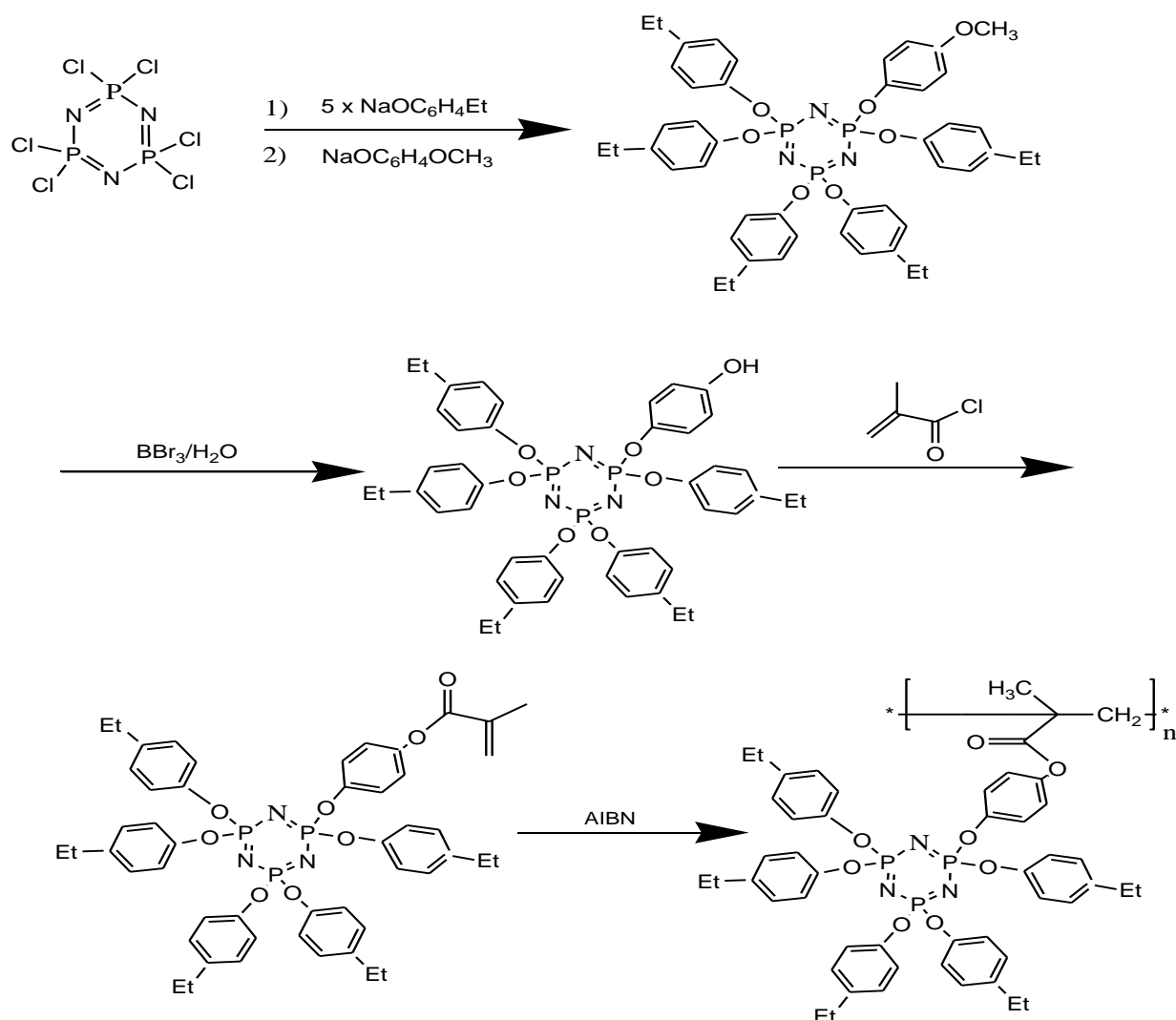
Pour la synthèse de l'HGCP, le protocole décrit au paragraphe précédent a été suivi. La méthode comporte l'addition d'une solution de  $(\text{NPCI}_2)_3$  dans le toluène à une solution de triéthylamine dans le toluène contenant le glycidol. La réaction conduit à la formation exclusive de l'hexaglycidyl cyclotriphosphazène, confirmée par les spectres RMN  $^{31}\text{P}$  du mélange réactionnel qui montrent l'apparition d'un singulet vers +9.32 ppm, caractéristique de l'HGCP, et la disparition du signal à +20 ppm, caractéristique de l'hexachlorocyclo-triphosphazène.

L'universalité de ce prépolymère réside dans le fait qu'il peut être utilisé comme précurseur de matériau composite ou en tant qu'additif réactif retardateur de flamme.

Pour la première application, l'HGCP a été engagé dans un processus de réticulation avec le durcisseur MDA (méthylène dianiline). Le produit élaboré est un matériau dur, insoluble et infusible. Par rapport au matériau standard élaboré avec la résine conventionnelle DGEBA, les études thermogravimétriques et de flammabilité ont permis de montrer la bonne stabilité thermique à température élevée et la propriété ignifuge du matériau.

Dans la mesure où l'état de dispersion influence les performances feu des composites, il a été vérifié qu'une dispersion de 20% d'HGCP dans le DGEBA conduit à un système homogène exempt d'agglomérats, grâce à la bonne compatibilité de l'HGCP vis-à-vis du DGEBA. Il a été démontré qu'une telle dispersion résulte des fonctions époxydes qui entourent le cyclophosphazène, et favorisent par conséquent la compatibilité entre le DGEBA et l'HGCP. Cette propriété exigée pour les additifs feu, ainsi que la présence simultanée du phosphore et l'azote, ont permis d'utiliser l'HGCP comme additif réactif retardateur de flamme.

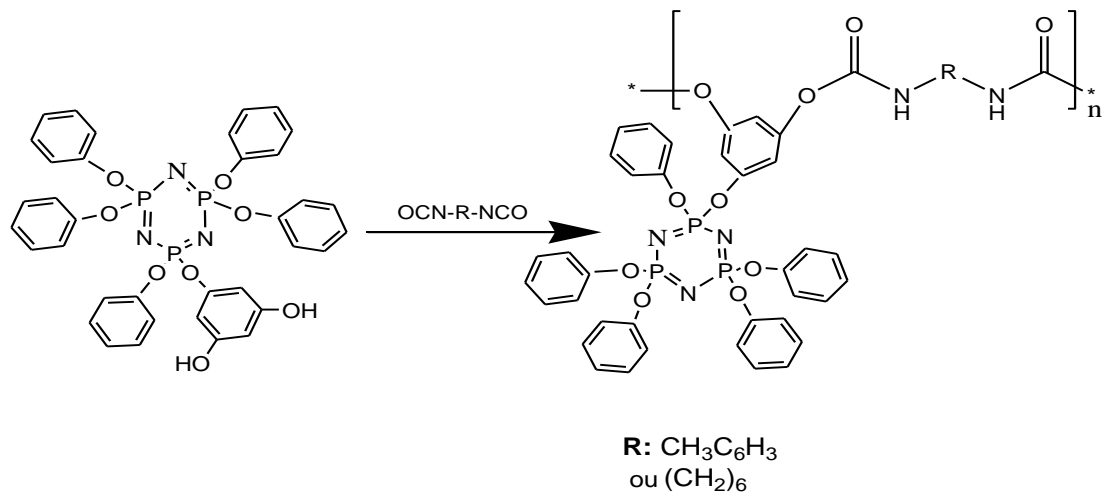
Rez et De Jaeger [6] ont utilisé la stœchiométrie contrôlée pour synthétiser le (*4-hydroxyphénoxy*) pentakis(*éthylphénoxy*) cyclotri phosphazène avant sa conversion en substituant de méthacrylate (Figure 8).



