

S

glu 20066698

50376  
1997  
195

N° D'ORDRE: 2096

# THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

en vue de l'obtention du grade de

**DOCTEUR**

**Spécialité: SPECTROCHIMIE, MOLECULES, SOLIDES, REACTIVITE.**

par

**Isabelle DEZ**



**CYCLOPHOSPHAZENES FONCTIONNALISES, PRECURSEURS DE  
NOUVEAUX POLYMERES ORGANOMINERAUX.  
APPLICATION A LA MODIFICATION SUPERFICIELLE DE  
POLYMERES CONVENTIONNELS.**

Soutenue le 16 Octobre 1997 devant la Commission d'Examen

<b>Francis WALLART</b> , Professeur, USTL	Président
<b>Mario GLERIA</b> , Docteur, CNR, Padova	Rapporteur
<b>Jean Pierre MAJORAL</b> , Directeur de Recherche, CNRS, Toulouse	Rapporteur
<b>Hansjörg GRÜTZMACHER</b> , Professeur, ETH, Zürich	Examineur
<b>Michel MORCELLET</b> , Professeur, USTL	Examineur
<b>Roger DE JAEGER</b> , Professeur, USTL	Examineur

Le travail présenté dans cette thèse a fait l'objet des publications suivantes:

**1- Preparation of Organic-Inorganic Polymers: Reaction of Functionalized Cyclotriphosphazenes with diisocyanates.**

I. Dez, L. Pemberton, R. De Jaeger; *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **111**, 34, 1996  
(Proceeding of the XIIIth International Conference on Phosphorus Chemistry)

**2- Organic-Inorganic Polymers: Synthesis and Characterization of Cyclophosphazene-Substituted Polyurethanes.**

I. Dez, R. De Jaeger; *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **6**, No.2, 111, 1996

**3- A New Cycloliner Phosphazene Polyurethane: Synthesis from a diisocyanate and a Bis-Spiro-Substituted Cyclotriphosphazene Diol.**

I. Dez, R. De Jaeger; *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 1997 (sous presse)

**4- Synthesis and Radical Polymerization of Methacrylate Monomers Containing Cyclotriphosphazene. Thin-Layer Grafts of their Polymers on Poly(vinylalcohol) Surface.**

I. Dez, R. De Jaeger; *Macromolecules* (soumis à publication)

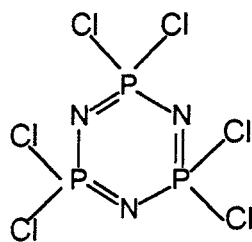
**5- New Heat-Resistant Polyurethanes Prepared from Hydroxylated Cyclotriphosphazenes.**

I. Dez, N. Henry, R. De Jaeger; Special Issue of *Polymer Degradation and Stability*, à paraître en 1998

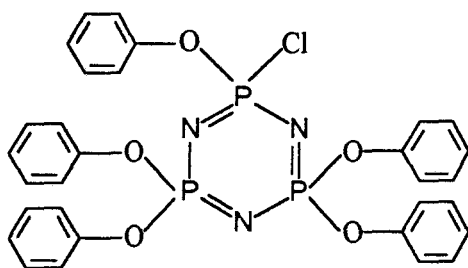
..

# LISTE DES PRODUITS SYNTHETISES

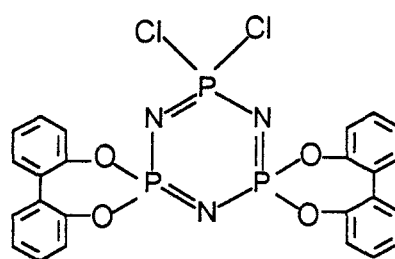
## CHAPITRE II



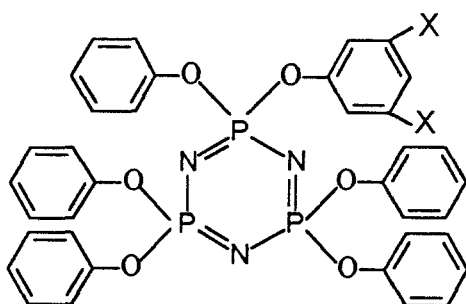
$N_3P_3Cl_6$



**5**

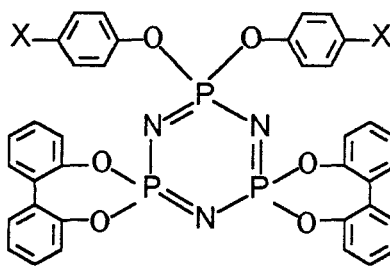


**9**



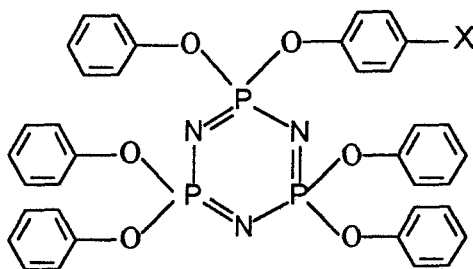
X= OCH<sub>3</sub> **10**

X= OH **11**



X= OCH<sub>3</sub> **12**

X= OH **13**

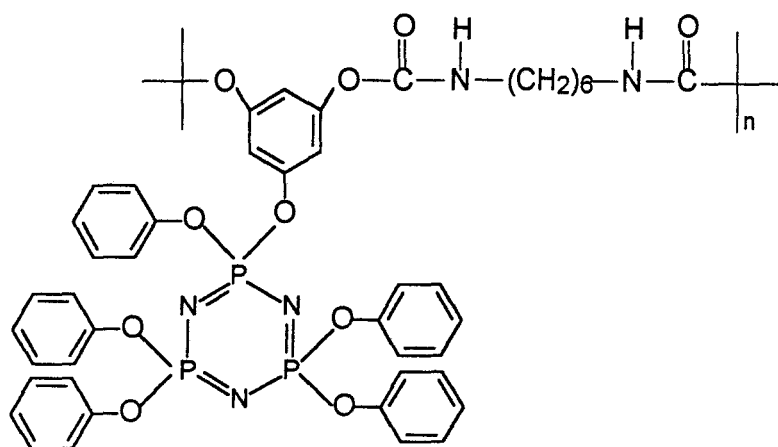


X= OCH<sub>3</sub> **14**

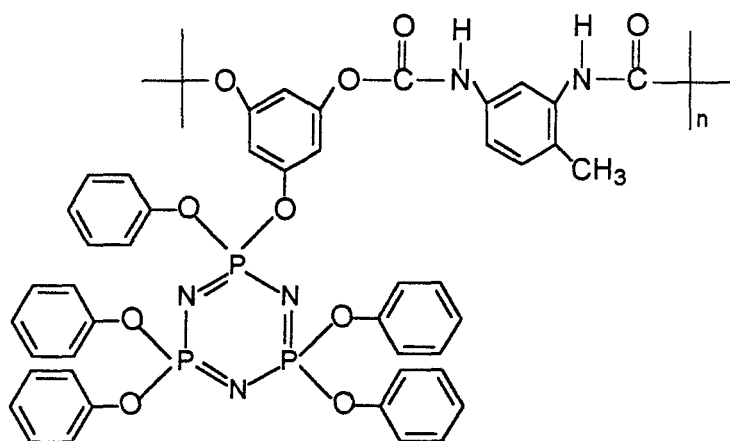
X= OH **15**

X= OC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub> **16**

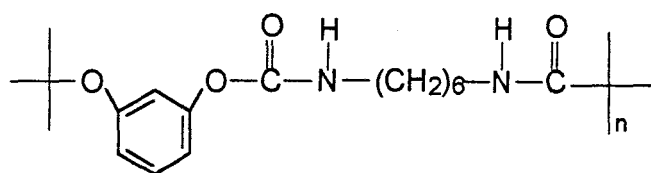
CHAPITRE III



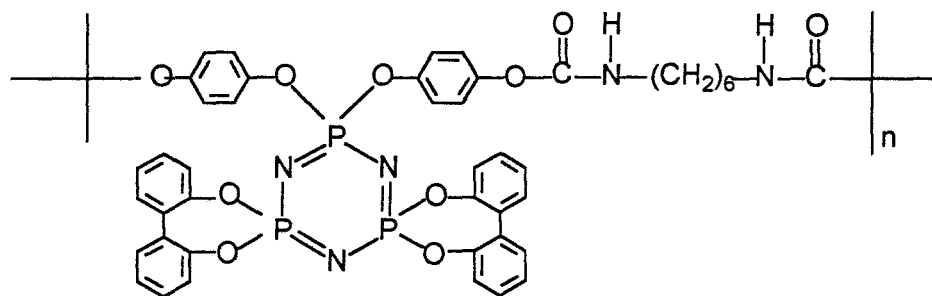
17



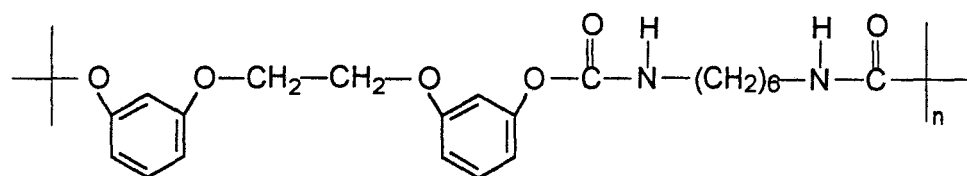
18



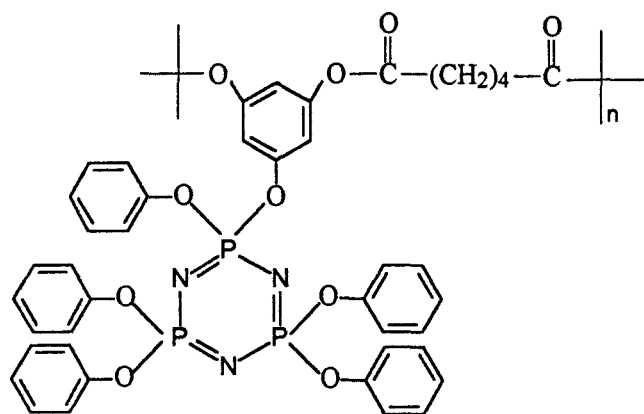
19



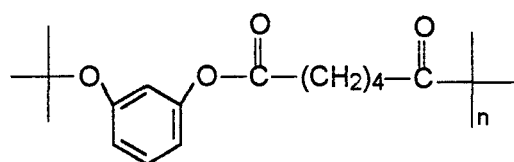
20



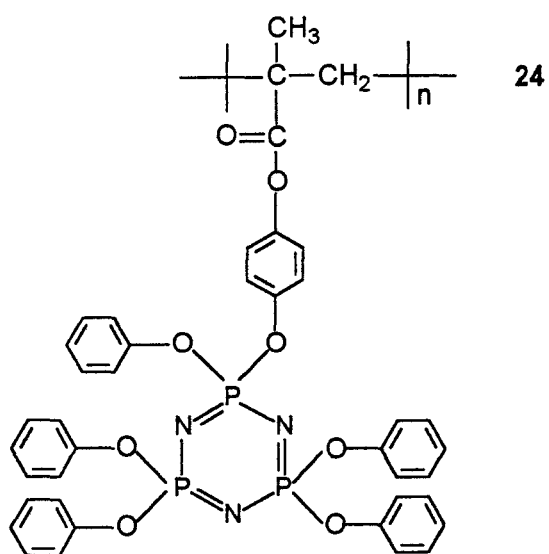
21



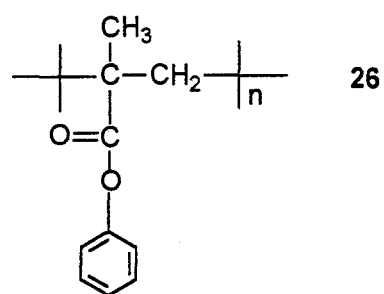
22



23

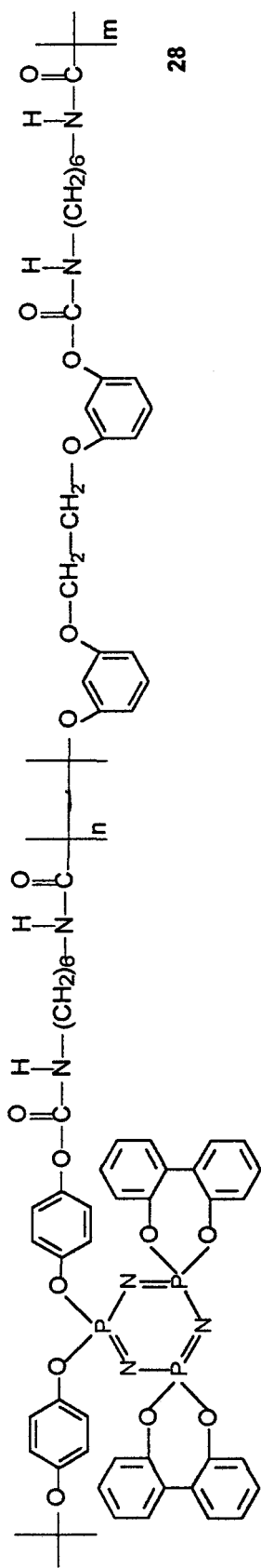
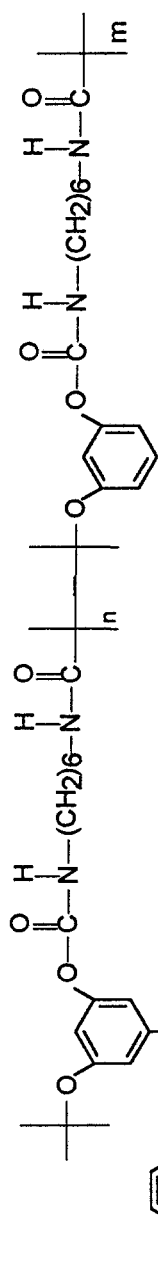


24

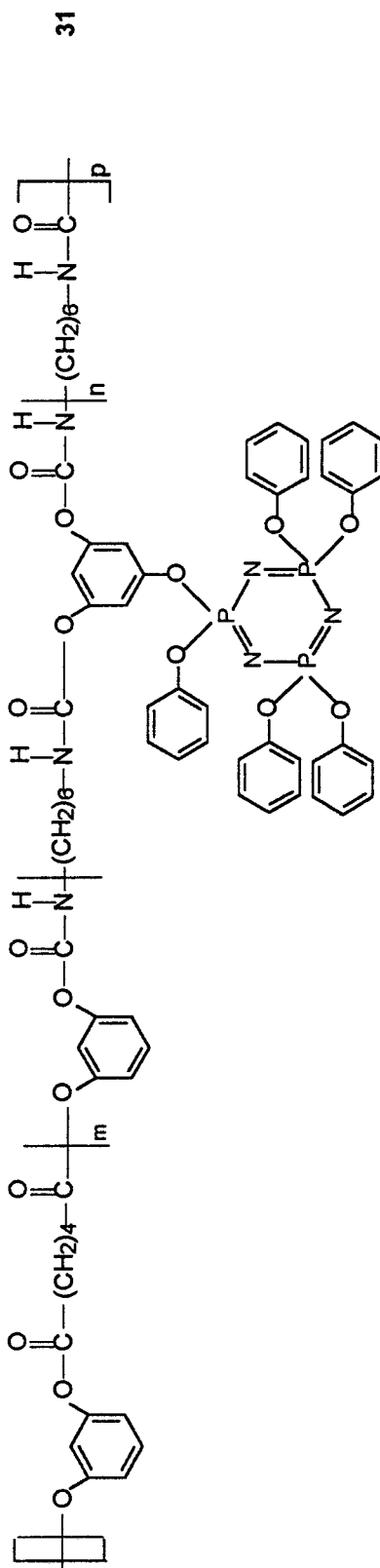


26

27

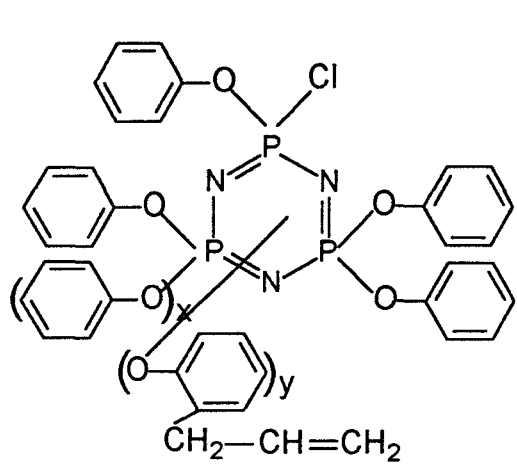


28

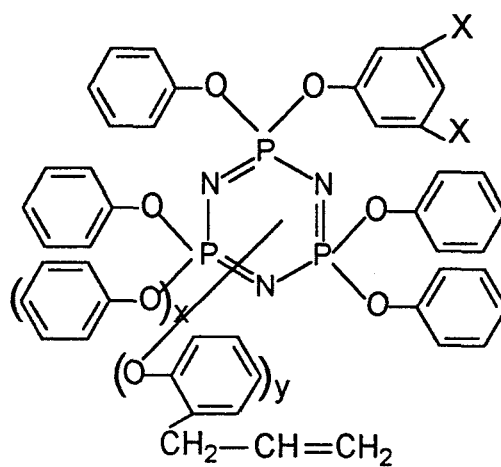


31

CHAPITRE IV

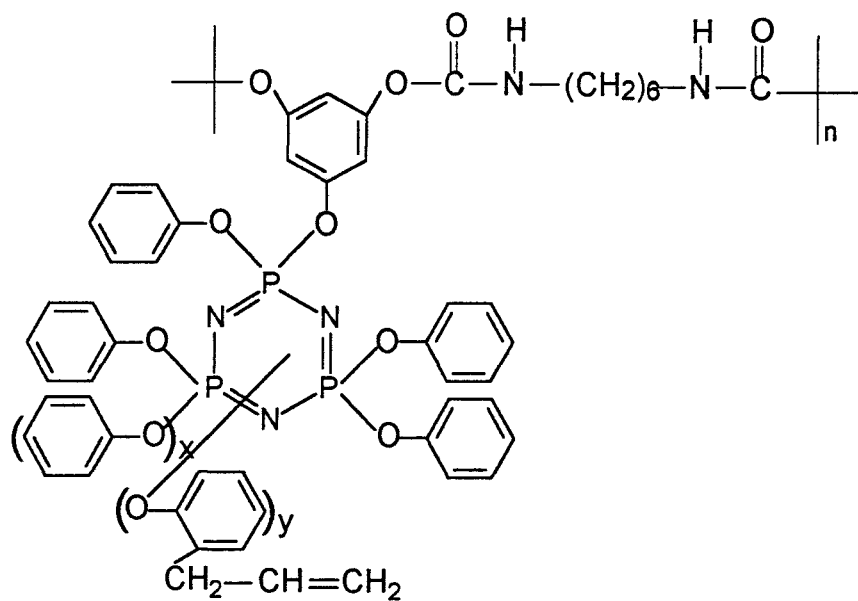


32

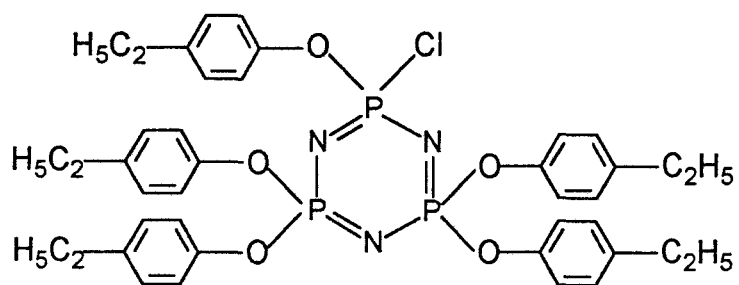


X = OCH<sub>3</sub> 33

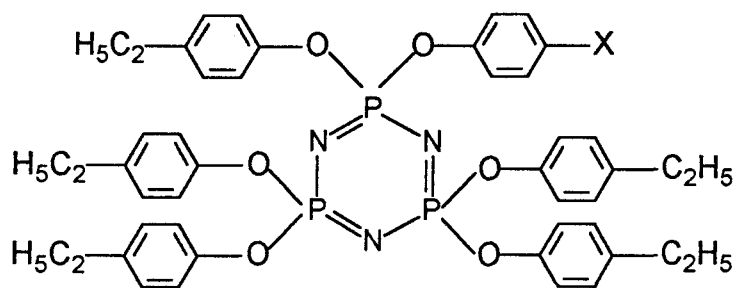
X = OH 34



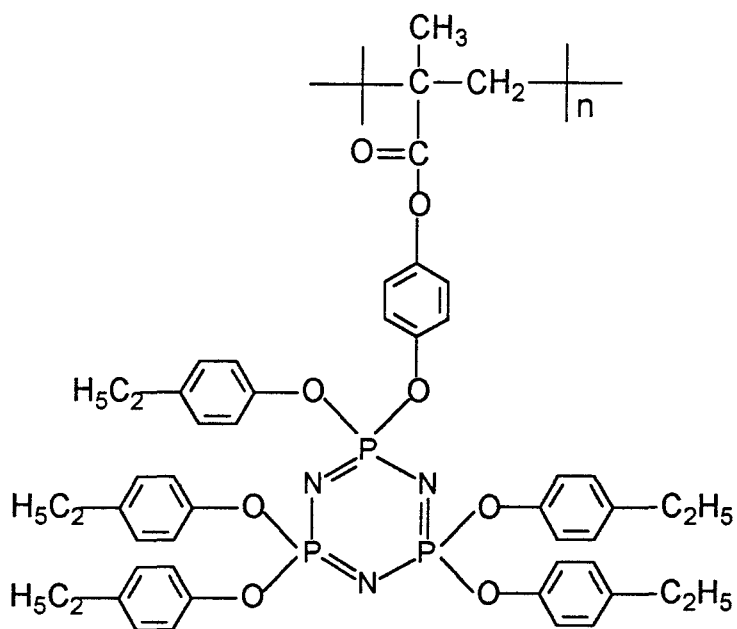
35



36



$X = \text{OCH}_3$  **37**  
 $X = \text{OH}$  **38**  
 $X = \text{OC(O)C(CH}_3\text{)=CH}_2$  **39**