**Figure 8.** Synthèse et polymérisation de monométhacrylate substitué pentakis(4-éthylphénoxy) cyclotriphosphazène.

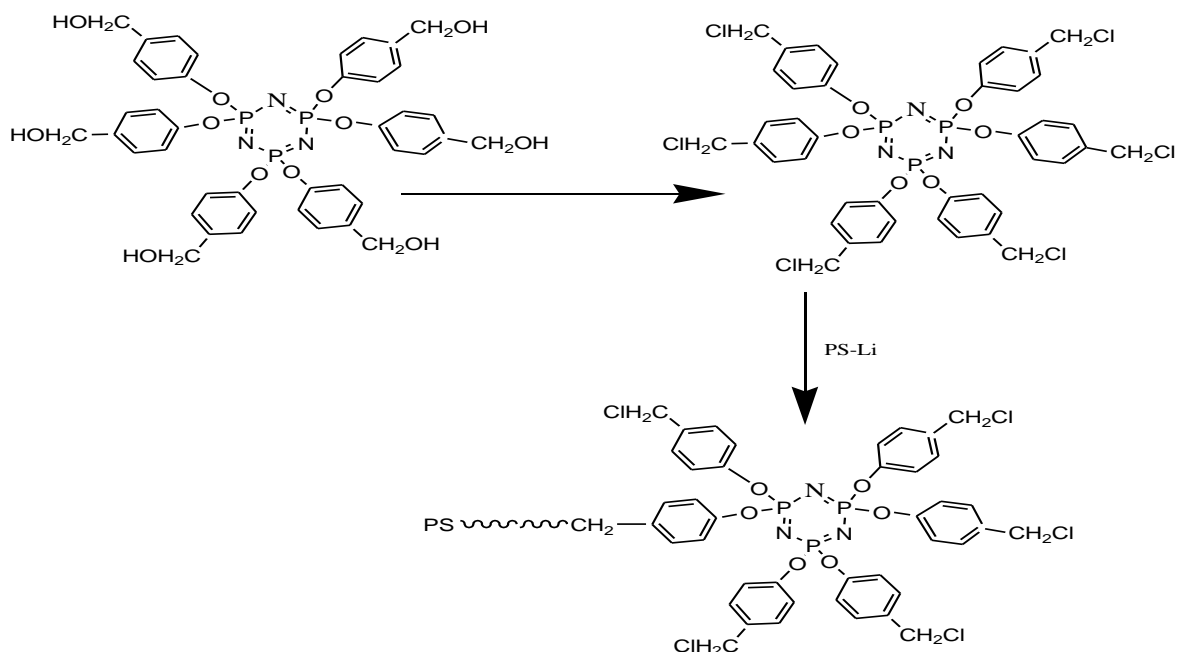
Ce composé a été polymérisé en utilisant l'AIBN (Azobis isobutyronitrile) dans le THF (Tétrahydrofurane) via la polymérisation radicalaire, et un nouveau poly(méthacrylate) contenant le groupe cyclotriphosphazène a été produit [7,19]. Le comportement thermique du polymère a été comparé à celui du méthacrylate non modifié de poly(phényle). Pour  $M_w = 159\ 000\ \text{g/mol}$ ,  $M_w/M_n = 2$ , ce polymère a montré une perte de poids entre 360 et 500 °C, contre 260 et 430 °C pour le méthacrylate de poly(phényle). Ce résultat est un exemple parfait de l'amélioration du comportement retardateur de flamme et de la stabilité thermique des polymères organiques grâce à l'incorporation du cyclotriphosphazène en tant que groupement lié.

Un dihydroxycyclotriphosphazène a été synthétisé via un mode semblable et a été employé pour préparer de nouveaux polyuréthanes contenant le cyclotriphosphazène (Figure 9) [20]. L'analyse thermogravimétrique (ATG) sous air a prouvé que les températures exigées pour une perte de poids de 10% étaient 274 et 287 °C pour les deux polymères, respectivement. Ces températures sont beaucoup plus hautes que celle du polyuréthane préparé à partir de 1,3-bis(hydroxyl) benzène (209 °C). Ce résultat démontre à nouveau que l'incorporation du cyclotriphosphazène augmente le comportement retardateur de flamme et la stabilité thermique des polymères.

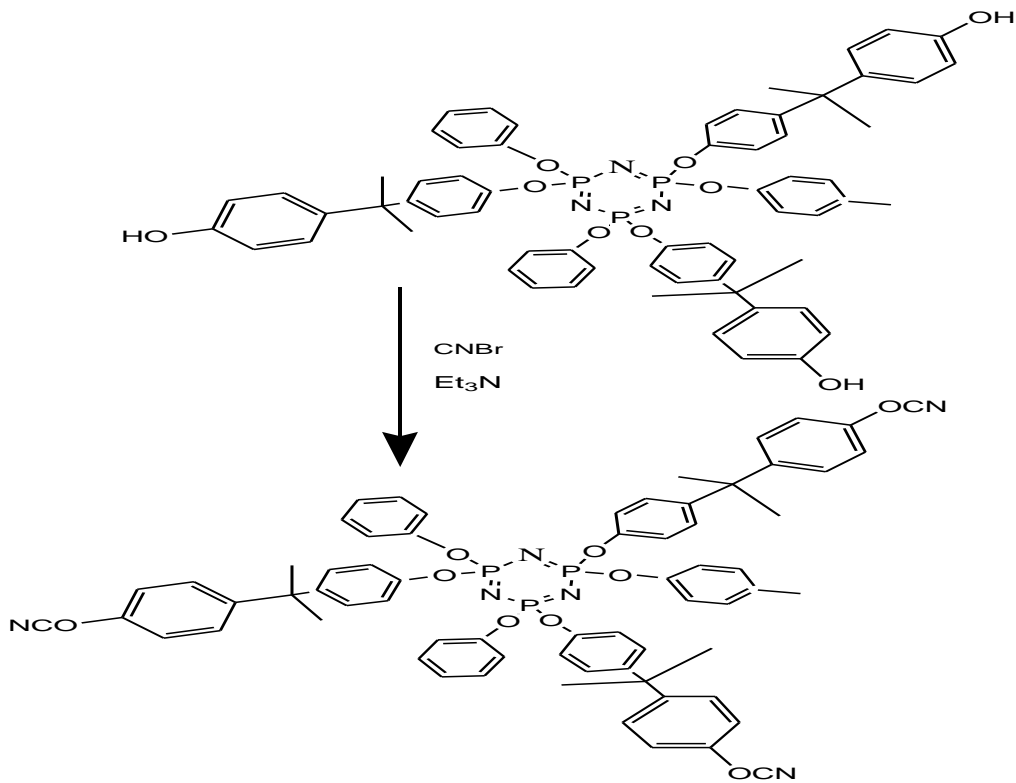


**Figure 9.** Synthèse de polymère hybride (cyclophosphazène-uréthane).

Les groupes hydroxyles peuvent contribuer à d'autres réactions produisant des précurseurs de nouveaux dérivés polymères phosphazènes. Ainsi, un cyclotriphosphazène contenant le groupe hydroxyle a été employé par Inoue et al. et par Chang et al.[8,9] pour préparer le polystyrène (PS) avec des groupes multifonctionnels (Figure 10). Il a été converti en groupes chlorures benzyliques, puis couplé avec le poly(styryllithium) pour obtenir un polystyrène contenant cinq groupements terminaux chlorures de benzyle. D'autres fonctionnalisations pour préparer un polymère en étoile sont également possibles, selon le rapport des concentrations de l'amorceur et du composé de cyclotriphosphazène. La substitution du cyanato sur le cyclotriphosphazène conduit à la transformation du groupe hydroxyphényle en cyanatophényle (Figure 11) [21]. L'introduction du groupe cyclotriphosphazène pour former un réseau thermodurci, comportant le cyclophosphazène et les cyclotriazines, améliore le comportement retardateur de flamme de la matrice du système (ester-cyanate), et ceci s'accompagne de la résistance à hautes températures et d'une bonne aptitude à la transformation.

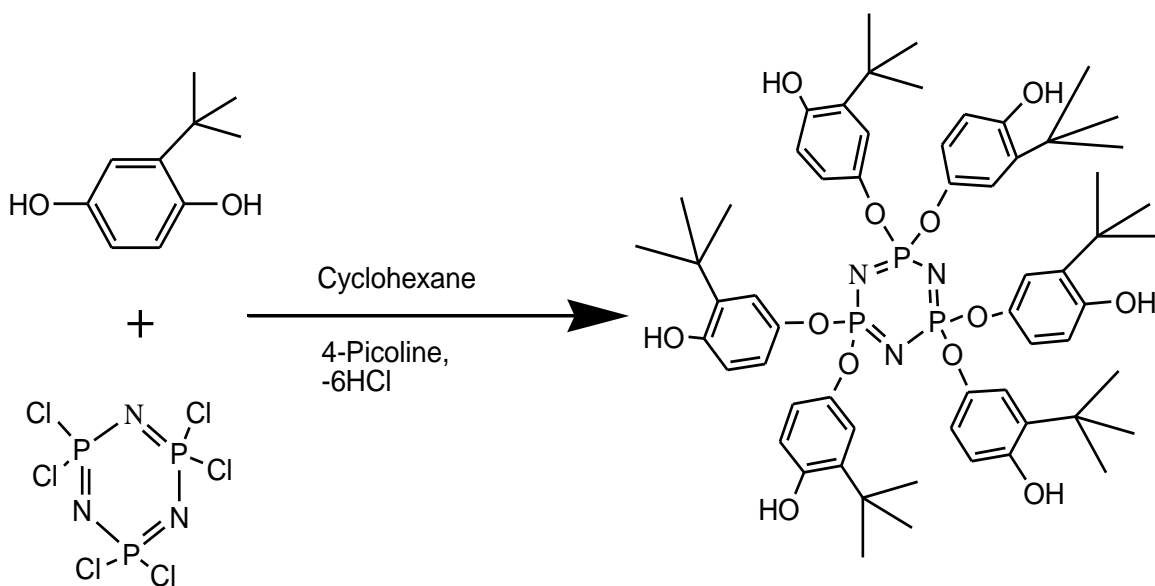


**Figure 10.** Couplage d'un polystyrène actif avec le cyclophosphazène.



**Figure 11.** Synthèse de cyanatophényl cyclophosphazène.

Stewart et al. ont synthétisé l’hexa-(*tert*-butylhydroquinone)cyclotriphosphazène (tbuHQCP) par condensation de l’hexachlorocyclotriphosphazène et d’hydroxyle de *tert*-butylhydroquinone en présence de cyclohexane et de 4-picoline [22]. Cette condensation est une réaction régiospécifique avec le groupe *tert*-butyle, qui permet le positionnement de ce dernier loin de l’hétérocycle de cyclophosphazène (figure 12).



**Figure 12.** La synthèse de l’hexa-(*tert*-butylhydroquinone)cyclotriphosphazène.

Le nouveau cyclophosphazène ainsi synthétisé a été mis à réagir avec une série de réactifs pour produire de nouveaux matériaux de type cyclomatrice à comportement thermique amélioré (La température

de début de dégradation est de l'ordre de 207°C). Ces matériaux sont conçus pour être utilisés dans des applications comme l'élaboration des membranes.

Modesti et al [27] ont synthétisé deux cyclotriphosphazènes, contenant la fonction OH, le premier avec six groupes hydroxyles, l'hexakis [p- (hydroxyméthyl) phénoxy] cyclotriphosphazène (PN6) et le deuxième avec deux groupes hydroxyles, le 2,2- di- [p- (hydroxyméthyl)phénoxy]–4,4,6,6-bis[spiro (2',2"-dioxo-1',1"-biphényl)] cyclotriphosphazène (PN2) (figure 13). Ils les ont été employés dans la préparation de mousse rigide de polyuréthane modifié soit seuls comme des composés contenant la fonction OH, soit mélangés avec des composés polyols.

Les données thermogravimétriques ont démontré que l'introduction du phosphazène mène à l'amélioration significative de la stabilité thermique en atmosphère inerte ou oxydante. L'introduction de PN6 et de PN2 donne une augmentation semblable de la stabilité, mais un meilleur comportement est obtenu avec la mousse contenant PN2. La caractérisation de la résistance au feu prouve que l'introduction croissante de phosphazène mène également à une amélioration significative de la réaction au feu des matériaux ; l'indice limite d'oxygène est plus haut en présence de PN2 qu'en présence de PN6, probablement en raison du taux plus élevé du phosphazène et de la structure aromatique dans la formulation.