40



## **AVANT-PROPOS**

*Les recherches présentées dans ce mémoire ont été effectuées au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman du CNRS. Je remercie les deux directeurs qui se sont succédés à la tête du laboratoire durant ma thèse, Messieurs Jacques CORSET et Daniel BOUGEARD.*

*Je remercie tout d'abord Monsieur Francis WALLART, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, d'avoir aimablement accepté de présider ce jury.*

*J'adresse également mes plus sincères remerciements à Messieurs Mario GLERIA, Docteur au CNR à Padova et Jean Pierre MAJORAL, Directeur de Recherche, au CNRS à Toulouse, pour avoir jugé ce travail en tant que rapporteurs.*

*Monsieur Hansjörg GRÜTZMACHER, Professeur à l'ETH à Zürich, a accepté de participer à ce jury malgré ses nombreuses occupations professionnelles. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus sincère gratitude.*

*Je remercie également Monsieur Michel MORCELLET, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, d'avoir accepté de siéger à ce jury.*

*Tout ce travail n'aurait pas été possible sans mon chef, Monsieur Roger DE JAEGER, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Je le remercie pour tellement de choses, qu'il serait trop long de les énumérer. Si ces trois années restent pour moi mémorables, c'est en grande partie grâce à lui.*

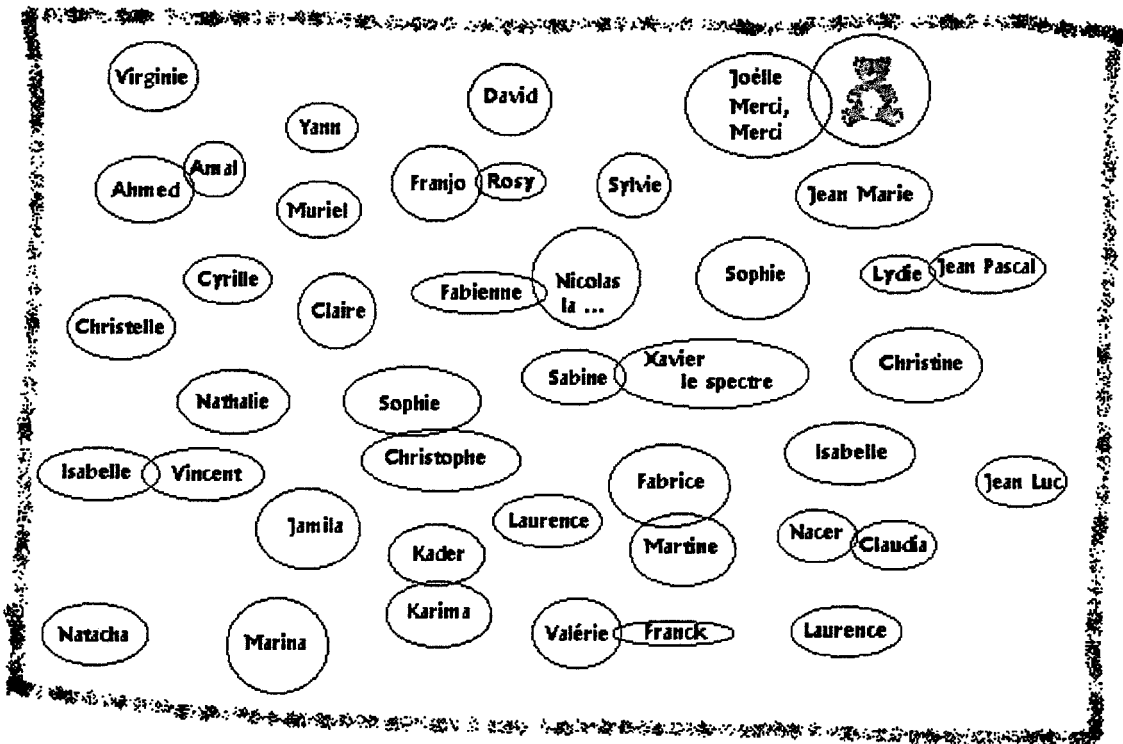
*J'adresse mes vifs remerciements à l'ensemble du personnel du LASIR pour leur accueil et leur bonne humeur.*

*Les structures par diffraction X ont été réalisées par Monsieur Volker GRAMLICH, Professeur à l'ETH à Zürich. Les analyses XPS ont été effectuées par Monsieur Léon GEMGEMBRE, Ingénieur de Recherche à l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Qu'ils soient assurés de ma reconnaissance.*

*Je ne saurais oublier le soutien de mes parents, de Priscille, d'Isabelle et de toute ma famille; ils m'ont tous accordé une confiance absolue.*

*Enfin, Jérôme pour toutes ces raisons, et bien plus encore...*

*Je finirai par tous ceux qui ont croisé mon chemin pendant ces trois années, et qui sont devenus de vrais amis. Beaucoup de fou-rires, de pauses café, de soirées, d'émotions...*



## **SOMMAIRE**

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

## CHAPITRE 1

### MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES CYCLOPHOSPHAZENES

<u>I- 1 INTRODUCTION</u> .....	4
--------------------------------	---

<u>I- 2 PREPARATION DES CYCLOPHOSPHAZENES</u> .....	8
---	---

I- 2- 1 Chlorocyclophosphazènes.....	9
--------------------------------------	---

I- 2- 2 Structure de l'hexachlorocyclotriphosphazène.....	12
---	----

I- 2- 3 Synthèse des organocyclotriphosphazènes à partir de $N_3P_3Cl_6$ .....	16
---	----

<u>I- 2- 3- 1 Dérivés hexasubstitués</u> .....	16
--	----

<u>I- 2- 3- 2 Dérivés partiellement substitués</u> .....	18
--	----

I- 2- 4 Discussion concernant la substitution de $N_3P_3Cl_6$ .....	20
---	----

### I- 3 SPECTROSCOPIE-IDENTIFICATION DES PRODUITS DE SUBSTITUTION

<u>PAR RMN <math>^{31}P</math></u> .....	26
--	----

<u>I- 4 APPLICATIONS DES CYCLOPHOSPHAZENES</u> .....	29
--	----

BIBLIOGRAPHIE .....	31
---------------------	----

## CHAPITRE II

### SYNTHESES DE CYCLOTRIPHOSPHAZENES PRECURSEURS DE POLYMERES ORGANIQUE-INORGANIQUE

<b><u>II- 1 INTRODUCTION</u></b> .....	36
--	----

<b><u>II- 2 INTRODUCTION DE DEUX GROUPEMENTS FONCTIONNELS DANS L'HEXACHLOROCYCLOTRIPHOSPHAZENE</u></b> .....	41
--	----

II- 2- 1 Réaction de $N_3P_3Cl_6$ avec le 3,5-diméthoxyphénol .....	41
---	----

II- 2- 2 Réaction de $N_3P_3Cl_6$ avec le 4-méthoxyphénol.....	44
--	----

<b><u>II- 3 SYNTHÈSE DE PHENOXYCYCLOTRIPHOSPHAZENES MONO- ET DICHLORES</u></b> .....	46
--	----

II- 3- 1 Réactions de $N_3P_3Cl_6$ avec le phénolate de sodium .....	46
--	----

II- 3- 2 Réaction de $N_3P_3Cl_6$ avec le 2,2'-dihydroxy-1,1'-biphenyle.....	50
--	----

<u>II- 3- 2- 1 Réaction et caractérisation</u> .....	50
--	----

<u>II- 3- 2- 2 Caractérisation par diffraction des rayons X</u> .....	51
---	----

<b><u>II- 4 SYNTHÈSE DE CYCLOTRIPHOSPHAZENES HYDROXYLES OU METHACRYLIQUES</u></b> .....	57
---	----

II- 4- 1 Synthèse de cyclotriphosphazènes dihydroxylés .....	57
--	----

<u>II- 4- 1- 1 Synthèse du 3,5-(dihydroxyphénoxy)(pentaphénoxy) cyclotriphosphazène</u> .....	57
<u>II- 4- 1- 2 Synthèse du 2,2-bis(4'-hydroxyphénoxy)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1'' biphénylyl)]cyclotriphosphazène-Structure de l'intermédiaire 2,2-bis(4'-méthoxyphénoxy)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1'' biphénylyl)]cyclotriphosphazène</u> .....	60
<b>II- 4- 2 Synthèse d'un méthacrylate d'hexaphénoxcyclotriphosphazène</b> .....	67
<b><u>II- 5 CONCLUSION</u></b> .....	70
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	73

### CHAPITRE III

## SYNTHESES A PARTIR DES PRECURSEURS CYCLOTRIPHOSPHAZENE, ET EVALUATION, DE NOUVEAUX POLYURETHANES, POLYESTERS ET POLYMETHACRYLATES

<b><u>III- 1 INTRODUCTION</u></b> .....	74
<b><u>III- 2 POLYURETHANES</u></b> .....	76

<b>III- 2- 1 Synthèse de polyuréthanes à groupements cyclotriphosphazène pendants</b> .....	76
<u>III- 2- 1- 1 Réactions du 3,5-(dihydroxyphénoxy)(pentaphénoxy) cyclotriphosphazène avec l'hexaméthylène diisocyanate et le toluène diisocyanate</u> .....	77
<u>III- 2- 1- 2 Réaction du résorcinol avec l'hexaméthylène diisocyanate</u> .....	80
<b>III- 2- 2 Influence du cyclotriphosphazène sur le comportement thermique des polyuréthanes à groupements pendants 17 et 18</b> .....	81
<b>III- 2- 3 Synthèse d'un polyuréthane cyclolinéaire</b> .....	85
<u>III- 2- 3- 1 Réaction du 2,2-bis(4'-hydroxyphénoxy)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1'' biphénylyl)]cyclotriphosphazène avec l'hexaméthylène diisocyanate</u> .....	85
<u>III- 2- 3- 2 Réaction du 3,3'-(éthylènedioxy)diphénol avec l'hexaméthylène diisocyanate</u> .....	87
<b>III- 2- 4 Influence du cyclotriphosphazène sur le comportement thermique du polyuréthane cyclolinéaire</b> .....	88
<b><u>III- 3 POLYESTERS</u></b> .....	90
<b>III- 3- 1 Synthèse des polyesters</b> .....	90
<u>III- 3- 1- 1 Réaction du 3,5-(dihydroxyphénoxy)(pentaphénoxy) cyclotriphosphazène avec le chlorure de l'acide adipique</u> .....	90



<u>III- 3- 1- 2 Réaction du résorcinol avec le chlorure de l'acide adipique</u>	93
.....	
<b>III- 3- 2 Influence du cyclotriphosphazène sur le comportement thermique</b>	
<b>des polyesters.....</b>	<b>94</b>
<b><u>III- 4 POLYMETHACRYLATES</u></b> .....	<b>95</b>
<b>III- 4- 1 Synthèse</b> .....	<b>95</b>
<u>III- 4- 1- 1 Polymérisation du 4-(méthacryloyloxy-phénoxy)</u>	
<u>(pentaphénoxy)cyclotriphosphazène.....</u>	<b>95</b>
<u>III- 4- 1- 2 Polymérisation du phénylméthacrylate</u> .....	<b>97</b>
<b>III- 4- 2 Influence du cyclotriphosphazène sur le comportement thermique</b>	
<b>du polyméthacrylate</b> .....	<b>100</b>
<b><u>III- 5 COPOLYMERES ALEATOIRES CYCLOLINEAIRES OU A GROUPEMENTS</u></b>	
<b><u>CYCLOTRIPHOSPHAZENE PENDANTS</u></b> .....	<b>101</b>
<b>III- 5- 1 Copolymères polyuréthane à groupements cyclotriphosphazène</b>	
<b>pendants</b> .....	<b>101</b>
<u>III- 5- 1- 1 Réactions et caractérisations</u> .....	<b>101</b>
<u>III- 5- 1- 2 Analyse et comparaison des thermogrammes</u> .....	<b>104</b>
<b>III- 5- 2 Copolymères cyclolinéaires</b> .....	<b>105</b>
<u>III- 5- 2- 1 Réactions et caractérisations</u> .....	<b>105</b>
<u>III- 5- 2- 2 Analyse et comparaison des thermogrammes</u> .....	<b>108</b>

<b><u>III- 6 COPOLYMERES A BLOCS POLYESTER-POLYURETHANE</u></b> .....	109
<b>III- 6- 1 Réactions et caractérisation</b> .....	109
<u>III- 6- 1- 1 Prépolymère polyester</u> .....	109
<u>III- 6- 1- 2 Prépolymère polyuréthane</u> .....	109
<u>III- 6- 1- 3 Copolymère à blocs</u> .....	110
<b>III- 6- 2 Propriétés thermiques</b> .....	111
<b><u>III- 7 CONCLUSION</u></b> .....	112
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	115

## CHAPITRE IV

### GREFFAGE DE POLYURETHANES ET DE POLYMETHACRYLATES A GROUPEMENTS CYCLOTRIPHOSPHAZENE PENDANTS A LA SURFACE DE FILMS DE POLYETHYLENE ET DE POLY(VINYLAALCOOL)

<b><u>IV- 1 INTRODUCTION</u></b> .....	116
<b><u>IV- 2 GREFFAGE D'UN POLYURETHANE MODIFIE CYCLOTRIPHOSPHAZENE PU(CPZ) A LA SURFACE D'UN FILM DE POLYETHYLENE</u></b> .....	118

<b>IV- 2- 1 Synthèse d'un PU(CPZ) porteur de fonctions allyliques .....</b>	<b>118</b>
<u>IV- 2- 1- 1 Synthèse et caractérisation du précurseur.....</u>	118
<u>IV- 2- 1- 2 Synthèse et caractérisation du polymère .....</u>	123
<b>IV- 2- 2 Réaction de greffage polyuréthane (CPZ)-Polyéthylène .....</b>	<b>125</b>
<u>IV- 2- 2- 1 Mécanisme .....</u>	125
<u>IV- 2- 2- 2 Mode opératoire .....</u>	129
<u>IV- 2- 2- 3 Spectroscopie Infrarouge .....</u>	129
<u>IV- 2- 2- 4 Angles de contact.....</u>	132
<u>IV- 2- 2- 5 Analyses XPS.....</u>	132
<i>IV- 2- 2- 5- 1 Caractérisation du support PE.....</i>	132
<i>IV- 2- 2- 5- 2 Caractérisation du support PU(CPZ) 35 .....</i>	132
<i>IV- 2- 2- 5- 3 Analyse des films de PE après traitement avec 35 et</i>	
<i>17.....</i>	135

### **IV- 3 GREFFAGE D'UN POLYMETHACRYLATE MODIFIE**

#### **CYCLOTRIPHOSPHAZENE (PmA(CPZ)) A LA SURFACE D'UN FILM DE**

#### **POLY(VINYALCOOL).....** 136

**IV- 3- 1 Synthèse et caractérisation du précurseur.....** 136..

**IV- 3- 2 Synthèse et caractérisation du polymère .....** 140

**IV- 3- 3 Réaction de greffage polyméthacrylate PmA(CPZ)-  
poly(vinylalcool).....** 141

IV- 3- 3- 1 Mécanisme ..... 141

IV- 3- 3- 2 Mode opératoire ..... 144

<u>IV- 3- 3- 3 Spectroscopie Infrarouge</u> .....	146
<u>IV- 3- 3- 4 Angles de contact</u> .....	146
<u>IV- 3- 3- 5 Analyses XPS</u> .....	148
<i>IV- 3- 3- 5- 1 Caractérisation du support PVA</i> .....	148
<i>IV- 3- 3- 5- 2 Analyse des films de PVA après greffage du</i> <i>PmA(CPZ)</i> .....	150
<b><u>IV- 4 POLYMERISATION ET GREFFAGE DU PRECURSEUR METHACRYLATE 39</u></b>	
<b><u>EN SURFACE DU POLY(VINYLAALCOOL)</u></b> .....	152
<b>IV- 4- 1 Greffage par voie thermique</b> .....	152
<u>IV- 4- 1- 1 Mécanisme</u> .....	152
<u>IV- 4- 1- 2 Mode opératoire</u> .....	153
<u>IV- 4- 1- 3 Spectroscopie Infrarouge</u> .....	153
<u>IV- 4- 1- 4 Angles de contact</u> .....	154
<u>IV- 4- 1- 5 Analyses XPS</u> .....	154
<b>IV- 4- 2 Greffage par voie radiative</b> .....	155
<u>IV- 4- 2- 1 Spectroscopie Infrarouge</u> .....	155
<u>IV- 4- 2- 2 Angles de contact</u> .....	155
<u>IV- 4- 2- 3 Analyses XPS</u> .....	155
<b><u>IV- 5 CONCLUSION</u></b> .....	156
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	158

**CHAPITRE V**  
**PARTIE EXPERIMENTALE**

<b>APPAREILLAGE</b> .....	159
<b>V- 1 PARTIE EXPERIMENTALE DU CHAPITRE II</b> .....	161
<b>V- 1- 1 Synthèses des dérivés chlorés</b> .....	161
<u>V- 1- 1- 1 Le chloro(pentaphénoxy)cyclotriphosphazène 5</u> .....	161
<u>V- 1- 1- 2 Le 2,2-dichloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1'' biphénylyl)]</u> <u>cyclotriphosphazène 9</u> .....	162
<b>V- 1- 2 Synthèses des précurseurs de polymères 11, 13 et 16</b> .....	163
<u>V- 1- 2- 1 le 3,5-(diméthoxyphénoxy)(pentaphénoxy)</u> <u>cyclotriphosphazène 10</u> .....	163
<u>V- 1- 2- 2 le 3,5-(dihydroxyphénoxy)(pentaphénoxy)</u> <u>cyclotriphosphazène 11</u> .....	164
<u>V- 1- 2- 3 le 2,2-bis(4'-méthoxyphénoxy)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioxy-</u> <u>1',1'' biphénylyl)]cyclotriphosphazène 12</u> .....	164
<u>V- 1- 2- 4 le 2,2-bis(4'-hydroxyphénoxy)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioxy-</u> <u>1',1'' biphénylyl)]cyclotriphosphazène 13</u> .....	165
<u>V- 1- 2- 5 le 4-(méthoxyphénoxy)(pentaphénoxy)cyclotriphosphazène</u> <u>14</u> .....	166
<u>V- 1- 2- 6 le 4-(hydroxyphénoxy)(pentaphénoxy)cyclotriphosphazène</u> <u>15</u> .....	167

<u>V- 1- 2- 7 le 4-(méthacryloyloxy-phénoxy)(pentaphénoxy)</u> <u>cyclotriphosphazène 16</u> .....	168
<b><u>V- 2 PARTIE EXPERIMENTALE DU CHAPITRE III</u></b> .....	169
<b>V- 2- 1 Synthèses des polyuréthanes</b> .....	169
<u>V- 2- 1- 1 Polyuréthanes à groupements cyclotriphosphazène pendants</u> <u>17 et 18 et polyuréthane organique correspondant 19</u> .....	169
<u>V- 2- 1- 2 Polyuréthane cyclolinéaire 20 et polyuréthane organique</u> <u>correspondant 21</u> .....	170
<b>V- 2- 2 Synthèses des polyesters 22 et 23</b> .....	171
<b>V- 2- 3 Synthèses des polyméthacrylates</b> .....	172
<u>V- 2- 3- 1 Polyméthacrylate à groupements cyclotriphosphazène</u> <u>pendants 24</u> .....	172
<u>V- 2- 3- 2 Polyméthacrylate organique correspondant 26</u> .....	173
V- 2- 3- 2- 1 <i>Le phénylméthacrylate 25</i> .....	173
V- 2- 3- 2- 2 <i>synthèse de 26</i> .....	173
<b>V- 2- 4 Synthèses de copolymères aléatoires</b> .....	174
<u>V- 2- 4- 1 Copolymères à groupements cyclotriphosphazène pendants</u> <u>27</u> .....	174
<u>V- 2- 4- 2 Copolymères cyclolinéaires 28</u> .....	174
<b>V- 2- 5 Synthèse du copolymère à blocs</b> .....	174
<u>V- 2- 5- 1 Prépolymère polyester 29</u> .....	174
<u>V- 2- 5- 2 Prépolymère polyuréthane 30</u> .....	175

<u>V- 2- 5- 3 Copolymère à blocs 31</u> .....	175
<b><u>V- 3 PARTIE EXPERIMENTALE DU CHAPITRE IV</u></b> .....	176
<b>V- 3- 1 Synthèse d'un PU(CPZ) porteur de fonctions allyliques</b> .....	176
<u>V- 3- 1- 1 Synthèse du précurseur de polymérisation</u> .....	176
V- 3- 1- 1- 1 <i>Dérivé chloré 32</i> .....	176
V- 3- 1- 1- 2 <i>Dérivé méthoxylé 33</i> .....	176
V- 3- 1- 1- 3 <i>Précurseur 34</i> .....	177
<u>V- 3- 1- 2 Synthèse du polyuréthane 35</u> .....	177
<b>V- 3- 2 Synthèse d'un PmA(CPZ) porteur de fonctions ethyle</b> .....	178
<u>V- 3- 2- 1 Synthèse du précurseur de polymérisation</u> .....	178
V- 3- 2- 1- 1 <i>Dérivé chloré 36</i> .....	178
V- 3- 2- 1- 2 <i>Dérivé méthoxylé 37</i> .....	179
V- 3- 2- 1- 3 <i>Dérivé hydroxylé 38</i> .....	179
V- 3- 2- 1- 4 <i>Précurseur 39</i> .....	180
<u>V- 3- 2- 2 Synthèse du polymère 40</u> .....	181
	..
<b>CONCLUSION</b> .....	182

## **INTRODUCTION**



Malgré le nombre élevé de polymères organiques actuellement disponibles, la recherche de nouvelles macromolécules ou plus simplement la modification de celles existant déjà, continue de susciter un grand intérêt.