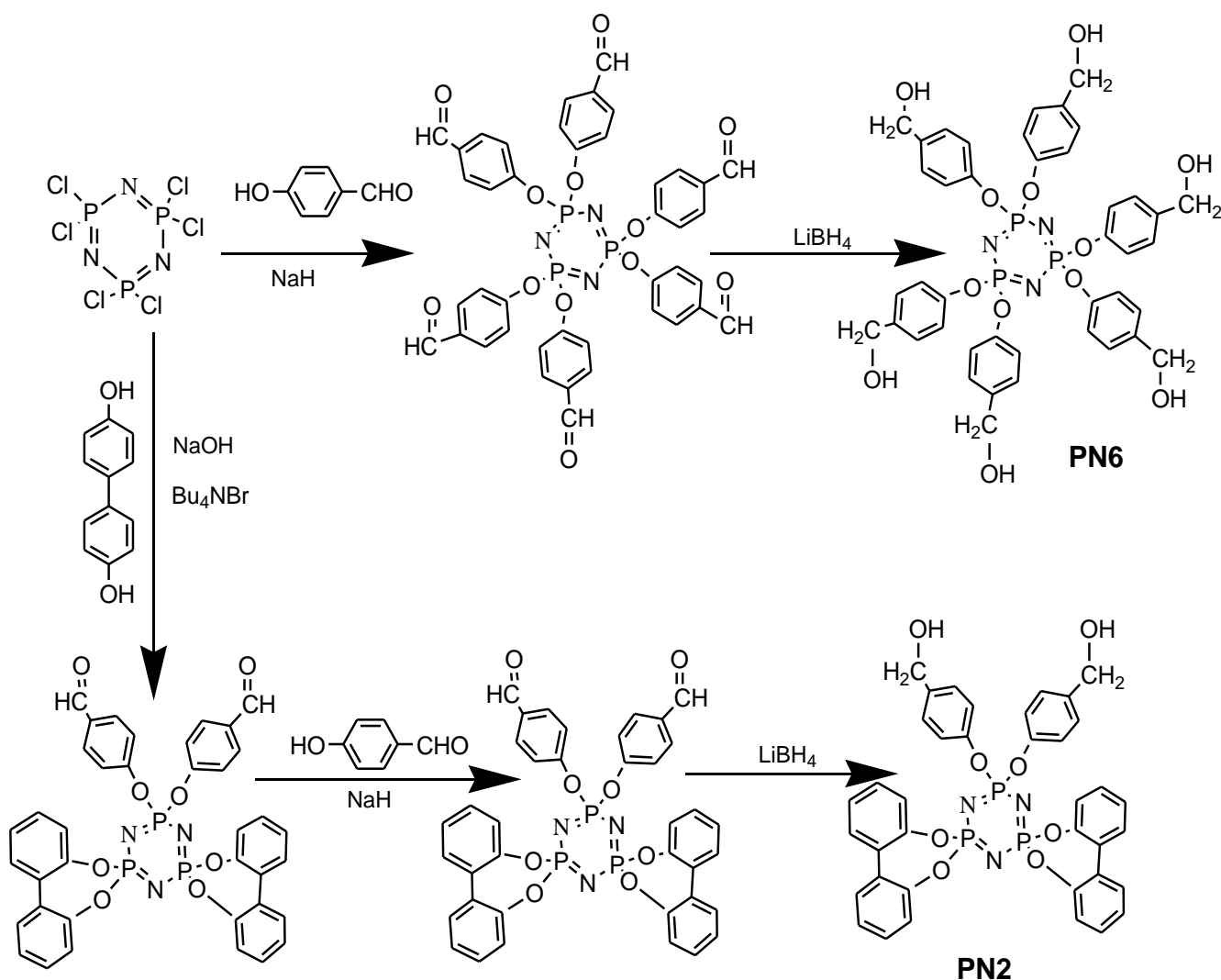
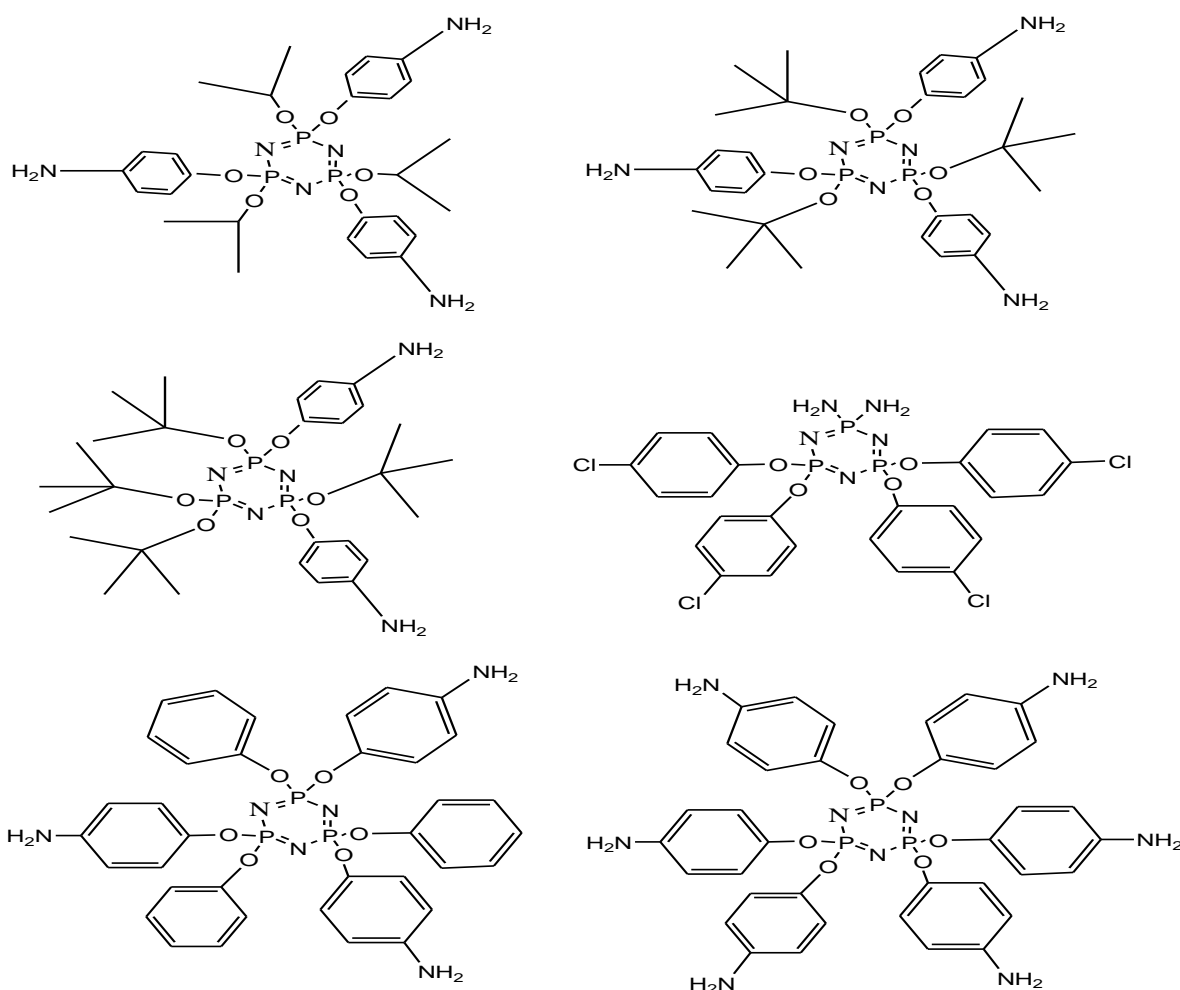


Figure 13. Préparation des cyclotriphosphazènes PN6 and PN2.

## 2.2. Phosphazènes contenant le groupe amine

Les cyclotriphosphazènes contenant les groupes aminés forment une autre famille de phosphazènes, qui offrent de nombreuses possibilités d'applications comme durcisseurs de résines époxydes (*figure 14*) [28-37]. Levchik et al. [28] ont synthétisé trois cyclotriphosphazènes contenant des groupes aminés et ont examiné la stabilité thermique de ces composés en utilisant la DSC, la volatilisation thermique et l'ATG. À une température de chauffe vers 600 °C, le composé triisopropoxy a montré trois étapes principales de la perte de poids, tandis que les deux autres montrent le recouvrement de deux étapes. La première étape de décomposition thermique du composé triisopropoxy est observée entre 150 et 200 °C, où l'élimination d'une partie des substituants aliphatiques et de la polymérisation se sont produites. L'ouverture du cycle cyclotriphosphazène, l'élimination des aliphatiques, de l'ammoniaque, et la formation des structures réticulées ont eu lieu entre 220 et 370 °C. Une structure phosphoreuse d'oxynitride, liée aux polyaromatiques carbonisés, a été formée dans la troisième étape de la décomposition thermique, accompagnée de l'élimination des composés aromatiques et des fragments de chaîne, à 400-500 °C. L'évaporation simultanée des composés trinéopentoxy et tétranéopentoxy, l'ouverture du cycle phosphazène et l'élimination des substituants aliphatiques avec la formation d'une structure réticulée de polymère se sont produits entre 210 et 350 °C. Une structure phosphoreuse carbonisée d'oxynitride-aromatique semblable à celle du composé triisopropoxy a été formée à 350-600 °C.



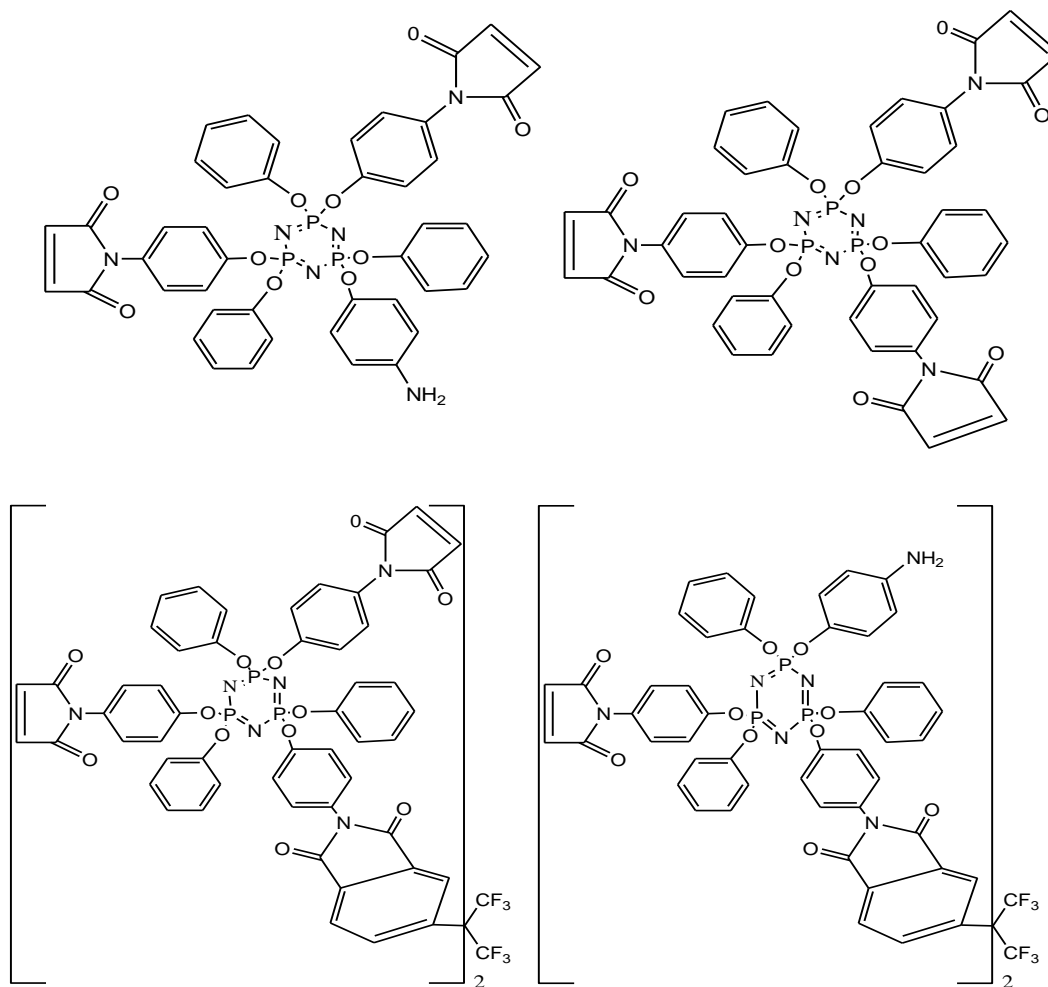
**Figure 14.** Structures des amines cyclophosphazènes utilisées comme durcisseurs pour les résines époxydes.

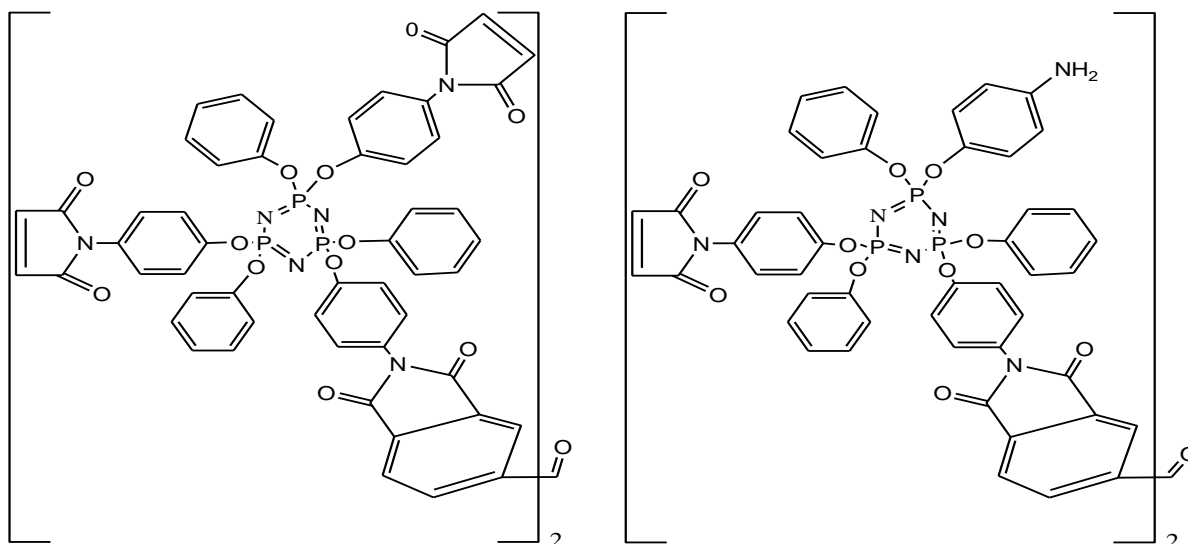
La stabilité thermique plus élevée des pentoxy phosphazènes est attribuée à la restriction du transfert d'hydrogène dans le substituant néopentoxy en raison de la présence d'un carbone quaternaire. Un cyclotriphosphazène non spécifié a été employé en tant qu'ignifugeant et durcisseur par les mêmes groupes

de recherche dans les formulations d'époxydes durcies et non durcies [29]. La formulation optimale des époxydes non durcies a montré des avantages significatifs en termes d'inflammabilité améliorée (taux maximal de dégagement de la chaleur, RHR, <30%), de fumée réduite de (35%) et d'émission du gaz toxique (CO, < 40%), mais sans réduction significative de T<sub>g</sub>, lorsqu'elle a été comparée à une formulation époxyde de structure non retardateur de flamme. Le cyclotriphosphazène aminé de tétrachlorophényle a été employé pour raccourcir le temps de durcissement et pour améliorer la résistance thermique [30]. Les propriétés mécaniques de la résine époxyde résultante sont comparables à celles de la résine époxyde trifonctionnelle TACTIX 742<sup>®</sup> (T742) durcie par un agent de réticulation trispénol PA<sup>®</sup> (TPPA) avec un rapport optimum du système de trois composants du T742/TPPA/amino cyclotriphosphazène de 1/0.8/0.1 à 1/0.7/0.1. Les aminophénoxycyclotriphosphazènes ont été également employés en tant qu'agent de réticulation pour la résine époxyde commerciale DEN438 [31].

L'analyse thermogravimétrique (ATG) des matériaux préparés par durcissement de la résine DEN438 avec les aminophénoxycyclotriphosphazènes a montré la stabilité thermique jusqu'à 340-350 °C. Le rendement de char obtenu sous azote à 800 °C était d'environ 42-55% et en air à 700 °C était d'environ 32-40%. La valeur de LOI (limiting oxygen index : quantité minimale d'oxygène nécessaire pour entretenir la combustion) de 55 est meilleure que pour les systèmes de résine époxyde généralement utilisés et est un bon indicateur du comportement retardateur de flamme de ces matériaux.

A part leur application en tant que durcisseurs des résines époxydes, l'autre application majeure de ces amino cyclophosphazènes a été la préparation des dérivés de bis ou tri-maléimido cyclophosphazènes et leur polymérisation pour obtenir des polymères à comportement thermique élevé (figure 15).