Cela peut s'expliquer par le fait qu'en dépit d'avantages liés à leur facilité de synthèse ou de transformation, les polymères hydrocarbonés souffrent parfois, pour certaines applications, de limitations importantes.

C'est ainsi, par exemple:

- qu'avec le temps, beaucoup d'entre eux réagissent avec l'oxygène ou l'ozone en perdant une partie de leurs propriétés,
- que beaucoup brûlent, quelquefois avec dégagement de fumées toxiques,
- qu'ils se dégradent souvent par exposition aux rayonnements UV et  $\gamma$ ,
- qu'ils fondent parfois à des températures relativement basses, ou se dissolvent dans les solvants organiques, les huiles ou les hydrocarbures.

La recherche de nouvelles structures hybrides organiques-inorganiques susceptibles de corriger, au moins en partie ces défauts, apparaît donc de grande importance

On peut, en effet, supposer que l'introduction dans une chaîne hydrocarbonée d'éléments inorganiques, en formant des liaisons plus longues, plus fortes et plus résistantes aux réactions de coupures radicalaires que les liaisons carbone-carbone, peut provoquer une modification importante de ses propriétés. Cela peut aussi constituer un moyen de faire varier la nature et le nombre de groupements latéraux attachés au squelette, et ainsi de modifier le comportement du polymère que ce soit au niveau de sa flexibilité, de son comportement vis à vis des solvants, de sa réactivité ou encore de sa stabilité thermique.

L'hexachlorocyclotriphosphazène, ( $N_3P_3Cl_6$ ), cycle inorganique à trois motifs  $-P=N-$ , et six atomes de chlore, paraît particulièrement adapté à la synthèse d'intermédiaires réactifs utilisables pour la modification de polymères conventionnels, ou même à celle de nouvelles structures polymères.

La réactivité des atomes de chlore autorise, en effet, un grand nombre de réactions de substitution nucléophile, analogues à celles rencontrées dans le cas du polydichlorophosphazène ( $N=PCl_2$ )<sub>n</sub>.

Cela se traduit par la synthèse possible d'un grand nombre d'organocyclotriphosphazènes, dont les propriétés peuvent être très différentes selon la nature du substituant organique remplaçant l'atome de chlore dans le cycle.

L'objectif de ce travail consiste donc, dans la mise au point de méthodes de synthèse de cyclotriphosphazènes fonctionnalisés, susceptibles de jouer le rôle de précurseurs pour la préparation de nouveaux polymères organiques-inorganiques, dans lesquels ces cycles seraient introduits ou fixés dans ou sur la chaîne.

Dans le premier cas, cela doit conduire à des polymères cyclolinéaires, et dans le second, à des polymères à groupements cyclotriphosphazène pendants, lesquels devraient posséder des propriétés communes aux polymères organiques de base et aux organocyclophosphazènes.

Le mémoire est composé de cinq chapitres.

Le premier est consacré à une mise au point bibliographique relative à la chimie des cyclophosphazènes.

Dans le second chapitre, nous décrivons une stratégie de synthèse permettant l'obtention de cyclotriphosphazènes originaux pouvant jouer le rôle de précurseurs pour la synthèse de nouveaux polyuréthanes, polyesters et polyméthacrylates.

Le troisième chapitre concerne l'étude des réactions permettant d'accéder, à ces polymères, ainsi que leur caractérisation physico-chimique.

Dans le quatrième chapitre, nous donnons un exemple d'application de ces nouveaux polymères avec la description des réactions de greffage superficiel Polyuréthane-Polyéthylène et Polyméthacrylate-Poly(vinylalcool).

La partie expérimentale concernant ces trois derniers chapitres, est enfin regroupée dans le cinquième chapitre.

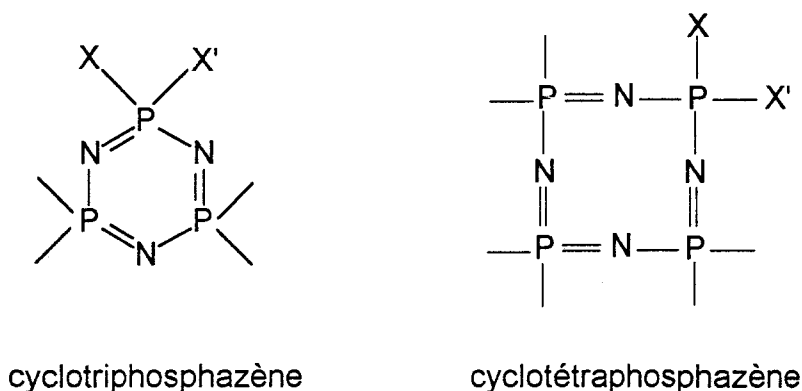
## **CHAPITRE I**

### **MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES CYCLOPHOSPHAZENES**

## I- 1 INTRODUCTION

Les cyclophosphazènes sont parmi les hétérocycles inorganiques ceux qui ont été et sont encore les plus étudiés. Leur importance est comparable à celle des cyclosiloxanes.

Ce sont des molécules cycliques contenant trois (ou plus) motifs  $-N=PXX'-$  dans lesquels chaque atome de phosphore au degré d'oxydation +V est porteur de deux substituants X et X', identiques ou différents, représentant des halogènes ou une grande variété de groupements organiques: Schéma I-1.



cyclotriphosphazène

cyclotétraphosphazène

**Schéma I-1**

Aux cycles ne comportant qu'un seul type de substituant, correspondent des composés symétriques et cristallins ayant des points de fusion supérieurs à 0°C. Lorsque plusieurs types de substituants sont présents, la symétrie est rompue, et les composés se présentent généralement sous forme d'huiles.

La représentation de simples et doubles liaisons phosphore-azote alternées est admise, même si les composés symétriques possèdent généralement des liaisons P-N de longueurs identiques et électroniquement équivalentes.

De nombreuses revues ont été consacrées à la chimie des cyclophosphazènes : on pourrait citer celles de Allcock<sup>(1-2)</sup>, Krishnamurthy<sup>(3)</sup>, Allen<sup>(4-5)</sup>, Pantel et Margot Becke Goehring<sup>(6)</sup> et surtout celles de Keat, Shaw et maintenant

Allen dans les Specialist Periodical Reports de la Chemical Society (organophosphorus chemistry) dont la parution remonte à 1970<sup>(7)</sup>.

Quatre caractéristiques justifient cet intérêt :

- Ils constituent une famille de composés au sein de laquelle on trouve des séries de structures homologues, certaines d'entre elles étant suffisamment stables pour pouvoir être étudiées séparément. C'est ainsi qu'il a été possible de séparer par chromatographie les fluorocyclophosphazènes  $-(NPF_2)_n-$  avec  $n$  variant de 3 à 17<sup>(8)</sup>.

- Le squelette phosphoré-azoté  $-N=P-$  est très stable (pour un hétérocycle inorganique). Il en résulte qu'à ce jour plus d'un millier de dérivés ont pu être synthétisés, ce qui a permis d'ébaucher une théorie de la substitution des halogénocyclotriphosphazènes aussi développée qu'en chimie organique.

- L'étude de la distribution électronique et de la nature de la liaison phosphore-azote dans les cyclophosphazènes est l'un des problèmes ayant posé un maximum de difficultés aux chimistes. Elle revêt, en effet, une importance particulière pour la détermination de la nature des liaisons  $\pi$ , de la délocalisation électronique et donc de l'aromaticité de ces cycles inorganiques.

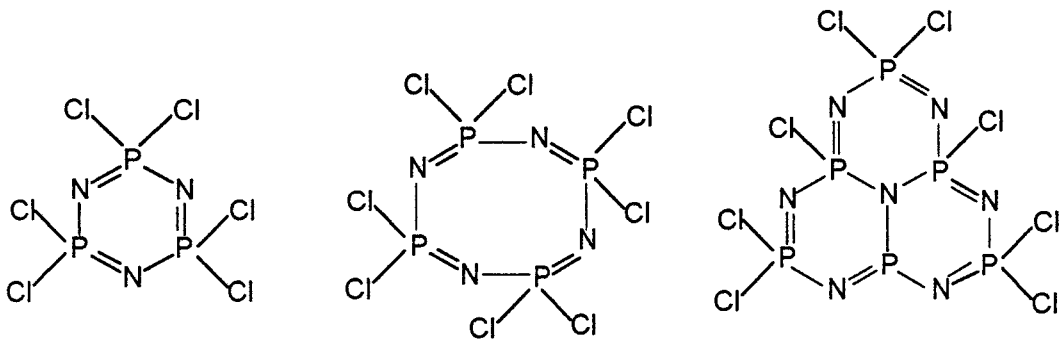
- Ces composés présentent enfin de réelles possibilités d'applications, si l'on en juge par le nombre très important de brevets les concernant. De plus l'hexachlorocyclotriphosphazène  $(NPCl_2)_3$  est un précurseur pour la synthèse des polyorganophosphazènes dont les applications potentielles sont également très nombreuses (élastomères, mousses, films...).

Dans le schéma I-2, nous avons représenté en plus des espèces cyclotri- (I) et cyclotétraphosphazène (II), quelques structures dans lesquelles ces cycles peuvent intervenir. Il s'agit :

- des dérivés de type III à cycles fusionnés<sup>(9)</sup>
- des spirocyclophosphazènes IV<sup>(10)</sup>
- des cyclophosphazènes couplés V<sup>(11)</sup>
- des polymères cyclolinéaires VI<sup>(12)</sup>
- des résines à base de cyclophosphazènes VII<sup>(13)</sup>

- Enfin des polymères à groupements cyclophosphazène pendants  
VIII<sup>(14)</sup>

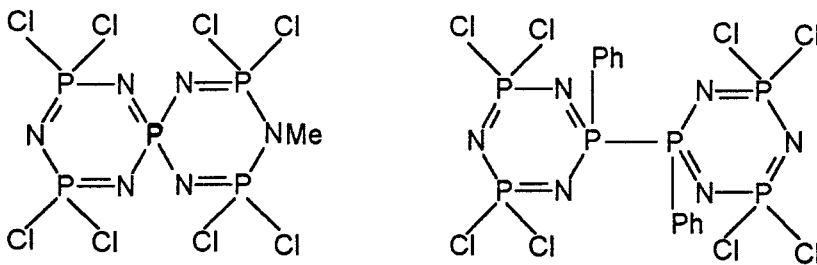
»



Cyclotriphosphazène (I)

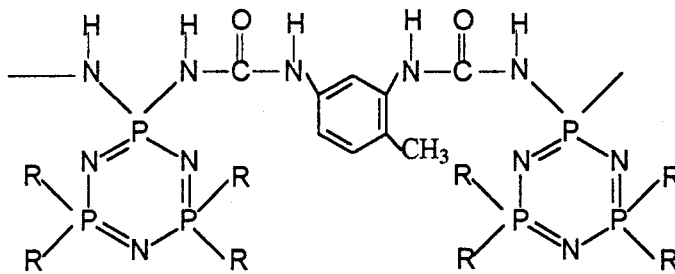
Cyclotétraphosphazène (II)

Cycles Fusionés (III)

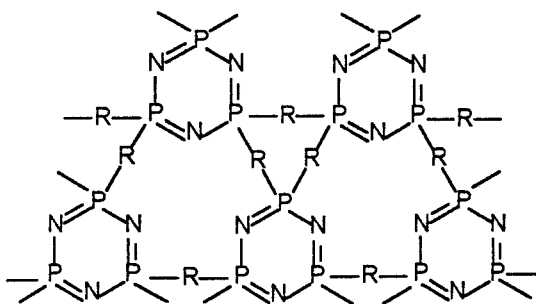


Spirocyclotriphosphazène (IV)

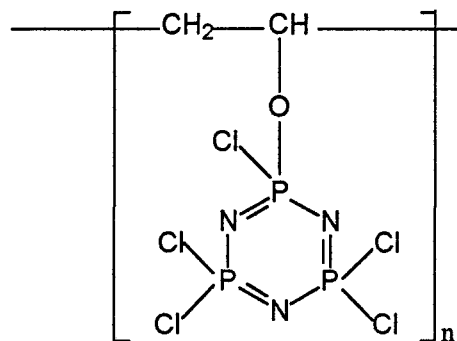
Cyclotriphosphazènes couplés (V)



Polymères cyclolinéaires (VI)



Résines cyclophosphazène (VII)



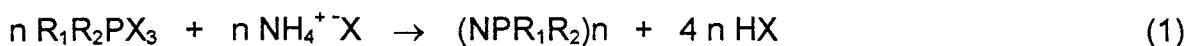
Polymères à groupements cyclotriphosphazène pendants (VIII)

Schéma I-2



## I- 2 PREPARATION DES CYCLOPHOSPHAZENES

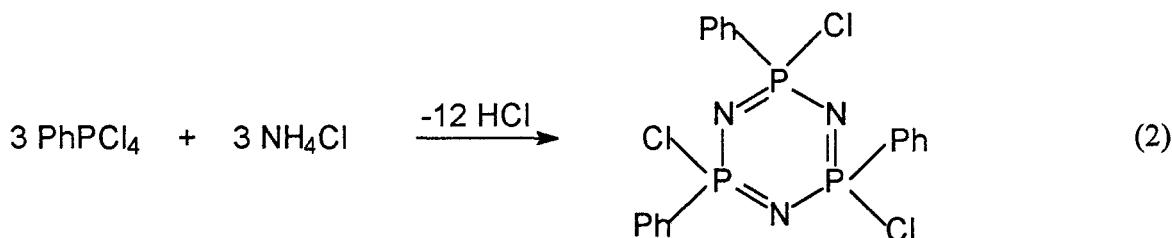
La réaction générale utilisée pour la synthèse des cyclophosphazènes est celle d'un halogénophosphorane sur un halogénure d'ammonium dans le tétrachloroéthane symétrique ou l'orthodichlorobenzène<sup>(2)</sup> selon (1).



$R_1, R_2 = Cl, Br, \text{groupements organiques}$

$X = Cl, Br$

Cette réaction est particulièrement importante, dans le cas où  $R_1$  et  $R_2$  représentent des groupements organiques, car elle permet alors de synthétiser des organocyclophosphazènes à liaisons phosphore-carbone. C'est par exemple le cas des réactions (2) et (3)<sup>(15-16)</sup>.



..

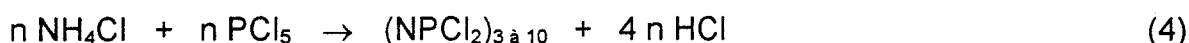
Cependant, la voie la plus souvent suivie pour obtenir un organocyclophosphazène consiste en une synthèse en deux étapes :

- préparation du chlorocyclophosphazène  $N_3P_3Cl_6$
- substitution des atomes de chlore par des groupements organiques choisis.

## I- 2- 1 Chlorocyclophosphazènes

Les précurseurs chlorés jouent donc un rôle primordial dans cette synthèse. Le plus important d'entre eux est l'hexachlorocyclotriphosphazène (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Il a été obtenu pour la première fois en 1834 par Liebig et Wöhler<sup>(17)</sup> en faisant réagir le gaz ammoniac sur le pentachlorure de phosphore PCl<sub>5</sub>.

Cette réaction est toujours utilisée actuellement si ce n'est que l'ammoniac est remplacé par le chlorure d'ammonium (NH<sub>4</sub>Cl) et qu'elle se déroule généralement dans le *sym*-tetrachloroéthane au reflux (146°C) selon (4)<sup>(18-21)</sup>.



La réaction (4) conduit, en réalité, à un mélange d'espèces cycliques et d'espèces linéaires. Le rendement en espèces linéaires qui est maximum (de l'ordre de 19%) quand le volume de solvant est faible, devient négligeable aux grandes dilutions<sup>(18)</sup>. D'une façon générale, une augmentation de la dilution favorise la formation de trimère, réduit celle de penta- et d'heptamère et ne modifie pas celle de tétra- et d'hexamère<sup>(18)</sup>.

A titre d'exemple, la réaction entre 0,5 mole de NH<sub>4</sub>Cl et 0,5 mole de PCl<sub>5</sub> dans 80 ml de *sym*-tetrachloroéthane conduit à un mélange composé de 5% d'espèces linéaires et 95% d'espèces cycliques, parmi lesquelles on dénombre 41% de trimère, 18% de tétramère, 22% de pentamère, 14% d'hexamère et 6% d'heptamère<sup>(18)</sup>.

L'ether de pétrole, qui est un bon solvant des chlorocyclophosphazènes est utilisé pour séparer les espèces cycliques des espèces linéaires. La séparation des cycles entre eux repose, quant à elle, sur leur différence de basicité. C'est ainsi que le trimère peut être extrait du mélange correspondant avec de l'acide sulfurique concentré après dilution de celui-ci avec l'eau, puis de nouvelle extraction avec l'ether de pétrole<sup>(22)</sup>.

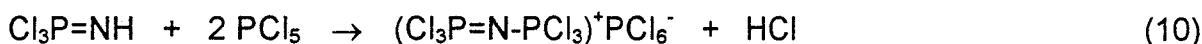
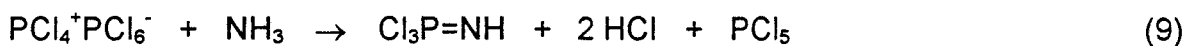
Les cycles supérieurs ne peuvent être séparés qu'en faisant appel à des techniques telles que la distillation fractionnée sous pression réduite<sup>(21-22)</sup> ou la chromatographie gazeuse pour les composés fluorés<sup>(23)</sup>.

La réaction (4) a été suivie par conductimétrie, RMN <sup>31</sup>P et mesure de l'acide chlorhydrique dégagé<sup>(24)</sup>. Deux étapes de synthèse ont ainsi pu être mises en évidence:

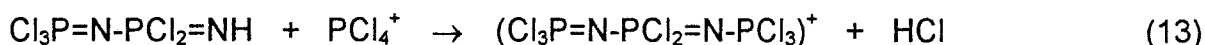
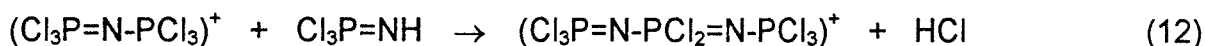
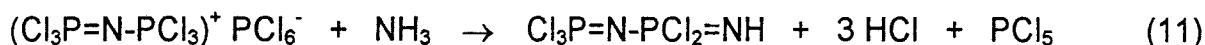
- La première conduit à la formation du sel  $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3)^+\text{PCl}_6^-$ ,  $(\text{P}_3\text{NCl}_{12})$ , insoluble dans tetrachloroéthane selon (5)



(5) incluant le passage probable par l'intermédiaire  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$  selon (6)-(10).



- Lors de la seconde étape, on note la disparition progressive de  $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ , un allongement de la chaîne PNP, ce qui conduit à la formation d'oligomères linéaires solubles selon les réactions (11)-(14), et à la formation d'espèces cycliques selon (15)-(16). ..



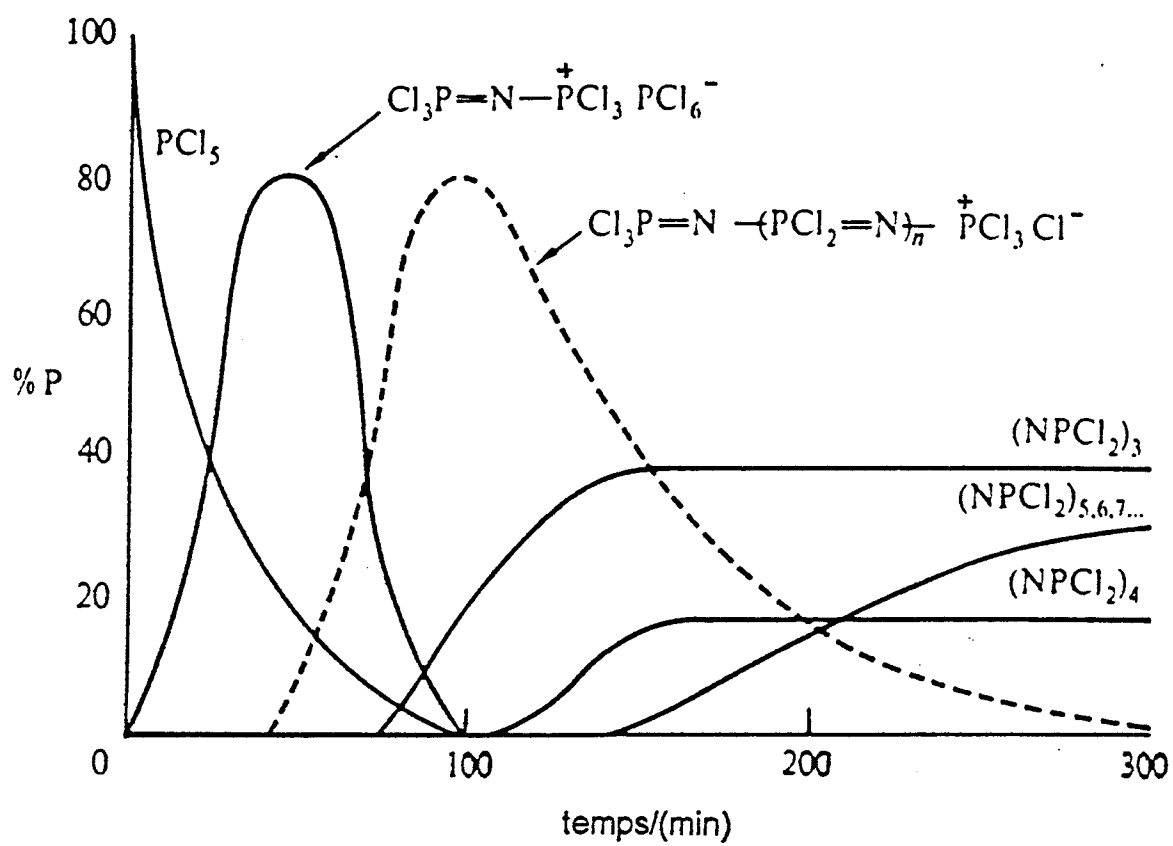
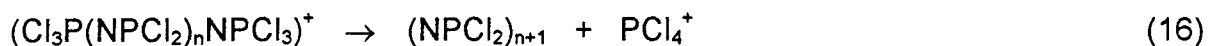
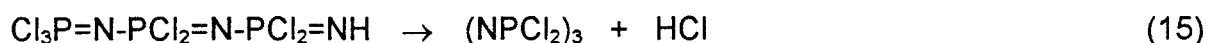
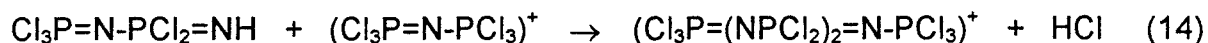


figure I-1

Evolution des différentes espèces caractérisées  
par RMN <sup>31</sup>P en fonction du temps



Emsley et Udy<sup>(24)</sup> ont montré que 80% du sel  $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{PCl}_6^-$  étaient formés au bout de 80 minutes de réaction dans tetrachloroéthane à 140°C.