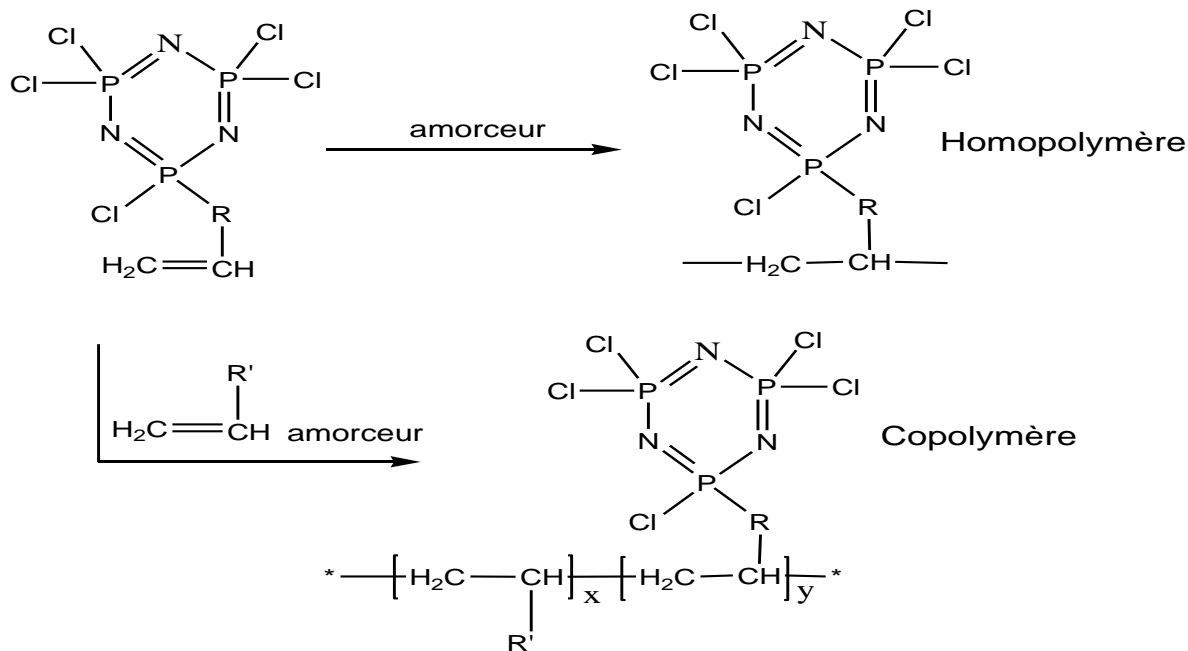




**Figure 15.** Les monomères maléimido cyclophosphazènes.

### 2.3. Phosphazènes contenant les groupes insaturés carbone-carbone

La synthèse des cyclotriphosphazènes contenant le vinyle permet par homopolymérisation ou copolymérisation radicalaire de produire les polyvinyles ignifuges (figure 16).



**Figure 16.** Synthèse de polymère vinylique à base de cyclophosphazène comme substituant.

A titre d'exemple cette méthode à été utilisée avec succès pour préparer des homopolymères à partir des cyclophosphazènes  $N_3P_3X_5(OR)CH=CH_2$   $X=Cl, F$  ;  $R=C_6H_4C_6H_4$  [38];

$N_xP_xCl_{2x-1}OCH=CH_2$   $X=3,4$  [7];  $N_3P_3Cl_5ORO(O)CC(Me)=CH_2$   $R=(CH_2)_2$  [39],  $(CH_2)_{3,4}$  [40];  $(NPCl_2)_2NP(Me)CH_2C_6H_4CH=CH_2$  [41]. Tous les polymères ainsi obtenus se décomposent avec formation importante de résidus. Dans le cas des polymères obtenus à partir de  $N_3P_3Cl_5(C_6H_4C_6H_4)CH=CH_2$  ces

résidus qui dépendent de la masse moléculaire représentent 59 à 65% de la masse initiale à 800°C sous azote, et 55 à 63% sous air.

Des copolymères ont été également synthétisés à partir des dérivés  $N_3P_3X_4YR$  (X=F, Cl, Y=F, Cl, Me, i-Pr (isopropyle)  $[-CH(CH_3)_2]$ ; R= C(Me)=CH<sub>2</sub>; C(OEt)=CH<sub>2</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CMe=CH<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=CH<sub>2</sub>; OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=CH<sub>2</sub>; OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=CH<sub>2</sub>; O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OC(O)CMe=CH<sub>2</sub>) associés au styrène et au MMA (méthacrylate de méthyle). Pour la plupart des copolymères une augmentation de la stabilité thermique (par rapport à l'homopolymère organique) est observée, et des résidus importants sont également obtenus [39, 41-45].

Un homopolymère polyméthacrylate-cyclophosphazène a été obtenu par polymérisation radicalaire du (4-(méthacryloyloxy)phénoxy)penta(4-éthylphénoxy) cyclophosphazène préparé par réaction du (4-hydroxyphénoxy)-penta(phénoxy) cyclophosphazène avec le (chlorure de méthacryloyle) [6]. L'analyse thermique sous air de ce polymère comparée à celle du poly(phényl méthacrylate) montre que, l'introduction du cyclophosphazène permet d'améliorer sa stabilité thermique. La masse résiduelle à 500°C est en effet de 43% dans le cas du polymère hybride alors que le poly(phényl méthacrylate) est totalement décomposé à la même température.

Des copolymères hybrides PMMA-cyclophosphazène ou polystyrène-cyclophosphazène ont également été synthétisés par copolymérisation initiale du MMA ou du styrène avec la diphenyl-p-styrylphosphine, suivie de la réaction du copolymère formé avec  $N_3P_3(OR)_5N_3$  (R=Ph ; CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) [46] (figure 17). Une étude systématique des copolymères ainsi obtenus a été réalisée afin d'évaluer leurs performances pour le retard au feu. A titre d'exemple dans le cas du polystyrène, pour un taux de charge de 10 % mol en cyclophosphazène la valeur du LOI augmente de 22% (pour le polystyrène) à 28% (R= CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) et 33% (R=Ph). Les résidus obtenus à 650°C représentent 7,1 et 18,7% en poids respectivement.

Si le cyclophosphazène contient trois (ou plus) fonctions polymérisables, la croissance des chaînes se fait alors dans trois directions conduisant à la formation de matériaux réticulés (polymères de type cyclomatrice). Un exemple particulièrement intéressant concerne le polymère obtenu par polymérisation thermique du tri(aminophénoxy) tri(maléimidophénoxy)-cyclophosphazène [47]. Ce polymère possède en effet une remarquable stabilité thermique et sa décomposition thermique produit des résidus importants, 82% à 800°C sous azote, et 81% à 700°C sous air. Des tissus traités avec ce polymère ne brûlent pas dans l'oxygène pur (LOI 100%) même à 300°C.