La figure I-1 représente l'évolution en fonction du temps des différentes espèces caractérisées par RMN  $^{31}\text{P}$ <sup>(24)</sup>.

### I- 2- 2 Structure de l'hexachlorocyclotriphosphazène

On attribue généralement aux cyclotriphosphazènes totalement substitués les structures de résonnance suivantes<sup>(25)</sup> (Schéma I-3).

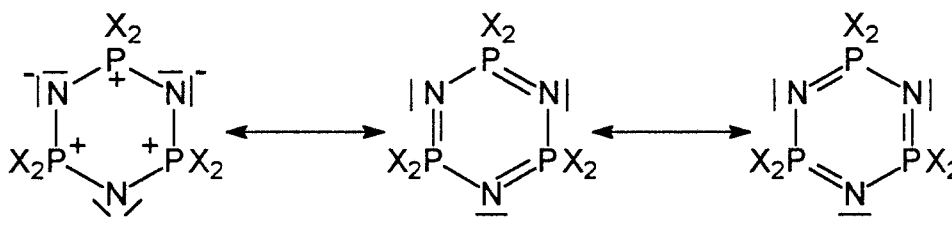


Schéma I-3

Plusieurs arguments étayent l'hypothèse d'un certain caractère aromatique dans ces cycles. La molécule est généralement plane, avec des angles de liaison voisins de 120° et six liaisons phosphore-azote équivalentes. Les liaisons  $\pi$  sont fortement polarisées vers les atomes d'azote d'où une faible densité d'électrons  $\pi$  sur l'atome de phosphore.

Dans le schéma I-4, nous avons représenté la structure géométrique de  $N_3P_3Cl_6$  et reporté les valeurs des distances et des angles obtenus à partir de la structure cristalline<sup>(26)</sup> (tableau 1).

Distance	(Å)	Angle	(°)
N-P	1.581	Cl-P-Cl	101.4
P-Cl	1.993	Cl-P-N	109
		N-P-N	118.4
		P-N-P	121.4

Tableau 1

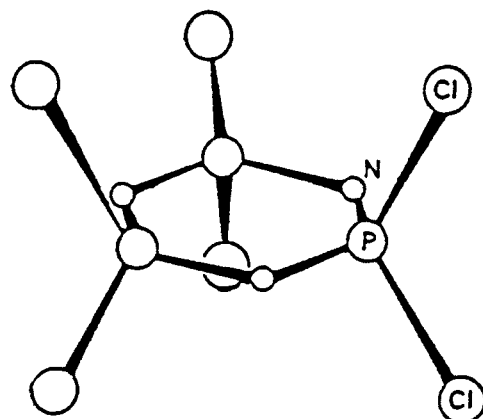
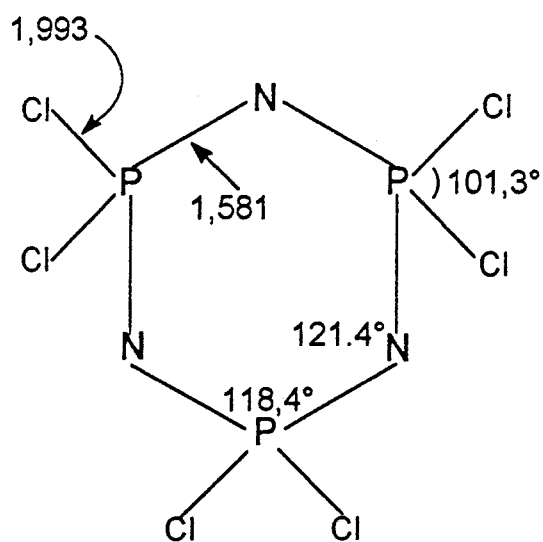
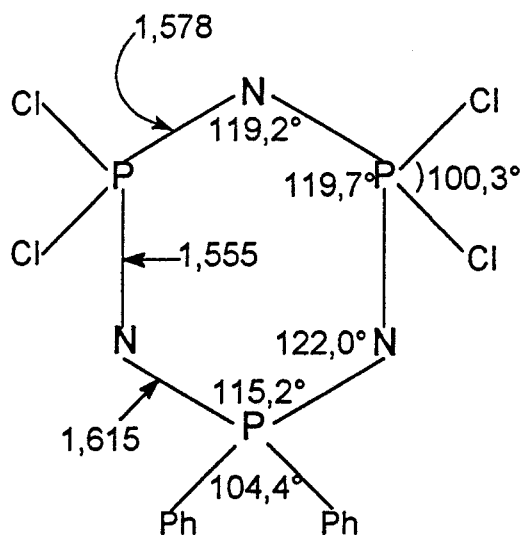


Schéma I-4

Des variations de ces longueurs et de ces angles sont constatées dans le cas de cyclotriphosphazènes partiellement substitués. La structure du dérivé géminé  $N_3P_3Ph_2Cl_4$  constitue un bel exemple<sup>(27)</sup>. Schéma I-5.



$N_3P_3Cl_6$



$N_3P_3Ph_2Cl_4$

Schéma I-5

Dans ce dernier, si la distance P-N dans le groupement  $Cl_2P-N-PCl_2$  est très proche de celle relevée pour  $(NPCl_2)_3$  (1,578Å), les deux liaisons P-N dans les groupements  $Cl_2P-N-P(Ph)_2$  sont par contre, soit plus longues (1,615Å) soit plus courtes (1,555Å).

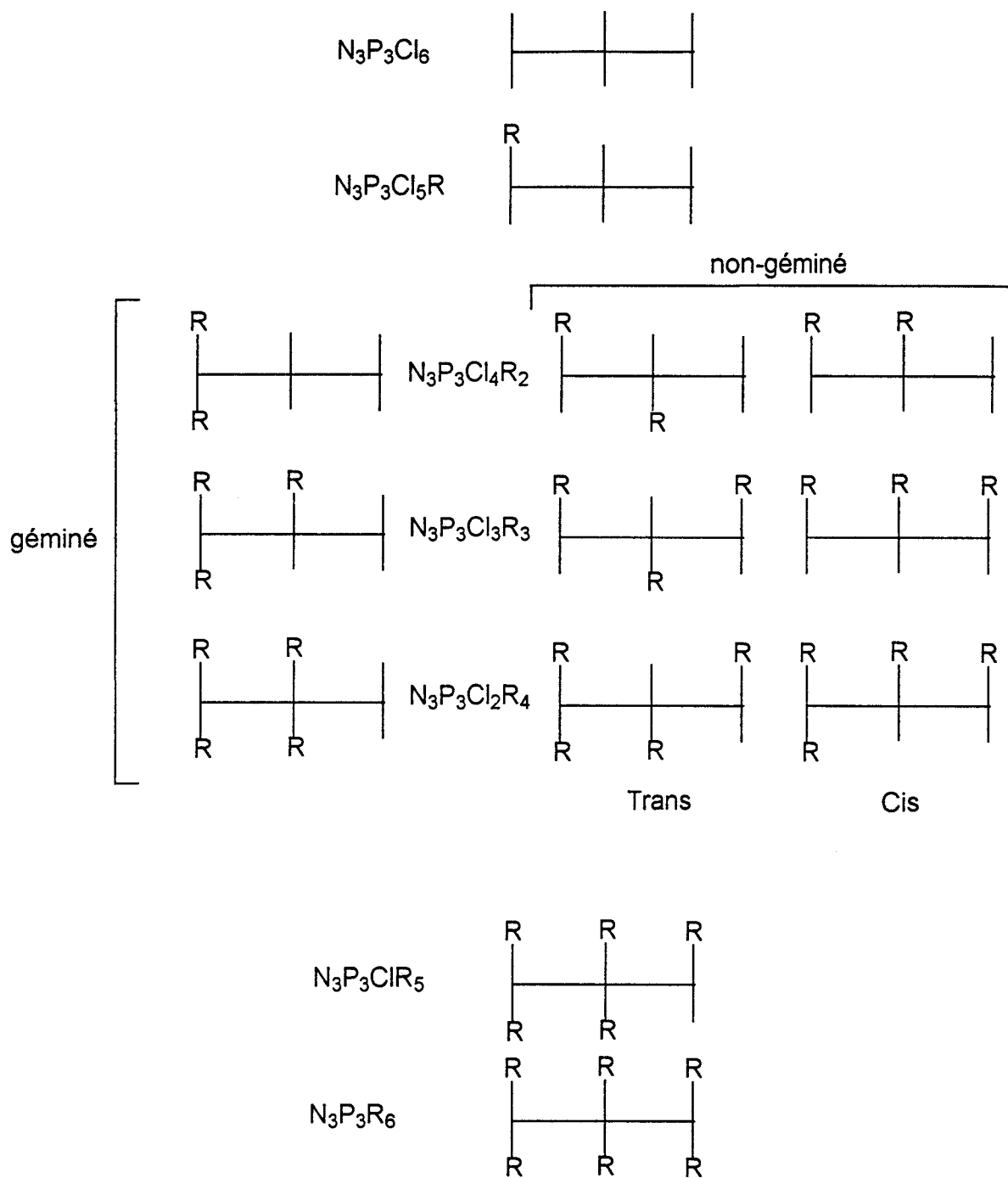
Les liaisons faisant intervenir les atomes de phosphore sur lesquels sont fixés les substituants les plus électronégatifs (Cl) et possédant une charge partielle positive plus grande, sont les plus courtes.

A l'atome de phosphore possédant une plus grande densité électronique (PPh<sub>2</sub>), correspond un angle (NPN) *endocyclique* plus petit et un angle (PhPPh) *exocyclique* plus grand, que ceux relevés dans (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. (L'inverse se produisant pour le phosphore PCl<sub>2</sub>).

Remarque :

Dans le cas d'une substitution partielle des atomes de chlore dans (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, le suivi de la réaction nécessite de pouvoir identifier des cyclophosphazènes porteurs de groupements différents en nombre et en nature (chlore et groupements organiques). Cela exige donc un mode de représentation permettant d'indiquer sur quels atomes de phosphore sont fixés les substituants et si ces derniers sont situés au dessus ou en dessous du cycle.

La représentation la plus commode dans le cas du trimère est représentée schéma I-6.



**Schéma I-6**

Les isomères dans lesquels une majorité de substituants sont fixés sur le (ou les) mêmes atomes de phosphore sont dit *gem*-substitués, et dans ce cas, il ne peut exister de formes *cis* et *trans*. Dans le cas contraire, isomères non-gémignés, les formes *cis* et *trans* sont possibles. Un seul préfixe, *gem*, *cis* ou *trans* suffit donc pour caractériser complètement un isomère.



## I- 2- 3 Synthèse des organocyclotriphosphazènes à partir de $N_3P_3Cl_6$

### I- 2- 3- 1 Dérivés hexasubstitués

Les organophosphazènes cycliques les plus nombreux ont donc été obtenus par substitution nucléophile des six atomes de chlore dans  $N_3P_3Cl_6$  à l'aide d'alcools, d'amines ou de thiols aliphatiques ou aromatiques<sup>(28-29,4)</sup>.

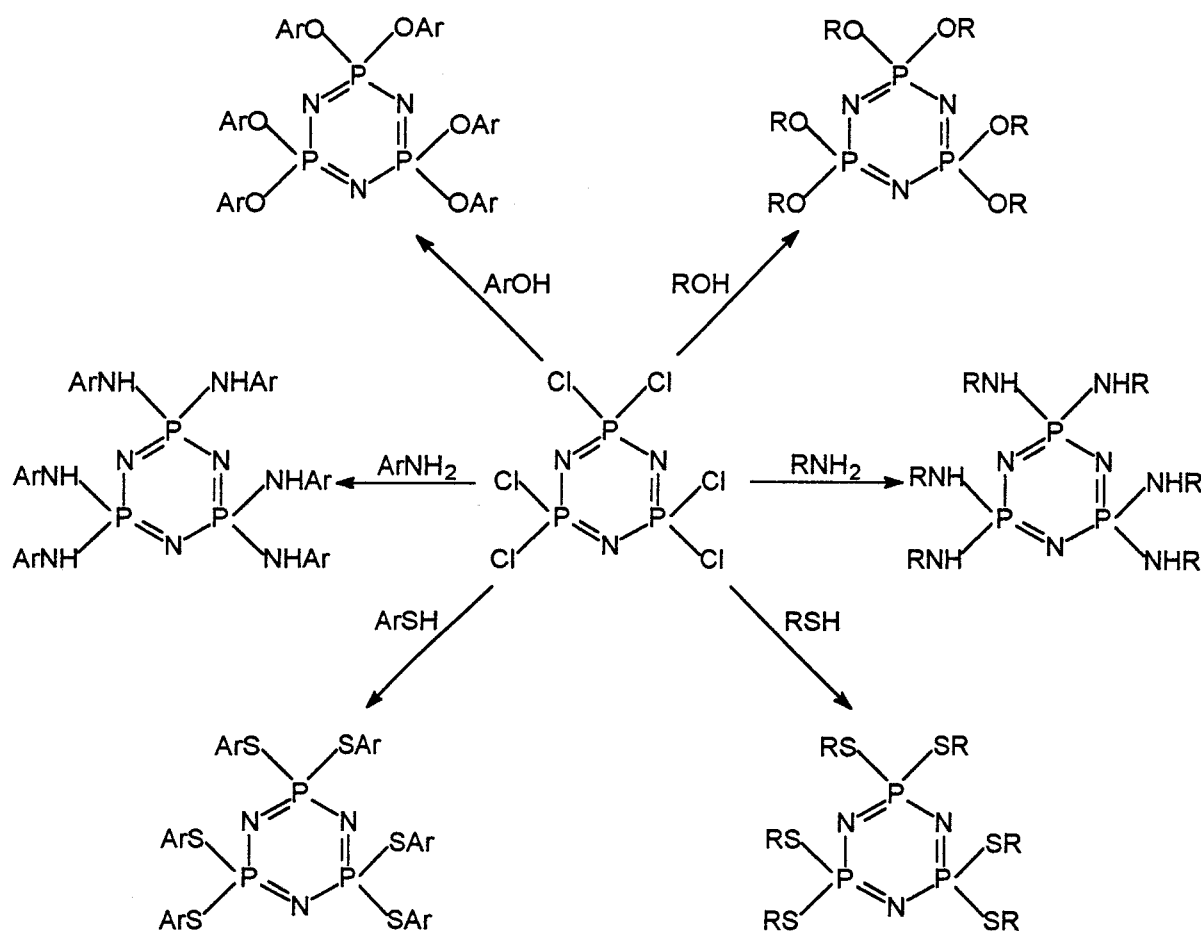
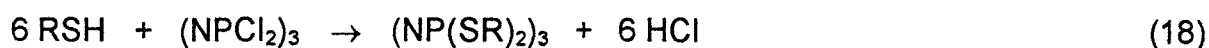
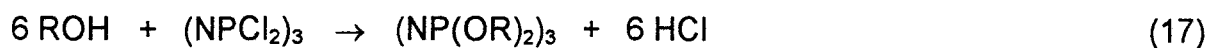


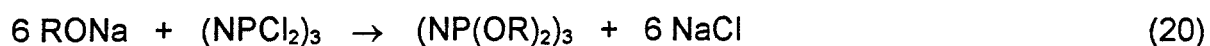
Schéma I-7

Le schéma I-7 et les réactions (17) à (19) donnent une vue générale de la synthèse de ces dérivés totalement substitués.





Les nucléophiles ROH, ArOH, RSH, ArSH peuvent représenter tout alcool, phénol ou thiol stable. Dans la plupart des cas, on utilise les alcoolates, phénolates ou thiolates de sodium qui réagissent alors selon :



La réaction (20) est généralement réalisée dans un solvant inerte tel le diéthyl éther ou le tétrahydrofurane. Si l'alcool libre est utilisé une base telle que la triéthylamine, la pyridine ou le carbonate de sodium est alors ajoutée pour piéger l'acide chlorhydrique formé.

Les réactions de  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  avec les amines sont beaucoup plus complexes. Si l'obtention de dérivés hexasubstitués est relativement facile dans le cas de ammoniac<sup>(30)</sup> et des amines primaires aliphatiques non ramifiées<sup>(31-34)</sup>, cela le devient beaucoup moins dans celui des amines primaires ramifiées et difficile dans celui des amines secondaires. C'est ainsi que la substitution des six atomes de chlore par l'isopropylamine, l'isobutylamine ou la sec-butylamine nécessite des réactions dans le benzène au reflux<sup>(32)</sup>; que la réaction de la diméthylamine nécessite l'emploi d'un excès d'amine dans le xylène à ébullition<sup>(35)</sup>, et que la bis-sec-butylamine ne réagit pas<sup>(32)</sup>. L'encombrement stérique semble ici jouer un rôle primordial, ce que confirme la non-réactivité de la diphénylamine et de la N-méthylaniline<sup>(36)</sup>.

Cette substitution nucléophile qui constitue la voie la plus simple pour l'obtention de dérivés de type alcoxy-, aryloxy-, thioxy- ou aminocyclotriphosphazène, a permis la synthèse d'un nombre considérable de composés (plus d'un millier à ce jour).

### I-2-3-2 Dérivés partiellement substitués

Toute une série de cyclotriphosphazènes partiellement substitués a également été préparée ou simplement identifiée. Les cyclotriphosphazènes les plus importants sont :

- les fluoroalcoxycyclotriphosphazènes obtenus selon la réaction (21).



M= H, Li, Na

R<sub>F</sub>= CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H; n= 1-6<sup>(37-42)</sup>

= (CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H ; n= 2,3,6<sup>(41)</sup>

= (CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CF<sub>2</sub>H ; n= 3,6<sup>(41)</sup>

- les aryloxy cyclotriphosphazènes obtenus selon (22).



Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-p<sup>(43)</sup>

= C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X-p (X= H, F, Cl, Me, OMe) ; n = 1<sup>(44)</sup>

= C<sub>6</sub>H<sub>5-x</sub>(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> ; x = 1-3 ; n = 2<sup>(45)</sup>

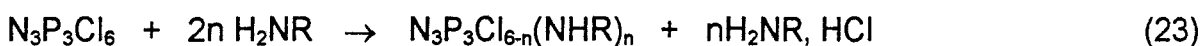
= 2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>Br<sub>5</sub>, 3-Me-2,4,6-C<sub>6</sub>HBr<sub>3</sub>Me, tribromo-s-naphtyl ;

n= 3<sup>(46-47)</sup>

= C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X-p (X= H, Cl, Br, I, NO<sub>2</sub>, Me, OMe, COMe, CMe<sub>3</sub>, iso-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>),

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X-m (X= Me, OMe) ; n= 5<sup>(48)</sup>

- les aminocyclotriphosphazènes obtenus selon (23).



R= Et; n= 1-4, 6<sup>(49)</sup>

= CH<sub>2</sub>Ph; n= 1,2,4,6<sup>(50)</sup>

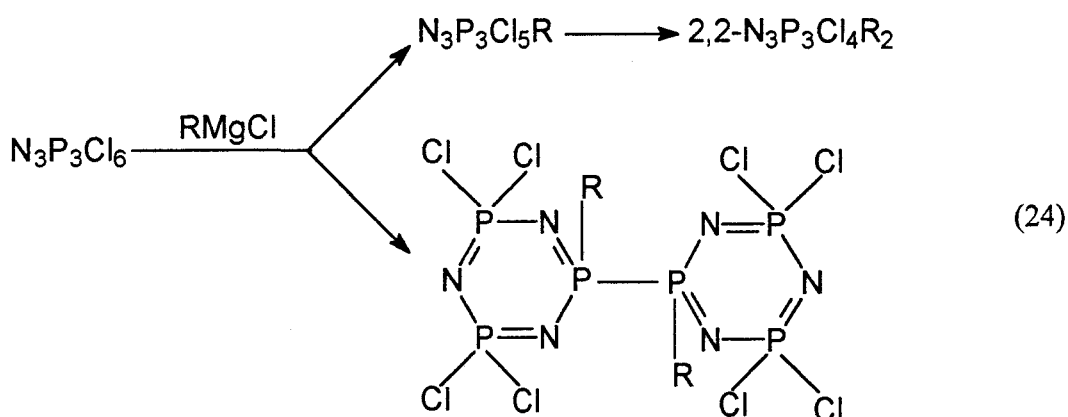
= iPr; n= 1,2,4<sup>(51)</sup>

= Ph; n= 1-4, 6<sup>(52)</sup>

Dans ce dernier cas, l'absence de dérivés pentasubstitués est à remarquer.

D'autres moins nombreux ont été préparés par synthèses organométalliques ou par interaction de  $(\text{NPCl}_2)_3$  avec des métaux de transition.

Dans le premier cas, les réactions conduisent à des composés dans lesquels les substituants sont liés au phosphore par une liaison phosphore-carbone. C'est le cas des réactions dans le THF entre un réactif de Grignard et  $(\text{NPCl}_2)_3$  selon (24)<sup>(53-54)</sup>.

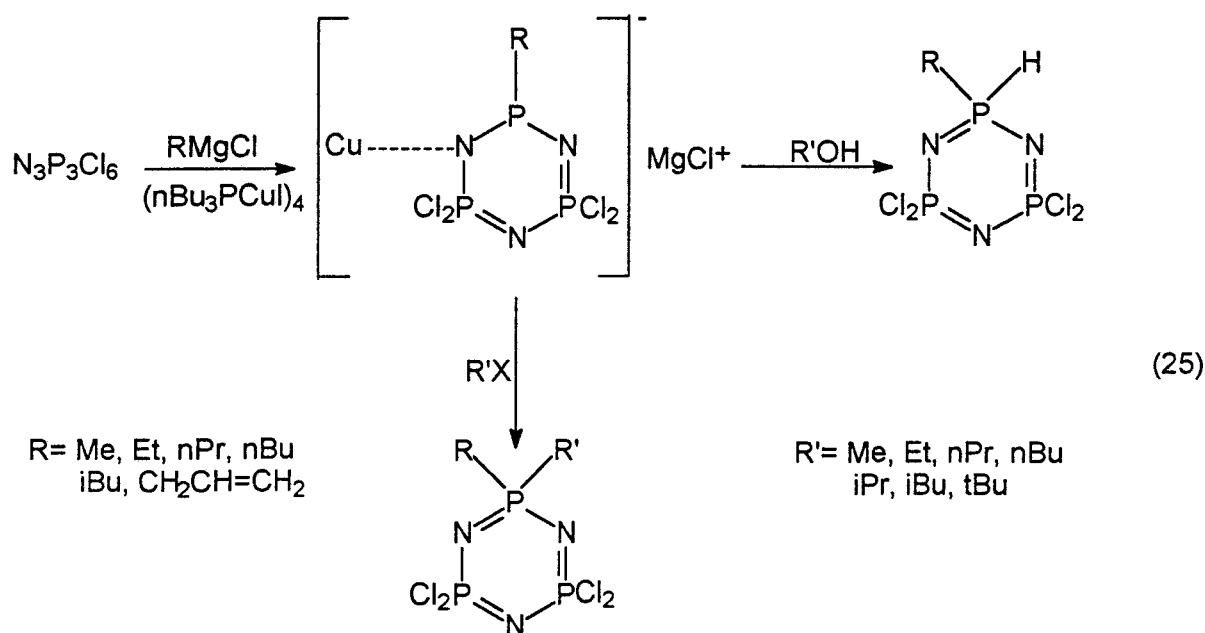


R= Me, Et, nPr, nBu, iPr, tBu, Ph

la réaction (24) conduit à la fois aux dérivés de mono et disubstitution, et à un phosphazène bicyclique.

Le dérivé totalement substitué  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_6$  n'a pu être obtenu qu'à l'état de traces à partir de  $\text{PhMgBr}$ <sup>(55)</sup>.

En réalisant les mêmes réactions en présence d'un catalyseur au cuivre, on peut obtenir des dialkylcyclotriphosphazènes<sup>(56-57)</sup> et des hydrido cyclotriphosphazènes<sup>(58-59)</sup> avec de bons rendements selon la réaction (25) :



#### I- 2- 4 Discussion concernant la substitution de $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$

Des études fort nombreuses ont été faites concernant les réactions de substitution de  $(\text{NPCl}_2)_3$ . Il est possible de tirer les conclusions suivantes :

1°) Les facteurs prépondérants pour la formation des isomères géminés, *cis*, ou *trans* lors d'une réaction de substitution sont : la distribution des charges électroniques, et l'encombrement stérique des groupements entrants.

- Si ces groupements sont plus électronégatifs que les atomes de chlore (cas de la réaction de  $(\text{NPCl}_2)_3$  avec les ions fluorures), l'augmentation, après la première substitution, de la charge partielle positive du phosphore  $\text{P(R)Cl}$  dans le dérivé  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{R}$ , favorise une progression géminale de la réaction<sup>(60)</sup>.

Dans le cas inverse (groupements entrants donneurs d'électrons), deux situations sont possibles:

- Si le substituant est donneur d'électrons  $\sigma$ , ce qui est le cas de la majorité des groupements organiques (alkyle, aryle, alkényle) et des thiolates, le transfert des paires d'électrons libres dans le cycle, vers les atomes de phosphore  $\text{PCl}_2$  favorise une attaque ultérieure sur le phosphore  $\text{P(R)Cl}$  et donc une seconde substitution géminale<sup>(61-62)</sup>.

C'est le cas par exemple des dérivés  $N_3P_3Cl_{6-n}(SR)_n$  R= Me, n= 2,4,6<sup>(63)</sup> ; R= Et, n= 1-6<sup>(64)</sup>, ou de ceux obtenus par réaction de  $(NPCI_2)_3$  avec les organomagnésiens en présence d'iodure de méthyle<sup>(64)</sup>.

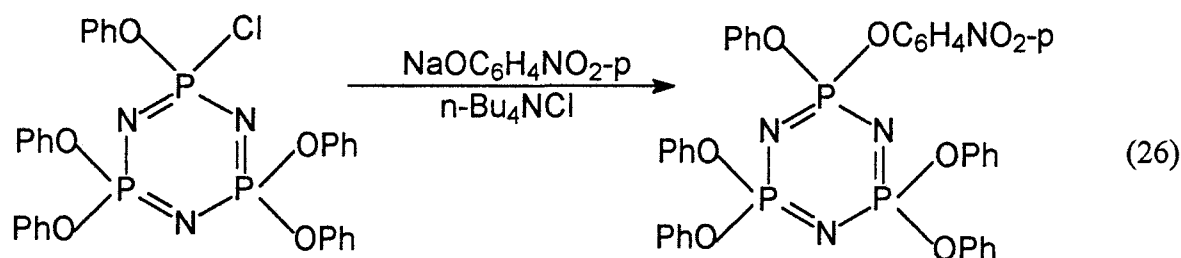
- Si le substituant est donneur d'électrons  $\pi$  (qu'il s'agisse d'amines ou d'oxyanions), la délocalisation des électrons du substituant vers le phosphore sur lequel il est fixé, réduit le caractère accepteur de celui-ci et provoque ainsi une progression non géminale de la substitution.

C'est le cas des réactions avec les amines secondaires<sup>(25)</sup> ou de la formation des dérivés  $N_3P_3Cl_{6-n}(OCH_2Ph)_n$  n= 2-4<sup>(66)</sup> et  $N_3P_3Cl_{6-n}(OCH_2CF_3)_n$  n= 1-6<sup>(67)</sup>.

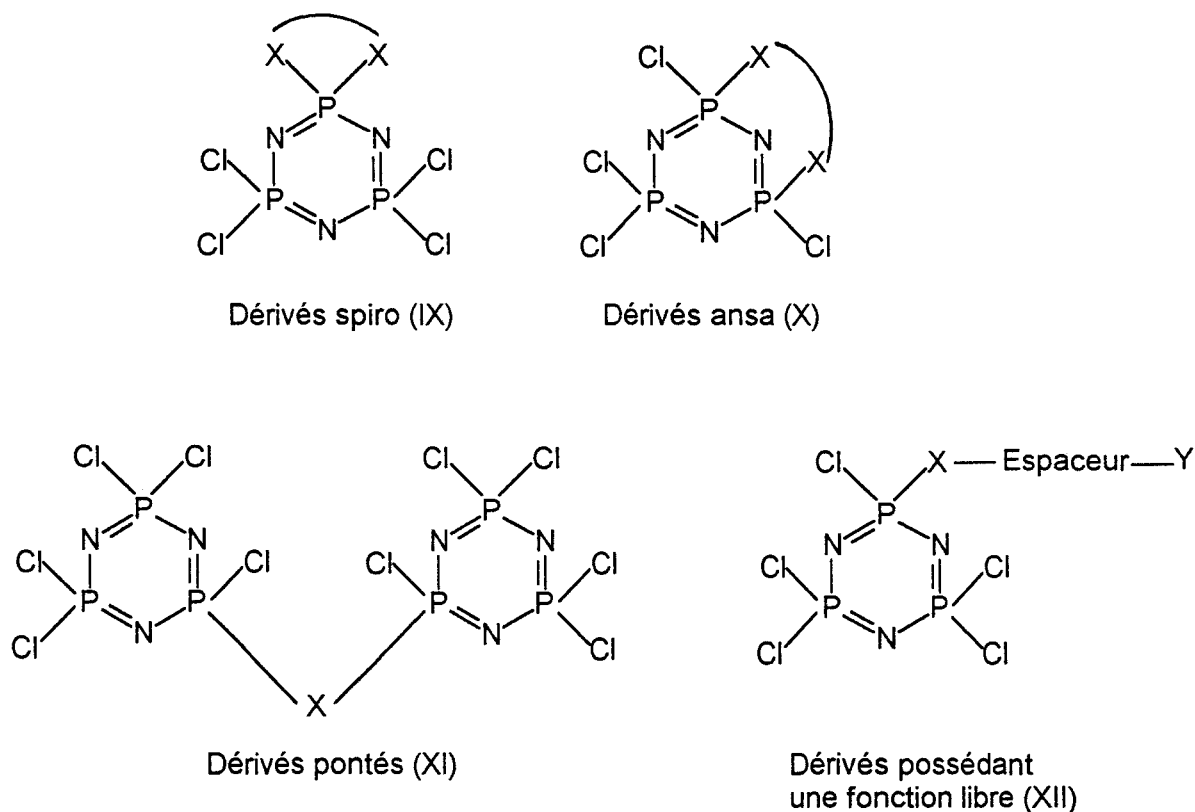
L'encombrement stérique des substituants favorise généralement une progression non geminale de la substitution, et oblige à utiliser des conditions expérimentales (de température, de concentration et de pression) assez sévères. C'est ainsi que l'action du phénolate de sodium conduit à des dérivés partiellement substitués non géminés<sup>(68-69)</sup>, alors que le substituant ethylthiolate à des dérivés géminés<sup>(70)</sup>. De même, la substitution des atomes de chlore par les radicaux méthoxy et éthoxy est plus facile que par les radicaux phénoxy<sup>(71)</sup>.

2°) L'utilisation de catalyseurs tels que les ether-couronnes<sup>(72)</sup> ou les catalyseurs de transfert de phase (bromure ou chlorure de tetra n-butylammonium<sup>(73)</sup>), en augmentant la basicité des groupements entrants, favorise la substitution.

La réaction (26) inexistante dans le dioxane à 100 °C même après une semaine devient totale au bout de 30 minutes à la même température en présence de  $nBu_4N^+Cl^-$  <sup>(73)</sup>.



3° Dans le cas de substituants bifonctionnels (molécules possédant généralement deux fonctions hydroxyle ou amine), les réactions peuvent se dérouler de différentes manières et conduire à des dérivés de types (IX) à (XII) (schéma I-8).



**Schéma I-8**

- Les deux fonctions peuvent réagir avec les deux atomes de chlore d'un même phosphore pour donner un spirocyclotriposphazène de type (IX) . C'est ainsi que l'o-phenylenediamine<sup>(74)</sup> réagit, avec formation de composés spiro, selon (28). Il en va de même pour les réactions avec le catechol<sup>(75)</sup> , le 2,3-dihydroxynaphtalène<sup>(74)</sup> ou le 2,2'-dihydroxybiphényl<sup>(74)</sup> .

- Les deux fonctions réactives peuvent réagir selon un mode non géminé, avec deux atomes de phosphore adjacents, pour donner un dérivé de type ansa (X) .

Un exemple est donné avec les réactions de  $N_3P_3Cl_6$  sur l'éthylène diamine ou la 1,3 propylène diamine<sup>(76)</sup> . Réaction (29).

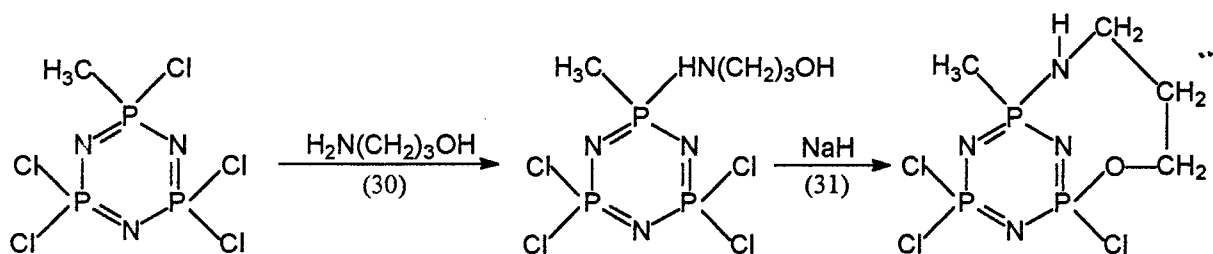
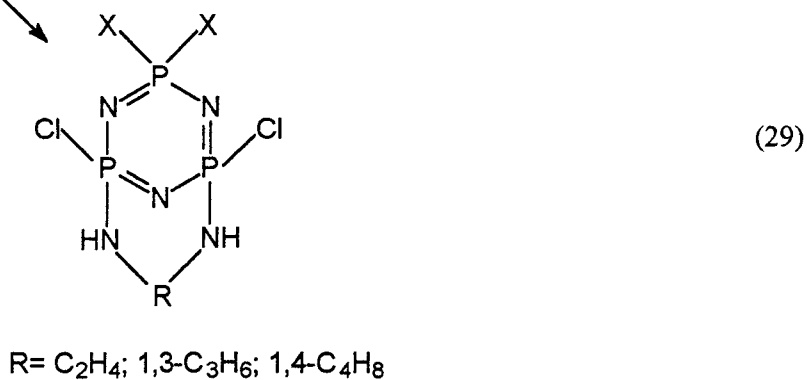
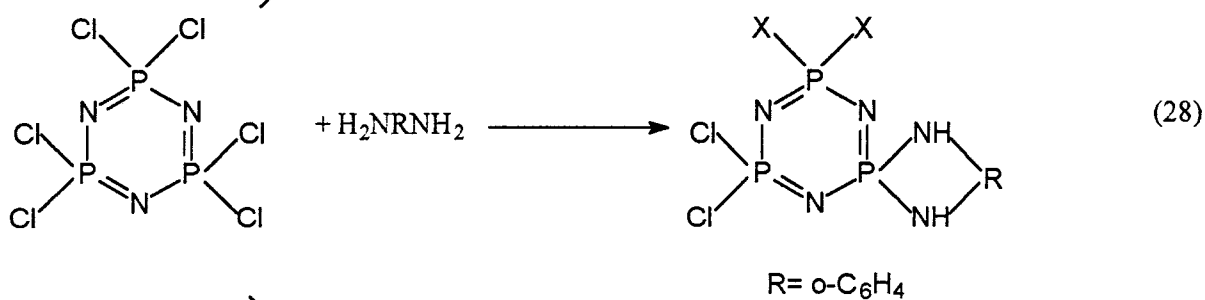
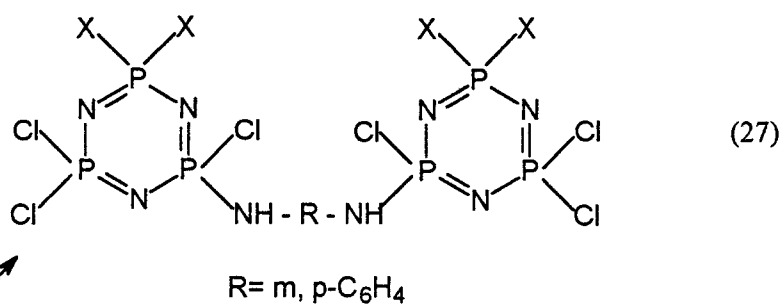
- Le réactif bifonctionnel peut réagir avec deux molécules  $N_3P_3Cl_6$  et conduire ainsi au couplage de deux cycles (ou plus) (XI) . C'est le cas de réactions de  $N_3P_3Cl_6$  avec les diamines aromatiques ortho ou para<sup>(77-78)</sup> . Réaction (27).

Le terme ultime de ces réactions est une résine cyclophosphazène de type VII (schéma 2).

- Une seule fonction peut enfin réagir avec le  $N_3P_3Cl_6$ . On obtient alors un cyclophosphazène de type (XII), possédant une fonction disponible pour d'autres réactions.

Un exemple nous est fourni par la réaction du méthyl(pentachloro) cyclotriphosphazène avec deux équivalents de 3-amino1-propanol qui conduit au dérivé géminé  $N_3P_3Cl_4(CH_3)(NH(CH_2)_3OH)$  selon (30), lequel peut ensuite réagir en présence d'hydrure de sodium, avec formation d'un dérivé de type ansa<sup>(79)</sup> selon (31).





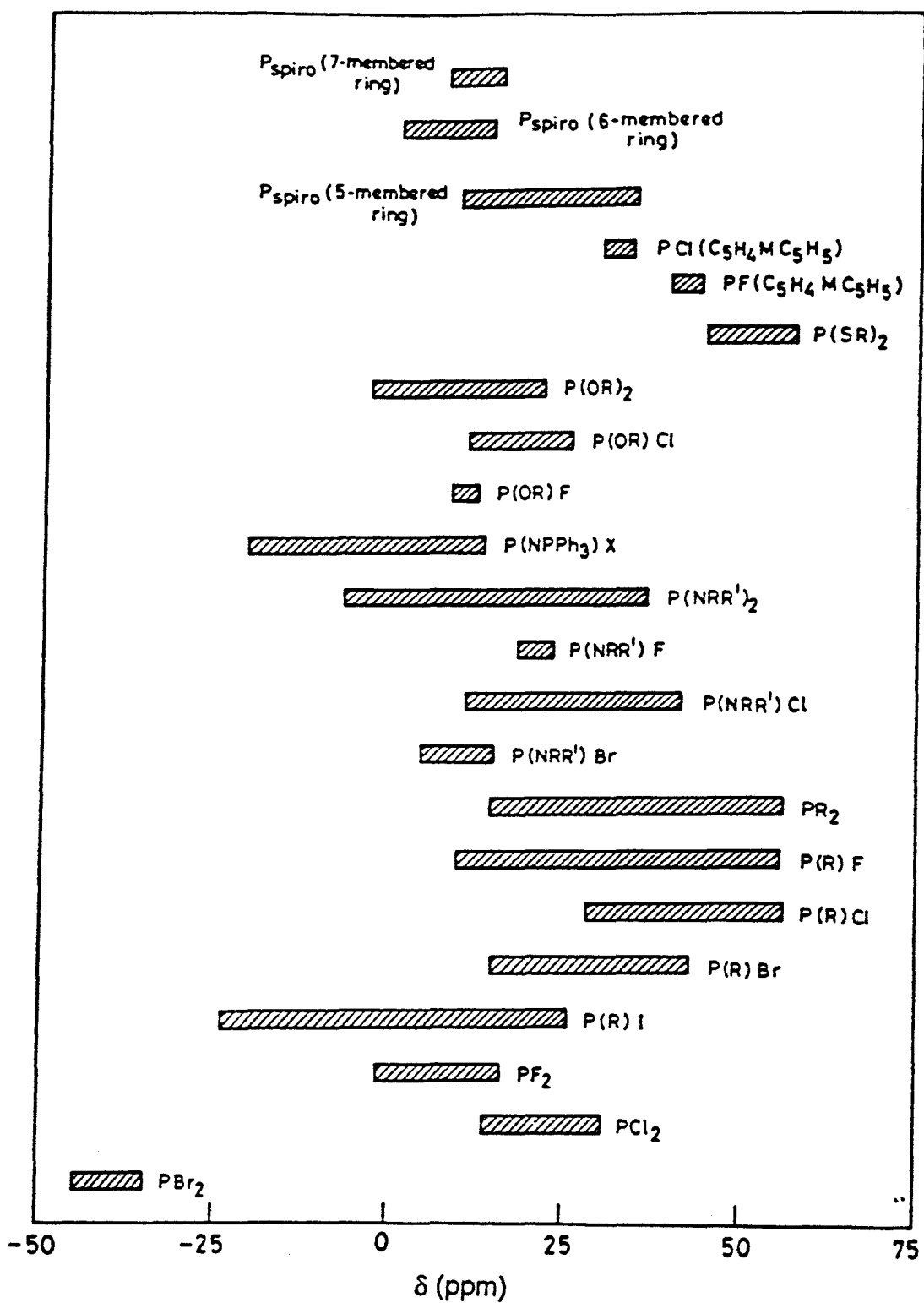


figure I-2

RMN  $^{31}P$ : Déplacement chimique de l'atome de phosphore dans les cyclotriphosphazènes diversement substitués <sup>(80)</sup>

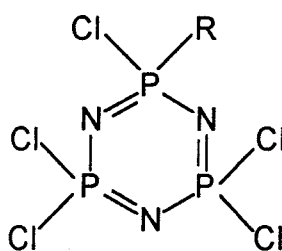
### I- 3 SPECTROSCOPIE- IDENTIFICATION DES PRODUITS DE SUBSTITUTION PAR RMN <sup>31</sup>P

La RMN <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P et <sup>19</sup>F a été largement utilisée dans la chimie des phosphazènes en particulier comme moyen d'identification des isomères formés lors de certaines réactions de substitution.