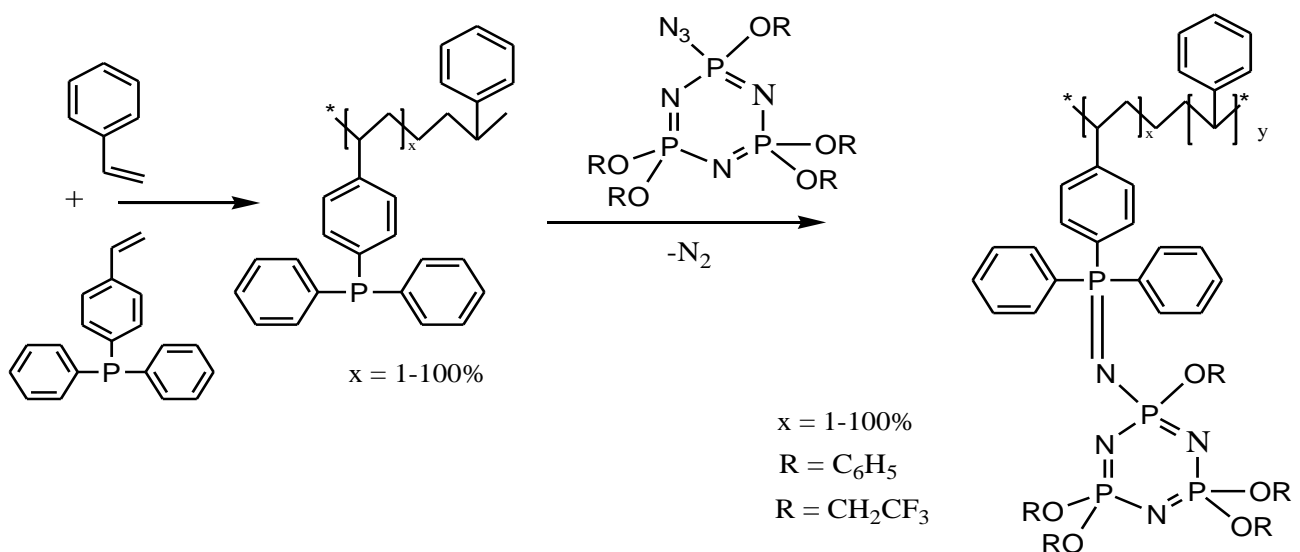
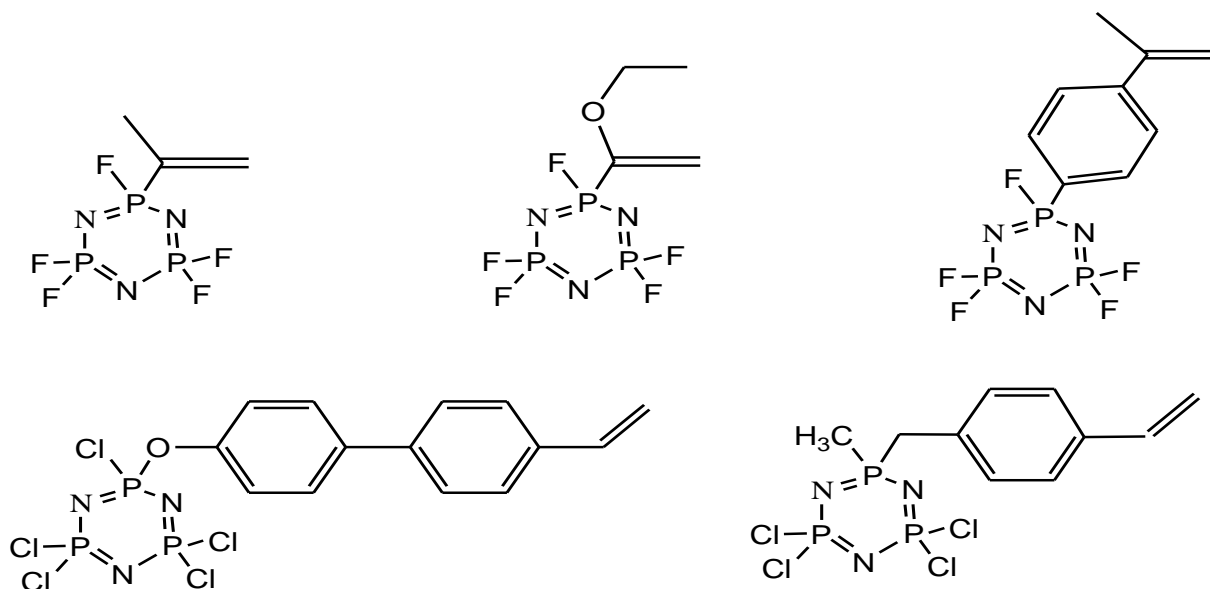


Figure 17. Synthèse de copolymères polystyrène-cyclophosphazène.

La figure 18 représente des cyclophosphazènes vinyliques qui ne sont pas particulièrement réactifs vis-à-vis de l'homopolymérisation, mais qui peuvent être incorporés dans des réseaux contenant des polymères organiques tels que le polystyrène ou les poly(méthacrylate)s. Par exemple, Immanuel Sevaraj et Chandrasekhar ont démontré que le composé 2-(4'-vinyl-4-biphényloxy)pentachlorocyclotriphosphazène (CPHVB) pouvait être copolymérisé avec l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle et le méthacrylate de méthyle. Ils ont signalé que les copolymères contenant le cyclotriphosphazène sont thermiquement plus stables que l'homopolymère de CPHVB [45].



**Figure 18.** Cyclophosphazène contenant le groupe vinyle.

#### 2.4. Phosphazènes contenant le groupe carbonyle

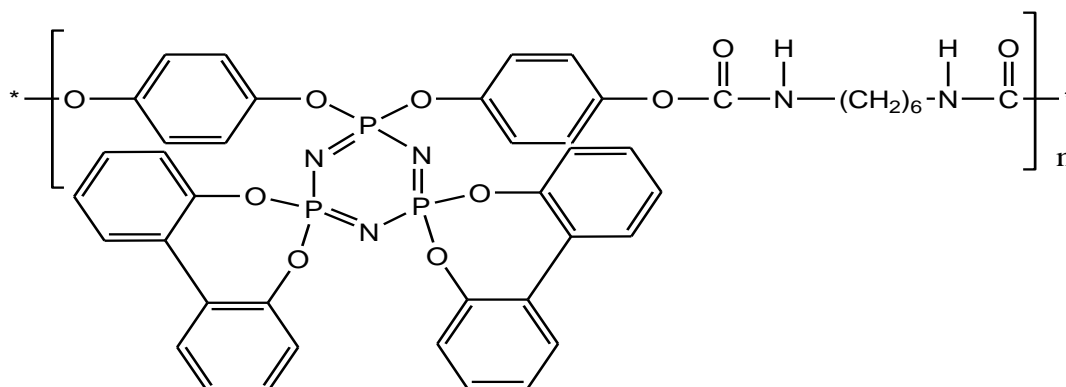
Le cyclotriphosphazène contenant des groupes CHO a été synthétisé par Inoue et al. [8] comme produit de départ, principalement pour une modification chimique conduisant à un cyclophosphazène contenant le groupe hydroxyle. Le cyclotriphosphazène contenant le groupe carboxylique COOH a été synthétisé pour préparer un copolymère à blocs et a été employé en tant qu'agent de compatibilité dans le polystyrène et le nylon-6 [48].

#### 2.5. Phosphazènes et polymères cyclolinéaires

Ils peuvent être obtenus par réaction d'un cyclophosphazène possédant deux substituants à extrémités réactives avec un dérivé difonctionnel. Deux exemples illustrent cette possibilité :

- la réaction du 2,4-bis-(p-aminophénoxy)tétra(phénoxy)cyclophosphazène avec les chlorures de diacides  $\text{ClC(O)RC(O)Cl}$  ( $\text{R}=(\text{CH}_2)_8$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ) qui permet d'obtenir des polyamides cyclolinéaires qui se décomposent à des températures élevées avec formation de résidus importants et qui sont auto-extinguibles [10] ;

- la réaction de condensation entre le 2,2-bis(4-hydroxyphénoxy)bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-biphényl)]cyclophosphazène et l'hexaméthylène diisocyanate (HDI) qui conduit à un polyuréthane cyclolinéaire dont la décomposition thermique sous air est caractérisée par une température  $T_{10}$  de 320°C ( $T_{10}$  : température à 10% de perte de masse de l'échantillon) et la formation d'un résidu de 50% à 600°C. [10] (figure 19).