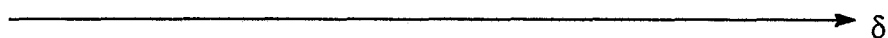
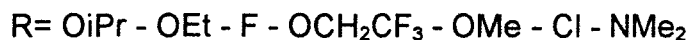
En ce qui concerne la RMN <sup>31</sup>P des cyclophosphazènes, si l'on excepte les metallophosphazènes (dérivés comportant une liaison P-Métal de transition), les déplacements chimiques varient dans un domaine allant de  $\delta = -78$  ppm (PBr<sub>2</sub> dans N<sub>5</sub>P<sub>5</sub>Br<sub>10</sub>) à  $\delta = +59$  ppm (P(SEt)<sub>2</sub> dans *gem*-N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>F<sub>4</sub>(SEt)<sub>2</sub>). Plusieurs compilations de ces valeurs de  $\delta$  sont disponibles<sup>(2-3)</sup>.

La figure I-2 regroupe les domaines de déplacement chimiques d'atomes de phosphore dans les cyclotriphosphazènes diversement substitués<sup>(80)</sup>.

Si on considère le dérivé monosubstitué (XIII),



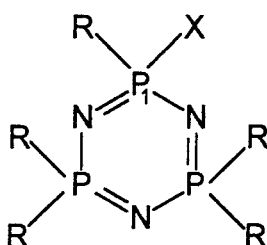
il a été montré<sup>(81)</sup> que le signal du phosphore (P(R)Cl) se déplace vers les champs faibles, quand on passe de R= OiPr à R= NMe<sub>2</sub> selon l'ordre :



et que la différence relevée entre les déplacements chimiques du phosphore dans  $P(R)Cl$  et  $PCl_2$  augmente dans l'ordre inverse (avec une inversion pour les groupements OEt et F).

Des tentatives qui sont restées sans succès, ont été faites pour tenter de corréler la valeur de  $\delta$  à celle de l'électronégativité de  $R^{(83)}$ .

Il est, en fait, vraisemblable que la valeur du déplacement chimique dépend de la facilité avec laquelle la paire d'électrons libres de l'azote peut se délocaliser vers le phosphore. Doivent donc intervenir, à la fois la nature des ligands fixés sur les autres atomes de phosphore, et l'électronégativité relative des deux groupements fixés sur chacun de ceux-ci. C'est ainsi, par exemple, que le déplacement chimique du phosphore  $P_1$  dans (XIV)



( XIV )

passé de  $\delta = 26,3$  ppm pour  $X = Cl$ ,  $R = OCH_2CF_3^{(83)}$  à  $\delta = 42,3$  ppm pour  $X = Cl$ ,  $R = NC_2H_4^{(84)}$ .

Dans la figure I-3, sont représentés trois types de spectres correspondant aux trois produits de substitution a-b-c<sup>(90)</sup>. Il paraît évident que les spectres de RMN  $^{31}P$  sont un excellent outil pour l'identification de cyclophosphazènes présents dans un mélange, et pour la détermination de leur structure<sup>(86-87)</sup>.

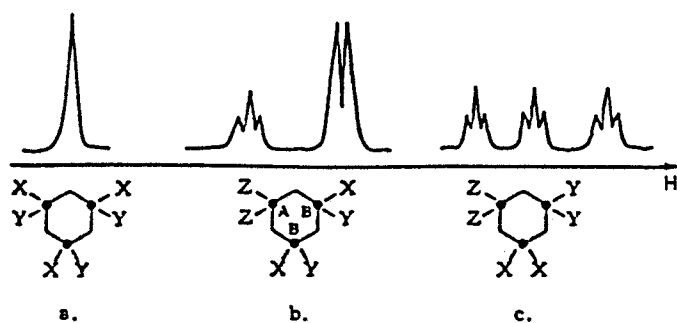


figure I-3

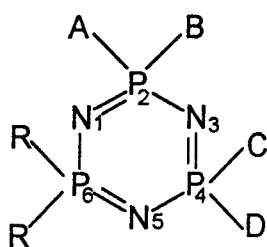
### RMN $^{31}\text{P}$ : Exemples de spectres de cyclotriphosphazènes substitués

Différents travaux concernent aussi les constantes de couplage  $^2J_{\text{PNP}}^{(89-91)}$ . Il a été montré qu'il existe une corrélation entre  $^2J_{\text{PNP}}$  et l'électronégativité des substituants. Une relation, qui permet de déterminer la valeur de J à partir de l'électronégativité, selon Huggins, de l'atome directement lié au phosphore dans le substituant, et d'un paramètre  $\lambda$  lié à la nature de ce dernier<sup>(92)</sup>, a été établie. Tableau 2.

$$J_{\text{P}_2\text{P}_4} [\text{Hz}] = (\lambda \cdot A + \lambda \cdot B) \cdot (\lambda \cdot C + \lambda \cdot D)$$

Ligand	$\lambda$	Electronégativité
- F	7.00	3.90
-O-CH <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	5.71	3.50
-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5.31	3.50
-O-CH <sub>3</sub>	5.31	3.50
-O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5.21	3.50
-O-Ph	4.93	3.50
-Cl	3.57	3.15
-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.21	3.05
-NHPH	3.15	3.05
-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.34	2.60
-S-Ph	0.29	2.60

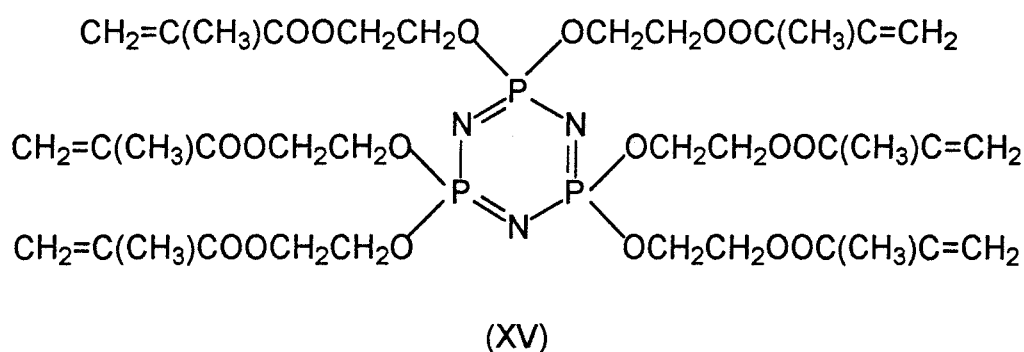
Tableau 2



## I- 4 APPLICATIONS DES CYCLOPHOSPHAZENES

Le nombre important de brevets relevés dans la bibliographie atteste du grand intérêt commercial que suscitent certains dérivés cyclophosphazène.

Parmi ces dérivés, ceux de l'hydroxyéthylméthacrylate  $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  (HEMA) occupent une place importante. Il est en effet possible, par réticulation photochimique ou thermique du dérivé hexasubstitué (XV), d'obtenir des résines de grande dureté, de grande stabilité dimensionnelle, et possédant de bonnes propriétés mécaniques ainsi qu'une bonne résistance chimique<sup>(93)</sup>.



Ces travaux ont été réalisés principalement au Japon (Ecole Dentaire de la Nishon University<sup>(94-97)</sup>, Société Idemitsu chemical co LTD<sup>(98-100)</sup>) ainsi que dans diverses sociétés industrielles ou organisations scientifiques américaines<sup>(101,102)</sup>.

Des propriétés améliorées peuvent être obtenues en combinant XV à d'autres polymères ou précurseurs de polymères.

C'est ainsi qu'il peut être utilisé par exemple :

- pour le recouvrement de certains matériaux (résines acryliques<sup>(103)</sup>, films et containers en polyester<sup>(104-105)</sup>, ...)
- ou en combinaison avec des siloxanes ou des silanes réactifs (diméthylsiloxane à extrémités silanol<sup>(106)</sup>,  $C_8F_{12}CH_2CH_2SiMeCl_2$ <sup>(107)</sup>, ...) pour conférer un caractère hydrophobe ou obtenir des propriétés liées à une faible adhésivité superficielle.

Un second domaine important d'applications concerne l'ignifugation de matériaux divers.

On peut citer comme exemples, celle du polyacrylonitrile à l'aide d'alkoxy, d'aryloxy ou d'aminophosphazènes<sup>(108)</sup>, du polystyrène à l'aide d'aminophénoxy cyclophosphazènes<sup>(109)</sup>, ou encore du coton par certains alkoxy cyclophosphazènes<sup>(110)</sup>, ....

A ces deux types d'applications, nous pourrions en ajouter d'autres nombreuses concernant des domaines parfois fort différents.

On citera à titre d'exemples, l'emploi de cyclophosphazènes pour :

- la protection de composants électroniques par formation de revêtements anti-radiations<sup>(111)</sup>
- la réticulation de résines époxydes (aminocyclophosphazènes)<sup>(112-113)</sup>
- en tant que catalyseurs pour la condensation des aminoplastes (amidocyclophosphazènes)<sup>(114)</sup>
- comme lubrifiants de métaux à hautes températures (fluoroalkoxy cyclophosphazènes)<sup>(115)</sup>
- comme fertilisants (aminocyclophosphazènes)<sup>(116)</sup>...

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) Allcock H.R.; Chem. Rev. **72**, 315, 1972
- (2) Allcock H.R. ; Phosphorus-Nitrogen Compounds, Academic press New York, 1972
- (3) Krishnamurthy S.S., Sau A.C. et Woods M. ; Adv. Inorg. Chem. Radia. **21**, 41, 1978
- (4) Allen C. W.; The Chemistry of Inorganic Homo and Heterocycles, Ed. Haiduc I, Sowerby D.B., Academic Press, London, Vol. 2, p. 501, 1987
- (5) Allen C.W.; Coordination Chemistry Reviews 130, p. 137-173, 1987
- (6) S. Pantel, M. Becker Goehring ; Sechs und achtegliedrige Ringsysteme in der Phosphor, Stickstoff-Chemie, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 1969
- (7) "Phosphazenes" in organophosphorus chemistry (Specialist Periodical Reports) The Chemical Society London (à partir de 1970)
- (8) Chapman A.C., Paddock M.L., Paine D.H., Searle H.T., et Smith D.R.; J. Chem. Soc. 3608, 1960
- (9) Oakley R.T., Paddock M.L.; Can. J. Chem. **53**, 3038, 1975
- (10) Lehr W.; Z. Anorg. Allg. Chem. **371**, 225, 1969
- (11) Biddlestone M., Shaw R.A. ; Chem. Commun, 407, 1968
- (12) Kajiwara M., Saito H.; J. Macromol. Sci. Chem. **A15**, 873-879, 1981
- (13) Rice R; French Patent 1450474, 1966
- (14) Allen C.W., Ramachandran K., Brown D.E., Inorganic Synthesis (H.R. Allcock Ed.) p. 74-78, Vol. 25, 1989
- (15) Grushkin B., Sanchez M.G., Rice R.G. ; Inorg. Chem. **3**, 623, 1964
- (16) Haber C.P., Herring D.L., Lawton E.A. ; J. Am. Chem. Soc. **80**, 2116, 1958
- (17) Liebig J., Wöhler F. ; Justus Liebig Am. Chem. **11**, 139, 1834
- (18) Emsley J., Udy P.B.; J. Chem. Soc. A, 768, 1971
- (19) Keat R.; "Phosphazenes" in Organophosphorus Chemistry (Specialist Periodical Reports). The chemical Society London 7, 1976
- (20) Nielsen M.L., Cranford G., Inorg. Synth. **6**, 94, 1960
- (21) Nielsen M.L., Morrow J.T; Inorg. Synth. **6**, 99, 1960
- (22) Lund L.G., Paddock M.L., Proctov J.E., Searle H.T.; J.Chem. Soc., 2442, 1960



- (23) Heal H.G.; *The Inorganic Heterocyclic Chemistry of Sulfur Nitrogen and Phosphorus*. Academic Press New York, 1980
- (24) Emsley J., Udy P.B.; *J. Chem. Soc. (A)* 3025, 1970
- (25) Allen C.W. ; *Chem. Rev.*, 91, 119, 1991
- (26) Bullen G.J. ; *J. Chem. Soc. A*, 1450, 1971
- (27) Pauling L. ; *The Nature of the Chemical Bond*, 3 Auflage. Ithaca New-York : Cornell University Press, 1960
- (28) Mani M.V., Ahmed F.R., Barnes W.H. ; *Acta Cryst*, 19, 693, 1965
- (29) Haiduc I. ; *The Chemistry of the Inorganic Ring Systems*, Vol 2, Chap 5, p. 623-761, Wiley- Interscience London, 1970 (Gleria ref 18 p202)
- (30) Thomas B., Schadow H., Scheler H. ; *Z. Chem.*, 15, 26, 1975
- (31) Andrieth L.F., Sowerby D.B. ; *Chem. Ber.* **94**, 2670, 1961
- (32) Allcock H.R., Kugel R.L. ; *Inorg. Chem.* **5**, 1716, 1966
- (33) Ray S.K., Shaw R.A. ; *J. Chem. Soc.*, 872, 1961
- (34) Ray S.K., Shaw R.A., Smith B.C. ; *J. Chem. Soc.*, 3236, 1963
- (35) Moeller T., Lanoux S. ; *Inorg. Chem.* **2**, 1061, 1963
- (36) Keat R., Shaw R.A. ; *J. Chem. Soc.* 2215 (1965)
- (37) Keat R., Shaw R.A. ; *J. Chem. Soc A* 908 (1966)
- (38) Schmutz J.L., Allcock H.R.; *Inorg. Chem.*, **14**, 2433, 1975
- (39) Korol'ko V.V., Sharov V.M., Prons V.N., Klebanskii A.L.; *J. Gen. Chem. USSR*, **43**, 586, 1973
- (40) Sharov V.N., Prons V.N., Korol'ko V.V., Klebanskii A.L., Kondratenkov G.P.; *J. Gen. Chem. USSR*, **45**, 1919, 1975
- (41) Derendyaeva V.G., Kolodyazhnyi Y.V., Fedonov S.G., Alieva S.K., Zapuskalova S.F., Gol'din G.S., Osipov O.A.; *J. Gen. Chem. USSR*, **47**, 2286, 1977
- (42) Gol'din G.S., Fedonov S.G., Zapuskalova S.F., Naumov A.D.; *J. Gen. Chem. USSR*, **46**, 685, 1976
- (43) Gol'din G.S., Fedonov, S.G., Kotova, E.V., Bochkarev V.N., Slyusanenko T.F.; *J. Gen. Chim. USSR*, **50**, 15, 1980
- (44) Chukova V.M., Kireev V.V., Volodin A.A.; *Tech. Rep. (C.A.93, 124970, 1981)*
- (45) Dieck R.L.; *J. Inorg. Nuel. Chem.*, 38, 2165, 1976

- (46) Kawamura H., Kotokuma K., Ikeno S., Japan Kokai 7211226 (C.A.77, 61560, 1972)
- (47) Lashiewicz B., Dutkiewicz; Pol. Pat. 86996 (C.A.87, 135941, 1977°)
- (48) Lashiewicz B., Dutkiewicz; Org. Prep. Proced. Int. 12, 283, 1980
- (49) Telkova I.B., Kireev V.V., Koshak V.V., Volodin A.A., Formin A.A.; J. Gen. Chem. USSR, 43, 1247, 1973
- (50) Das R.M., Shaw R.A., Smith B.C., Woods M.; J. Chem. Soc. Dalton Trans, 709, 1973
- (51) Ul-Hasan M., Shaw R.A., Woods M.; J. Chem. Soc. Dalton Trans, 2202, 1975
- (52) Das S.K., Keat R., Shaw R.A., Smith B.C.; J. Chem. Soc. A 1677, 1966
- (53) Desai V.B., Shaw R.A., Smith B.C.; J. Chem. Soc. A, 2023, 1970
- (54) Harris P.J., Allcock, H.R. ; ACS Symp . Ser. **171**, 325, 1981
- (55) Harris P.J., Desorcie J.L., Allcock H.R. ; Chem. Commun, 852, 1981
- (56) Biddlestone M., Shaw R.A. ; J. Chem. Soc. A, 178, 1969
- (57) Harris P.J., Allcock H.R. ; Chem. Commun 714 , 1979
- (58) Allcock H.R., Harris P.J., Connelly M.S. ; Inorg. Chem. **20**, 11, 1981
- (59) Harris P.J., Allcock H.R. ; J. Am. Chem. Soc. **100**, 6512, 1978
- (60) Allcock H.R., Harris P.J. ; J. Am. Chem. Soc. **101**, 6221, 1979
- (61) Emsley J., Paddock M.L. ; J. Chem. Soc. A, 2590, 1968
- (62) Du Pont J.G., Allen C.W. ; Inorg. Chem., **17**, 3093, 1978
- (63) Allen C.W., Bright R.P.; Inorg. Chem. ; **22**, 1291, 1983
- (64) Thomas B., Schadow H., Scheler H. ; Z. Chem. , **15**, 26, 1975
- (65) Thomas B., Grossmann G. ; Z. Anorg. Allgem. Chem. , **448**, 100, 1979
- (66) Allcock H.R., Desorcie J.L., Harris P.J. ; J. Am. Chem. Soc. , **105**, 2814, 1983
- (67) Zeleneva T.P., Antonov J.V., Stepanov; J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.), **43**, 1000, 1973
- (68) Schmutz J.L., Allcock H.R. ; Inorg. Chem., **14**, 2433, 1975
- (69) McBee E.T., Okuhara K., Morton C.J. ; Inorg. Chem. 5, 450, 1966
- (70) Dell D., Fitzsimmons B.W., Shaw R.A. ; J. Chem. Soc. A, London, 4070, 1965
- (71) Carroll A.P., Shaw R.A. ; J. Chem. Soc. A, 914, 1966
- (72) Fitzsimmons B.W., Shaw R.A. ; Chem. Ind. London 109, 1961  
et J. Chem. Soc. London 1735, 1964

- (73) Walsh E.J., Derby E., Smegal J. ; Inorg. Chem. Acta **16**, L9-L10, 1976
- (74) Austin P., Riding G.H., Allcock H.R. ; Macromolecules **16**, 719-722, 1983
- (75) Allcock H.R., Kugel R.L. ; Inorg. Chem. **5**, 1016, 1966
- (76) Allcock H.R. ; J. Am. Chem. Soc. **86**, 2591, 1964
- (77) Becke-Goehring M., Boppel B. ; Z. Anorg. Allg. Chem. **322** , 239, 1963
- (78) Becke-Goehring M., Neubauer D., German Patent 1, 143, 027, 1963
- (79) Yokoyama M., Konya S. ; J. Chem. Soc. Jap. ; Ind. Chem. Sect. **68**, 2444, 1965
- (80) Labarre J.F. ; Topics in Current Chem. **129**, 173, 1985
- (81) Handbook, RMN
- (82) Heatley F., Todd S.M. ; J. Chem. Soc. A, 1152, 1966
- (83) Letcher J.H., Van Wazer J.R. ; J. Chem. Phys., **45**, 2916, 1966
- (84) Hanbold W., Fluck E. ; Z. Naturforsch TeilB, 27, 368, 1972
- (85) Klingebiel U., Glenser O. ; Chem. Ber., 104, 3804, 1971
- (86) Becke-Goehring M., John K., Fluck E. ; Z. Anorg. Chem., 302, 103, 1959
- (87) Keat R., Krishnamurthy S.S., Sau A.C., Shaw R.A., Sudheendra-Rao M.N., Vasudeva Murthy A.R., Woods M. ; Z. Naturforsch 29b, 701, 1974
- (88) Krishnamurthy S.S., Ramachandran K., Saw A.C., Sudheendra-Rao M.N., Vasudeva Murthy A.R., Keat R., Shaw R.A. ; Phosphorus and Sulfur, 5, 117, 1978
- (89) Keat R., Shaw R.A., Woods M. ; J. Chem. Soc., Dalton trans., 1583, 1976
- (90) Finer E.G., Harris R.K. ; Prog. NMR Spectrosc., 6, 61, 1971
- (91) Clare P., Sowerby D.B., Harris R.K., Wazeer M.I.M., J. Chem. Soc., Dalton trans. 625, 1975
- (92) Finer E.G. ; J. Mol. Spectrosc., 23, 104, 1967
- (93) Audo H. ; Jpn. Kokai Tokkyo Koho, J.P. 02142831 (C.A. **113**, 153340n, 1990)
- (94) Anzai M., Ohashi M., Zairyo S. ; Kikai **59**, 401, 1984 (C.A. **101**, 198144v, 1984)
- (95) Anzai M., Ohashi ; J. Nishon Univ. Sch. Dent., **26**, 238, 1984 (C.A. **102**, 137742n, 1985)
- (96) Ishigami K., Maeda R., Maeda M., Hamada H., Shon K., Shimada A., Morii H., Fokushi K., Takeda T., Ohki K. ; J. Nishon Univ. Sch. Dent., **35**, 36, 1993 (C.A. **119**, 1032625, 1993)
- (97) Anzai S., Ohashi M. ; Jpn. Kokai Tokkyo Koho J.P. 0782279, 1995 (C.A. **122**, 322581k, 1995) assigned to Nippon Daigaku