**Figure 19.** Polyuréthane cyclolinéaire à base de cyclophosphazène.

## Conclusion

Cette analyse bibliographique nous a permis d'apprécier les divers efforts, menés ces dernières années par différents chercheurs, afin d'essayer de mettre la lumière sur l'ensemble des phénomènes qui se produisent dans les matériaux à base de cyclotriphosphazène.

Il existe actuellement sur le marché une très grande variété de matériaux polymères. Cependant, les recherches continuent de développer de nouveaux polymères et résines qui donneraient des performances beaucoup plus intéressantes. Ainsi, avec les préoccupations mondiales actuelles concernant le respect de l'environnement, on constate qu'on doit s'intéresser à des biomatériaux et des retardateurs de flamme écologiques non halogénés.

Dans ce cadre, nous avons remarqué que les recherches sont focalisées sur le composé hexachlorocyclotriphosphazène parce qu'il peut être employé comme point de départ pour la synthèse de cyclotriphosphazènes fonctionnels destinés à l'élaboration des matériaux écologiques, grâce à la substitution facile des atomes de chlore. Il est ainsi possible d'améliorer le comportement thermique et la résistance à la flamme des polymères.

Il est maintenant inévitable que l'utilisation des retardateurs de flamme halogénés diminuera de manière significative dans un avenir prévisible sous les effets combinés de mesures volontaires et d'une législation de plus en plus prohibitive. Cette revue décrit un certain nombre d'approches adoptées dans le but d'augmenter le comportement retardateur de flamme des polymères, sans utilisation d'halogènes.

## Références

1. El Gouri, M., Hegazi, S.E., Rafik, M., El Harfi, A., Ann. Chim. Sci. Mat., 35 (2010) 27.
2. Fantin, G., Medici, A., Fogagnolo, M., Pedrini, P., Gleria, M., Bertani, R., Facchin, G., Eur. Polym. J., 29 (1993) 1571.
3. Hergenrother, P.M., Thompson, C.M., Smith, J.G., Connell, J.W., Hinkley, J.A., Lyon, R.E., Moulton, R., Polymer, 46 (2005) 5012.
4. Chen-Yang, Y.W., Lee, H.F., Yuan, C.Y., J. Polym. Sci., Polym. Chem., 38 (2000) 972.
5. Liu, R., Wang, X., Polym. Degrad. Stab., 94 (2009) 617.
6. Dez, I., De Jaeger, R., Macromolecules, 30 (1997) 8262.
7. Brown, D.E., Ramachandra, K., Carter, K.R., Allen, C.W., Macromolecules, 34 (2001) 2870.
8. Inoue, K., Negayama, S., Itaya, T., Sugiyama, M., Macromolecules Rapid Commun., 18 (1997) 225.
9. Chang, J.Y., Ji, H.J., Han, M.J., Rhee, S.B., Cheong, S., Yoon, M., Macromolecules, 27 (1994) 1376.
10. Dez, I., De Jaeger, R., J. Appl. Polym. Sci., 89 (2003) 1925.

11. Allcock, H.R., Chemistry and applications of polyphosphazenes. John Wiley and Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2003.
12. Carroccio, S., Puglisi, C., Montaudo, G., *Macromolecules*, 36 (2003) 7499.
13. Lu, S.Y., Hamerton, I., *Progr. Polym. Sci.*, 27 (2002) 1661.
14. Kesner, M., De Vos W., *J. Chem. Educ.*, 78 (2001) 41.
15. Allen, C.W., *J. Fire Sci.*, 11 (1993) 320.
16. Fantin, G., Medici, A., Fogagnolo, M., Pedrini, P., Gleria, M., Bertani, R., Facchin, G., *Eur. Polym. J.*, 29 (1993) 1571.
17. Medici, A., Fantin, G., Pedrini, P., Gleria, M., Minto, F., *Macromolecules*, 25 (1992) 2569.
18. Chen-Yang, Y.W., Lee, H.F., Yuan, C.Y., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 38 (2000) 972.
19. Bosscher, G., Van De Grampel, J.C., *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 5 (1995) 209.
20. Dez, I., De Jaeger, R., *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 6 (1996) 111.
21. Mathew, D., Nair, C.P.R., Ninan, K.N., *Polym. Int.*, 49 (2000) 48.
22. Stewart, F.F., Harrup, M.K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 72 (1999) 1085.
23. El Gouri, M., El Bachiri, A., Hegazi, S.E., Rafik, M., El Harfi, A., *Polym. Degrad. Stab.*, 94 (2009) 2101.
24. El Gouri, M., El Bachiri, A., Hegazi, S. E., Ziraoui, R., Rafik, M., El Harfi, A., *Journal of Materials & Environment science*. 2 (2011) 319.
25. Zushi, K., *Chem. Econ. Eng. Review.*, 5 (1973) 35.
26. Bradley, T.F., Mueller, A.C., Brevet US n° 2,741,607 (C.A.=50:12536b), 1956.
27. Modesti, M., Zanella, L., Lorenzetti, A., Bertani, R., Gleria, M., *Polym. Degrad. Stab.*, 87 (2005) 287.
28. Levchik, S.V., Camino, G., Luda, M.P., Costa, L., Lindsay, A., Stevenson, D., *J. Appl. Polym. Sci.*, 67 (1998) 461.
29. Buckingham, M.R., Lindsay, A.J., Stevenson, D.E., Muller, G., Morel, E., Costes, B., Henry, Y., *Polym. Degrad. Stab.*, 54 (1996) 311.
30. Takahashi, K., Nakashima, J., Ishiguro, S., Kobonshi Ronbunshu, *Jap. J. Polym. Sci. Technol.*, 51 (1994) 717.
31. Kumar, D., Fohlen, G.M., Parker, J.A., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 24 (1986) 415.
32. Kumar, D., Fohlen, G.M., Parker, J.A., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 21 (1983) 3155.
33. Kumar, D., Fohlen, G.M., Parker, J.A., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 22 (1984) 927.
34. Kumar, D., Fohlen, G.M., Parker, J.A., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 22 (1984) 1141.
35. Kumar, D., Gupta, A.D., *Macromolecules*, 28 (1995) 6323.
36. Chen-Yang, Y.W., Chuang, Y.H., *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 76 (1993) 521.
37. Chen-Yang, Y.W., Lee, H.F., Chen, S.F., Li, C.Y., Chiu, Y.S., *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 110 (1996) 75.
38. Inoue, K., Nakano, M., Takagi, M., Tanigaki, T., *Macromolecules.*, 22 (1989) 1530.
39. Brown, D.E., Allen, C.W., *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 1 (1991) 189.
40. Allen, C.W., Hayes, R.F., Myer, C.N., Freund, A.S., Kearney, M.E., *Phosphorus. Sulfur Silicon, Relat. Elem.*, 79 (1996) 109.
41. Bosscher, G., Wieringa, R.H., Jekel, A.P., Van de Grampel, J.C., *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 6 (1996) 255.
42. Allen, C.W., Bright, R.P., *Macromolecules*, 19 (1986) 571.
43. DuPont, J.G., Allen, C.W., *Macromolecules*, 12 (1979) 169.
44. Inoue, K., Nakamura, H., Ariyoshi, S., Takagi, M., Tanigaki, T., *Macromolecules*, 22 (1989) 4466.
45. Imanuel Selvaraj, I., Chandrasekhar, V., *Polymer*, 38 (1997) 3617.
46. Allcock, H.R., Hartle, T.J., Taylor, J.P., Sunderland, N.J., *Macromolecules*, 34 (2001) 3896.
47. Kumar, D., Fohlen, G.M., Parker, J.A., *Macromolecules*, 16 (1983) 1250.
48. Miyata, K., Watanake, Y., Itaya, T., Tanigaki, T., Inoue, K., *Macromolecules*, 29 (1996) 3694.