- (98) Mori S., Namiki M. ; Jpn Kokai Tokkyo Koho J.P. 05286988, 1993 (C.A.121, 11866e 1994) assigned to idemitsu Petrochemical Co, Ltd
- (99) Mori S., Namiki M. ; Jpn Kokai Tokkyo Koho J.P. 05294980, 1993 (C.A.121, 11867f 1994) assigned to idemitsu Petrochemical Co, Ltd
- (100) Mori S., Ando H. ; Jpn Kokai Tokkyo Koho J.P. 0601869, 1994 (C.A.121, 85900h 1994) assigned to idemitsu Petrochemical Co, Ltd
- (101) Grune G.L., Greer R.W., Chern R.T., Stannett V.T. ; J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. A31, 1193, 1994
- (102) Hashimoto Y., Tanaka H. ; Eur. Pat. Appl. EP , 562517 (1993) (C.A.120, 111696x, 1994) assigned to Cannon K.K.
- (103) Yaguchi A. ; Jpn Kokai Tokkyo Koho, J.P. 02133447 (C.A.113, 117227x, 1990)
- (104) Yaguchi A. ; Jpn Kokai Tokkyo Koho, J.P. 02160872 (C.A.114, 45132h, 1991)
- (105) Kurahashi A., Monz S. ; Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP 02057555 (C.A. 113, 134270y, 1990)
- (106) Kurahashi A., Kitayama M. ; EP 394918 (C.A. 114, 166457b, 1991)
- (107) Ando H. ; Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP 02284925 (C.A. 114, 187703u, 1991)
- (108) Englehard H., Spilgies G., Tuerck G. ; Ger. Offen., DE 4026883 (C.A. 116, 237298e, 1992)
- (109) Bezoari M.D. ; US 486047 (C.A. 113, 24242h, 1990)
- (110) Fukuoka J., Iguchi Y. ; Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 04002881 (C.A. 116, 237329e, 1992)
- (111) Quella F., Nuyken O., Budde K., Suefke T. ; US454925772 (C.A. 114, 153928f, 1991)
- (112) Takahashi K., Ishikawa N., Naomoto K., Toshio Y., Yoon H.S.; Zairyo, **40**, 458, 1991 (C.A. 116, 7258n, 1992)
- (113) Mindlin Y.I., Lilienberg I.A., Khismyatullima Z.K., Sorina T.G., Kapitonova T.R. ; USSR SU 1311229 (C.A. 116, 22224s, 1992)
- (114) Kouril M., Studnicka A., Kabela J., Dostal K., Alberti M., Menci J. ; CS265992 (C.A. 114, 186964t, 1991)
- (115) Dekura T. US 4898683 (C.A.113, 100705d, 1990)
- (126) Honza J., Minar J ., Rostl. Vyroba, **36**, 791, 1990 (C.A. 116, 20233v, 1992)

## **CHAPITRE II**

**SYNTHÈSES DE CYCLOTRIPHOSPHAZÈNES**

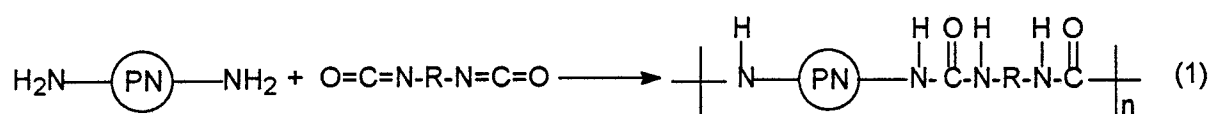
**PRÉCURSEURS**

**DE POLYMERES ORGANIQUES-INORGANIQUES**

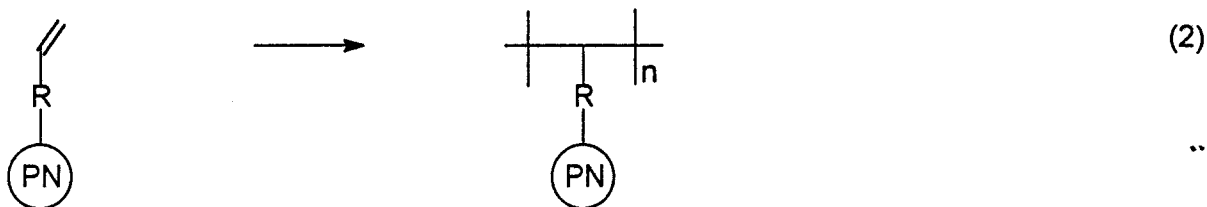
## II- 1 INTRODUCTION

Pour préparer de nouveaux polymères hybrides organiques-inorganiques à partir de phosphazènes cycliques, plusieurs voies sont envisageables :

- L'une consiste en une réaction de polycondensation entre un cyclotriphosphazène et un monomère organique, tous deux bifonctionnels. Cette voie permet d'obtenir des polymères cyclolinéaires. Un exemple est donné avec les travaux de Kajiwara<sup>(1)</sup> qui concernent la réaction entre un diamino cyclotriphosphazène et un diisocyanate selon (1).

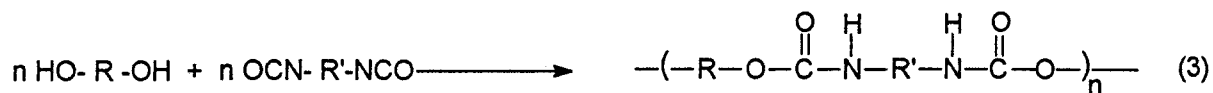


- Une autre procédure possible consiste à introduire sur le cyclotriphosphazène une fonction polymérisable (fonction styrénique ou acrylique polymérisable par voie radicalaire, fonction époxy ou ester vinylique par voie cationique)<sup>(2-5)</sup>. Les travaux d'Allen, relatifs à la polymérisation du (vinyloxy)(pentachloro)cyclotriphosphazène, en fournissent une illustration<sup>(3)</sup>. Dans ce cas, le polymère obtenu contient les entités cyclophosphazène sous la forme de groupements pendants selon (2).

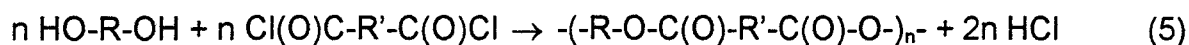
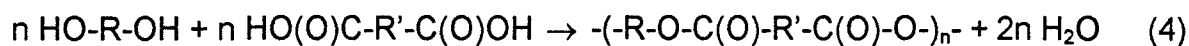


Nous nous sommes intéressés à la synthèse de trois types de polymères : les polyuréthanes, les polyesters, et les polyméthacrylates choisis en raison du potentiel important qu'ils présentent industriellement.

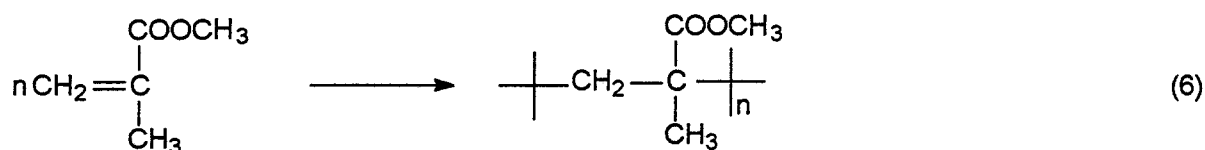
- D'une façon générale, la synthèse des polyuréthanes est décrite comme résultant de la formation de liaisons carbamate (uréthane) provenant de la réaction entre des fonctions isocyanate et alcool selon (3).



- Un grand nombre de réactifs, et des conditions expérimentales variées permettent de préparer les polyesters. Ils peuvent, par exemple, être obtenus par réaction entre un diacide ou un dichlorure d'acide et un diol selon (4) et (5).



- Les polyméthacrylates, quant à eux, sont obtenus par polymérisation radicalaire en solution, émulsion ou suspension des esters méthacryliques, par exemple selon (6) dans le cas du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA).



La synthèse des polymères hybrides nécessite donc celle, préalable, de cyclotriphosphazènes pouvant jouer le rôle de précurseurs, en l'occurrence des organocyclotriphosphazènes contenant, en nombre et en nature, les groupements fonctionnels adéquats.

Ceux que nous avons choisis, étant des fonctions hydroxyle, il nous a donc fallu introduire deux de ces fonctions dans le cycle phosphazène pour la synthèse des polyuréthanes et des polyesters.

Pour obtenir ce résultat, deux voies étaient envisageables: Les introduire,

- soit sous la forme d'un groupement bifonctionnel
- soit sous celle de deux groupements monofonctionnels.

La réactivité des fonctions hydroxyle vis-à-vis des liaisons P-Cl dans  $N_3P_3Cl_6$ , implique l'utilisation de réactifs possédant des fonctions OH protégées.

Nous avons choisi le 3,5-diméthoxyphénol ou le 4-méthoxyphénol. Nous avons représenté dans le schéma II-1 les différentes voies permettant d'obtenir les organo cyclotriphosphazènes recherchés à partir de  $N_3P_3Cl_6$ .

Dans chaque cas, les synthèses comportent deux étapes, qui correspondent à deux stratégies différentes:

- dans l'une (voie A), la première étape consiste à introduire dans  $N_3P_3Cl_6$  le (ou les) groupement fonctionnel noté F, et la seconde, à substituer les atomes de chlore résiduels par les radicaux organiques choisis.

- dans l'autre (voie B), l'ordre des réactions est inversé. Les groupements fonctionnels F sont introduits lors de la seconde étape après la synthèse à partir de  $N_3P_3Cl_6$  d'organocyclotriphosphazènes mono ou dichlorés.

Dans tous les cas, la synthèse des dérivés chlorés partiellement substitués (lignes C ou D du schéma II-1), constitue une étape essentielle pour la préparation des composés de la ligne E (schéma II-1). Ces derniers conduiront ensuite par une réaction de déprotection des fonctions hydroxyle (identique dans tous les cas), aux précurseurs pour la formation de polyuréthanes ou de polyesters, cyclolinéaires ou à cyclotriphosphazènes pendants.

La préparation des polyméthacrylates nécessite en plus des trois étapes précédentes, (-synthèse du précurseur chloré, -synthèse du précurseur méthoxylé entièrement substitué, -et deprotection des fonctions OH), une quatrième étape qui consiste dans l'introduction de la fonction méthacrylate. Celle-ci, qui se fait par réaction du chlorure de l'acide méthacrylique sur le précurseur hydroxylé, sera détaillée dans la suite du chapitre.



Le choix des substituants (autre que celui destiné à permettre la réaction de polymérisation) dans le cycle phosphazène, déterminera en grande partie les propriétés des cyclophosphazènes, et par contrecoup celles des polymères sur (ou dans) la chaîne desquels ils seront introduits.

Nous avons utilisé, pour cette étude, deux types de substituants :

- les substituants phénoxy en raison de la bonne stabilité thermique qu'ils confèrent aux cyclophosphazènes<sup>(6)</sup>.
- le substituant 2,2-dioxy-1,1'-biphénylyl,  $-\text{OC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}-$ , pour la possibilité qu'il offre de préparer des spirocyclophosphazènes<sup>(7)</sup>.

Le nombre d'étapes intervenant dans la synthèse des précurseurs, et la nécessité d'en obtenir des quantités suffisantes pour réaliser celle des homo ou copolymères correspondants impliquent :

- l'utilisation de méthodes de préparation quantitatives ou quasi-quantitatives
- le rejet de méthodes de séparation et de purification souvent longues et préjudiciables pour le rendement.

Dans ce chapitre, nous décrivons successivement :

- les essais de synthèse de chlorocyclophosphazènes possédant deux groupements fonctionnels dans leur structure.
- la synthèse d'organocyclophosphazènes mono et dichlorés.
- enfin, les méthodes de préparation des organocyclophosphazènes fonctionnalisés de la ligne E (schéma II-1) ayant été retenues, au vu des résultats précédents, ainsi que le passage de ces derniers aux précurseurs de polymérisation.

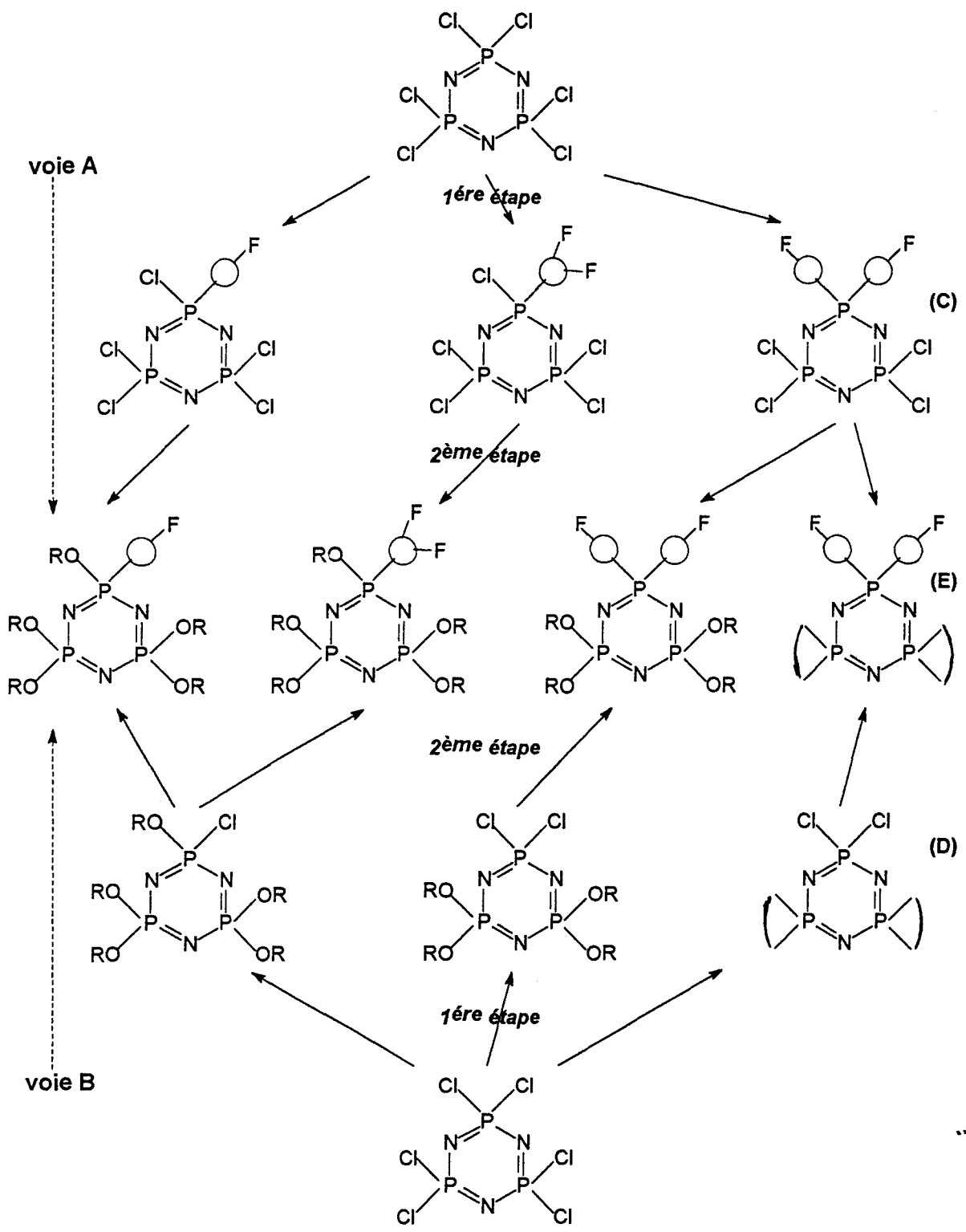


Schéma II-1

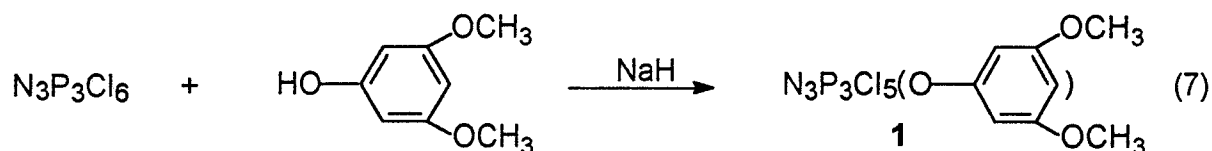
## II- 2 INTRODUCTION DE DEUX GROUPEMENTS FONCTIONNELS DANS L'HEXACHLOROCYCLOTRIPOSPHAZENE

Il s'agissait donc ici, de tester les synthèses susceptibles de conduire aux organochlorocyclotriposphazènes bifonctionnalisés de la ligne C (schéma II-1). Deux essais ont été réalisés, l'un à partir du 3,5-diméthoxyphénol, l'autre à partir du 4-méthoxyphénol.

Un usage intensif de la RMN  $^{31}\text{P}$  a été fait pour la caractérisation des composés ou des mélanges de composés obtenus lors de ces réactions. Nous ne donnerons, à titre d'exemple, que le spectre correspondant au premier essai réalisé. Dans les autres cas, nous nous contenterons de citer les valeurs des déplacements chimiques et des constantes de couplage, qui sont à la base des attributions faites\* .

### II-2-1 Réaction de $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ avec le 3,5-diméthoxyphénol

Elle s'effectue à  $0^\circ\text{C}$  dans le THF par réaction sur 1 équivalent de  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  de 1 équivalent de 3,5-diméthoxyphénol en présence de hydrure de sodium pour accéder au produit de monosubstitution **1** selon la réaction (7).



Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  du produit obtenu (en solution dans  $\text{CDCl}_3$ ) est représenté figure (II-1).

\* Ces différentes valeurs, ainsi que certaines tirées de la bibliographie, ont été regroupées dans le tableau 1 p.49.

RMN  $^{31}\text{P}$  : Réaction 1  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  + 1 3,5-diméthoxyphénol

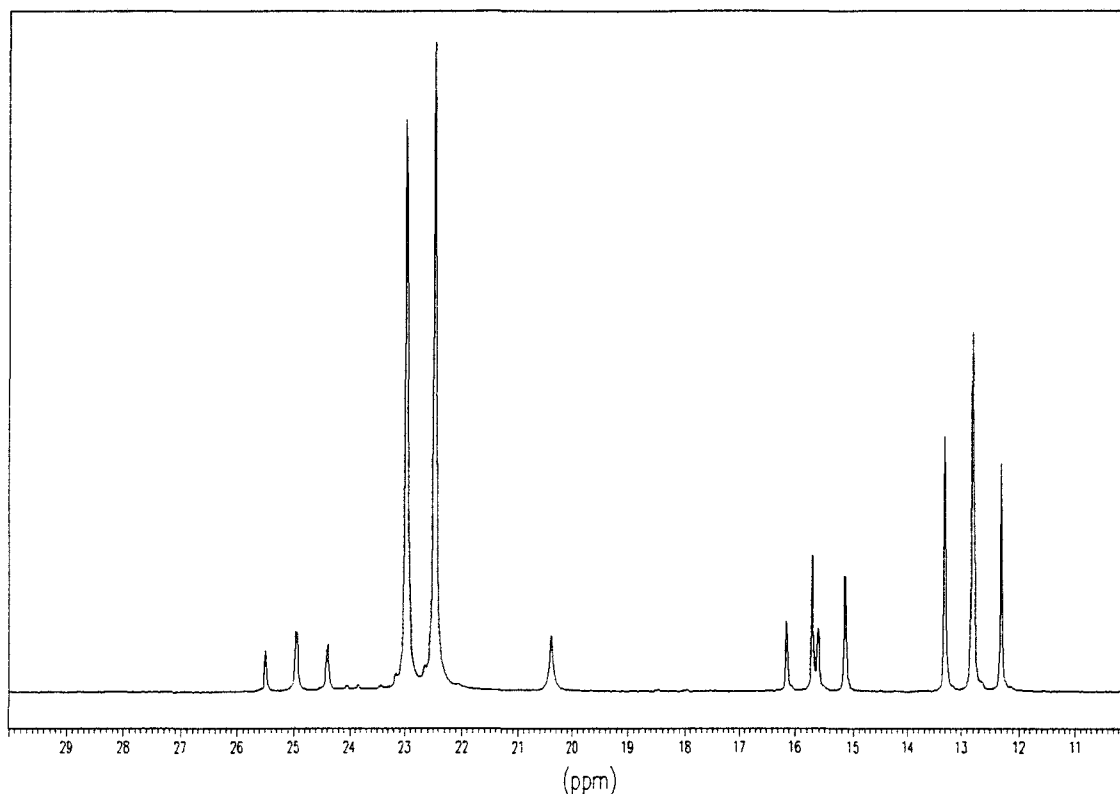


figure II-1

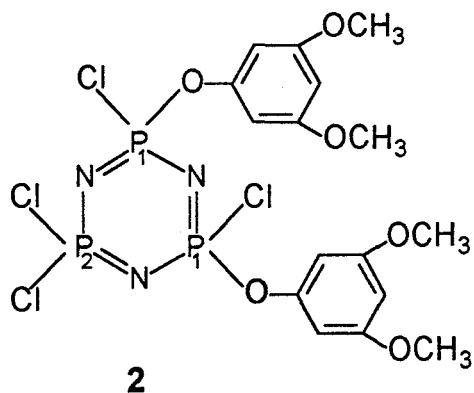
Il présente les signaux suivants:

- un triplet et un doublet respectivement centrés sur  $\delta = 12,8$  ppm et  $\delta = 22,6$  ppm,  $J = 61$  Hz
- un triplet et deux doublets respectivement centrés sur  $\delta = 24,9$  ppm,  $\delta = 15,4$  ppm et  $\delta = 15,9$  ppm auxquels correspond une constante de couplage identique  $J = 67$  Hz
- un singulet à  $\delta = 20,4$  ppm

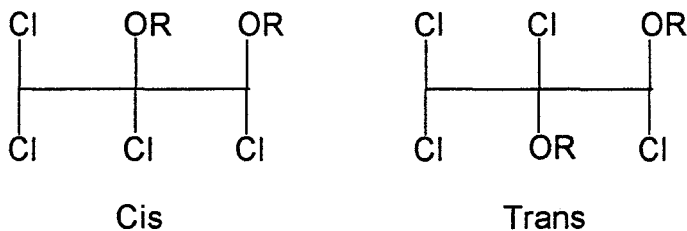
Les signaux à  $\delta = 22,6$  ppm et à  $\delta = 12,8$  ppm (système  $\text{AX}_2$ ), d'intensités relatives respectives 1 :2, sont représentatifs des atomes de phosphore  $\text{PCl}_2$  et  $\text{P(OR)Cl}$  respectivement dans le produit majoritaire 1.

Au singulet, correspondent les atomes de phosphore  $\text{PCl}_2$  dans  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ <sup>(8)</sup>. Cela a, par ailleurs, été vérifié par la méthode des ajouts.

Nous attribuons enfin l'ensemble des 2 doublets à  $\delta = 15,9$  ppm et  $\delta = 15,4$  ppm, ainsi que le triplet à  $\delta = 24,9$  ppm (intensité 2 :1) respectivement, aux atomes de phosphore  $\text{P}_1$  et  $\text{P}_2$  dans le dérivé disubstitué non géminé **2**.



La présence de 2 doublets pour  $\text{P}_1$  indique la formation de deux isomères *cis* et *trans*.

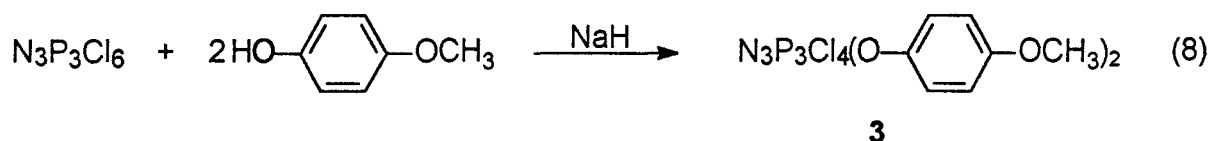


Ces attributions sont en accord avec les travaux de Ruben qui cite entre autres pour le composé  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OC}_6\text{H}_5)$ , les valeurs  $\delta = 23,19$  ppm ( $\text{PCl}_2$ ) et  $\delta = 13,18$  ppm ( $\text{P}(\text{OR})\text{Cl}$ ) avec  $J = 60,9$  Hz<sup>(9)</sup>.

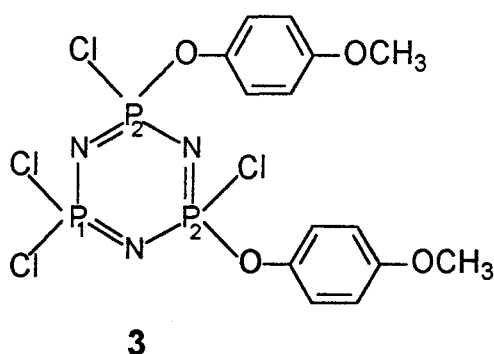
L'intégration du spectre permet de montrer qu'il s'est formé 76% de **1**, 17% de **2** et qu'il reste 7% de  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ . Un calcul de la quantité de 3,5-diméthoxyphénol consommé selon cette hypothèse, confirme cette interprétation.

## II- 2- 2 Réaction de $N_3P_3Cl_6$ avec le 4-méthoxyphénol

Dans ce cas, la réaction s'effectue par addition de 2 équivalents de 4-méthoxyphénol sur 1 équivalent de  $N_3P_3Cl_6$  en présence de hydrure de sodium à 0 °C dans le THF selon la réaction (8).



On observe la formation majoritaire (93%) du composé difonctionnalisé non-géminé **3** attendu.



Il présente en RMN  $^{31}P$ , deux triplets à  $\delta = 25,5$  ppm et à  $\delta = 25,3$  ppm ainsi qu'un doublet à  $\delta = 17,2$  ppm ( $J = 66$ Hz) attribuables aux atomes de phosphore  $P_1$  et  $P_2$  respectivement.

Le dédoublement du triplet représentatif de  $P_1$  prouve, comme dans le cas du dérivé **2**, l'existence d'isomères *cis-trans*.

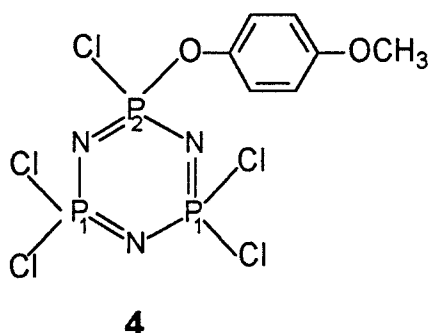
Ruben cite pour les deux dérivés Cis et Trans du composé  $N_3P_3Cl_4(OC_6H_5)_2$  les valeurs respectives suivantes<sup>(9)</sup> :

-  $\delta = 25,6$  ppm ( $PCl_2$ ),  $\delta = 16,1$  ppm ( $PCl(OR)$ ),  $J = 66,7$  Hz

-  $\delta = 25,5$  ppm ( $PCl_2$ ),  $\delta = 16,4$  ppm ( $PCl(OR)$ ),  $J = 64,3$  Hz

On note également la présence de deux autres composés minoritaires :

- L'un représente 5% des atomes de phosphore. Il est attribuable au dérivé pentachloré **4** ( $\delta = 23,4$  ppm (d,  $P_1$ ) et  $\delta = 13,9$  ppm (t,  $P_2$ ),  $J = 60,7$  Hz).



- L'autre ( $\delta = 20,4$  ppm(s)) correspond à  $N_3P_3Cl_6$  résiduel (2%).

Un changement dans les conditions expérimentales utilisées pour ces deux réactions, en particulier température, vitesse d'ajout du réactif et rapports stoechiométriques, ne permet pas de modifier de façon sensible les résultats obtenus. On peut donc en conclure que l'introduction directe des groupements 3,5-diméthoxyphénoxy ou 4-méthoxyphénoxy dans le  $N_3P_3Cl_6$  ne permet pas d'atteindre le but fixé.

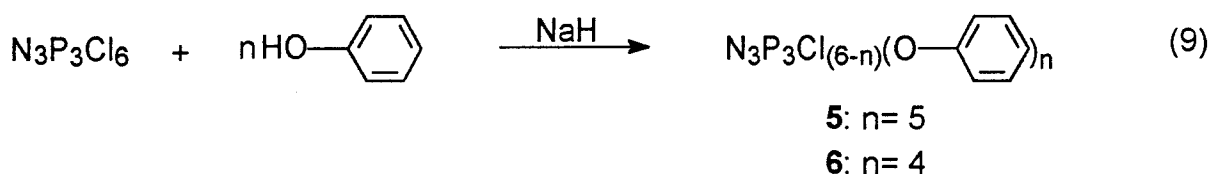
En effet, à côté des composés recherchés (**1** et **3**), on forme, dans le premier cas le dérivé **2**, et dans le second **4**, lesquels lors de la préparation des polymères joueront le rôle d'agent réticulant ou de limitateur de chaînes respectivement.

Cela nous a donc conduit à modifier notre stratégie de synthèse, et à nous tourner vers les réactions de la voie B (schéma II-1), c'est à dire introduction préalable dans  $N_3P_3Cl_6$  de groupements inertes chimiquement (phénoxy) de manière à ne conserver sur le cycle que le nombre d'atomes de chlore nécessaire à sa fonctionnalisation (composés de la ligne D, schéma II-1).

## II- 3 SYNTHÈSE DE PHENOXYCYCLOTRIPHOSPHAZÈNES MONO- ET DICHLORES

### II-3-1 Réactions de $N_3P_3Cl_6$ avec le phénolate de sodium

Elles ont été menées selon le protocole préconisé par Spizzo<sup>(10)</sup>, par addition de 5,1\* ou 4 équivalents de phénol sur un équivalent de  $N_3P_3Cl_6$  en présence de hydrure de sodium dans le THF à 0°C selon la réaction (9) :



#### - 1 $N_3P_3Cl_6$ + 5 $C_6H_5OH$

Après évaporation du solvant, traitement du solide résiduel en solution dans  $CH_2Cl_2$  par une solution de soude, et par l'eau, puis séchage, le produit de la réaction présente en RMN  $^{31}P$  :

- un doublet centré sur  $\delta = 6,9$  ppm et un triplet centré sur  $\delta = 22,2$  ppm d'intensité respectives 2 :1, auxquels correspond une constante de couplage  $J = 85$  Hz.

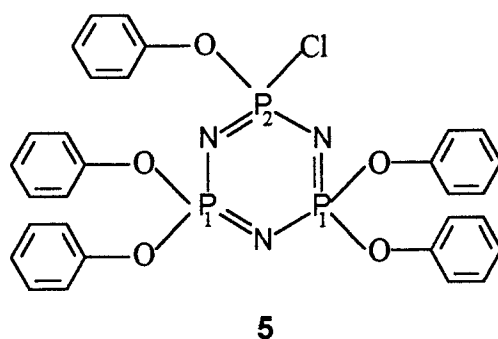
Ces signaux sont caractéristiques des phosphores  $P_1$  (doublet) et  $P_2$  (triplet) dans le dérivé monochloré majoritaire **5**.

..

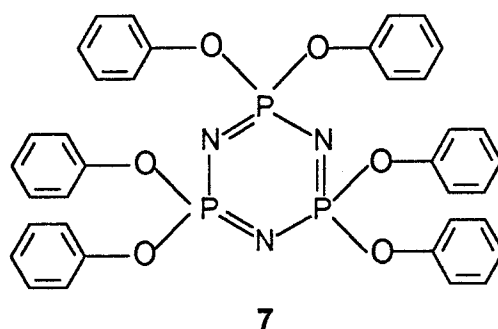
---

\* Nous avons vu, dans ce qui précède, que les réactions de substitution partielle de  $N_3P_3Cl_6$  conduisent à des mélanges. Le léger excès de phénol utilisé ici (5,1 au lieu de 5) s'explique par le souhait d'éviter la formation de dérivé dichloré.

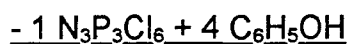




- un singulet à  $\delta = 8,9$  ppm attribuable au phosphore dans l'hexaphénoxycyclotriphosphazène **7**<sup>(8)</sup>.



Les pourcentages de **5** et **7** sont respectivement de 83 % et 17%. Par précipitation à 4°C de **7**, à partir d'une solution diéthyl ether/ether de pétrole, nous obtenons un mélange titrant 93% de **5**.

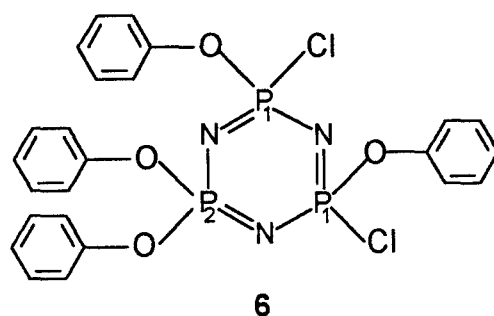


La réaction est conduite de la même manière que précédemment.

..

On observe la formation majoritaire (82%) du composé dichloré non géminé **6** attendu. Il présente en RMN <sup>31</sup>P, un doublet centré sur  $\delta = 20,8$  ppm et deux triplets à  $\delta = 5,6$  et  $5,4$  ppm ( $J = 80$ Hz).

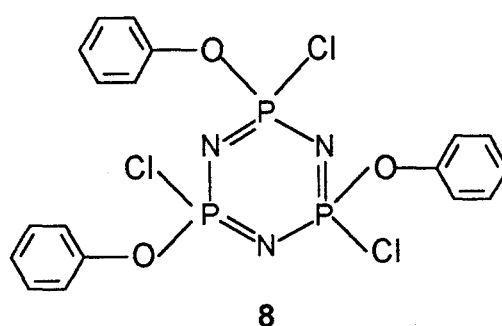
Ces signaux sont attribuables respectivement aux atomes de phosphore P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub> dans le composé dichloré **6** et le doublet du triplet prouve la formation d'isomères *cis* et *trans*<sup>(9)</sup>.



On note également dans le spectre, la présence de deux autres composés minoritaires :

- Au doublet centré sur  $\delta = 7.4$  ppm et au triplet centré sur  $\delta = 22.6$  ppm correspond le dérivé monochloré **5** (11%).

- Le singulet de faible intensité à  $\delta = 18.8$  ppm est attribuable au triphénoxytrichlorocyclotriphosphazène non-géminé **8** (7%) (une composante à  $\delta = 18.7$  ppm pourrait correspondre à l'un des isomères *cis* ou *trans*).



De l'étude de ces deux dernières réactions, on retiendra :

- La possibilité, dans le premier cas, d'obtenir des précurseurs de polymérisation mono- ou bifonctionnels (par substitution du chlore par des groupements mono- ou dihydroxylés). En effet, la seule espèce obtenue, autre que **5**, est un dérivé totalement substitué qui n'étant pas réactif ne peut intervenir dans les étapes suivantes.



n	X	$\delta PCl_2$ (ppm)	$\delta PCl(X)$ (ppm)	$\delta P(X)_2$ (ppm)	J (Hz)
0		20,4 19,3 <sup>(8)</sup>			
1	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>(9)</sup>	23,2	13,2		60,9
	OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	23,4	13,9		60,7
	OC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	22,6	12,8		61
2	OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	25,3 (c,t) 25,5 "	17,2		66
	OC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	24,9	15,4 (c,t) 15,9 "		67
	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>(9)</sup>	25,61 (c) 25,52 (t)	16,15 16,46		64,1
3	OC <sub>6</sub> H <sub>3</sub>		19,08 <sup>(9)</sup> 18,8		
4	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		20,8	5,6 (c,t) 5,4 "	80
			21,35 (c) <sup>(9)</sup> 21,18 (t)	6,2 6,21	80,5 81,6
5	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		23,13 <sup>(9)</sup> 22,2	8,03 6,9	83,9 85
6	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			9,94 <sup>(9)</sup> 8,9	

Tableau 1

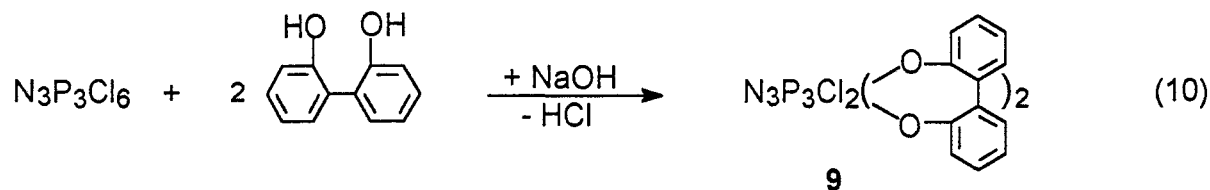
- L'impossibilité d'utiliser la réaction  $N_3P_3Cl_6 + 4 C_6H_5OH$  pour obtenir le dérivé dichloré **6**, puisque dans ce cas, on forme également le composé trichloré **8**.

C'est la raison pour laquelle nous avons, pour synthétiser un dérivé dichloré, remplacé le phénol par le 2,2'-dihydroxy-1,1'-biphenyl, par analogie avec les travaux de Kumar<sup>(11)</sup> et Pelc<sup>(7)</sup>.

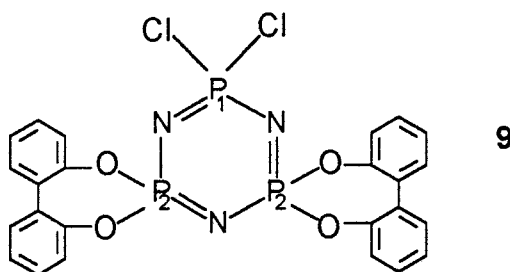
## II- 3- 2 Réaction de $N_3P_3Cl_6$ avec le 2,2'-dihydroxy-1,1'-biphenyle

### II- 3- 2- 1 Réaction et caractérisation

Elle consiste à faire réagir sur 1 équivalent de  $N_3P_3Cl_6$ , 2 équivalents de 2,2'-dihydroxy-1,1'-biphenyl. La réaction se déroule dans le milieu hétérogène eau-chlorobenzène en présence d'hydroxyde de sodium en tant qu'accepteur de acide chlorhydrique et en présence de bromure de tétrabutylammonium en tant que catalyseur de transfert de phase. Réaction (10).



Le spectre RMN  $^{31}P$  du produit de la réaction montre que cette voie de synthèse est cette fois sélective puisque l'on n'y relève que les signaux à  $\delta = 29,4$  ppm (t,  $P_1$ ) et à  $\delta = 19,7$  ppm (d,  $P_2$ ) ( $J = 86$  Hz) représentatifs des atomes de phosphore du composé **9**<sup>(7)</sup>.



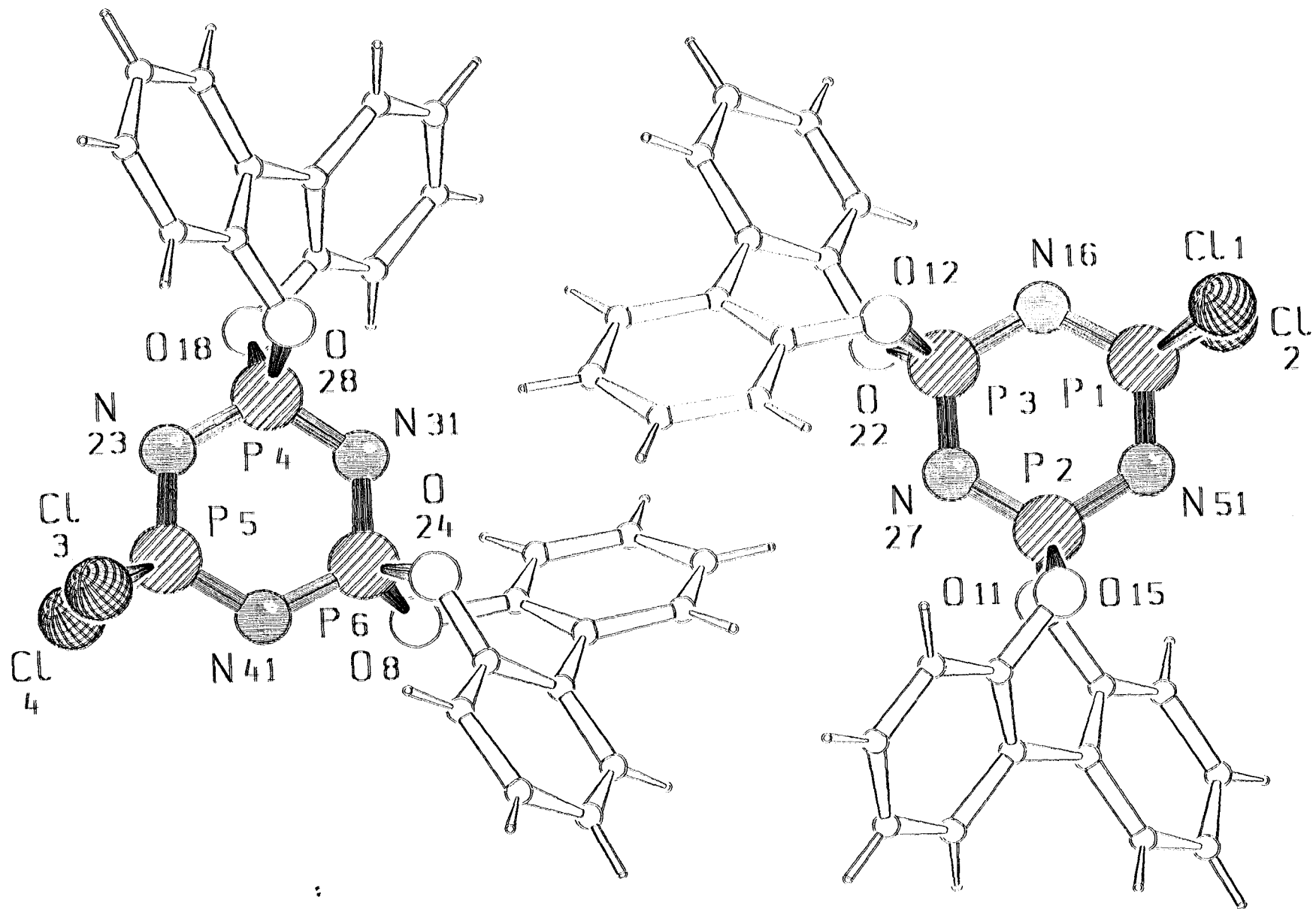


figure II-2

### II- 3- 2- 2 Caractérisation par diffraction des rayons X

A ce jour, la structure cristalline de **9** n'étant pas connue, sa détermination par diffraction des rayons X, a donc été réalisée. Elle devrait permettre de confirmer les informations déjà obtenues par les différentes analyses spectroscopiques, et de mettre en évidence l'éventuelle influence des groupements biphényle sur la structure du cyclotriphosphazène. Des monocristaux de **9** ont pu être obtenus par cristallisation dans un mixte chloroforme-heptane.

Les données cristallographiques sont les suivantes: **9** cristallise dans le système cristallin monoclinique ; groupe spatial Cc ;  $a = 11,078(5)\text{\AA}$ ,  $b = 26,711(13)\text{\AA}$ ,  $c = 17,403(9)\text{\AA}$  ;  $\beta = 101,75(4)^\circ$  ;  $V = 5042(4)\text{\AA}^3$  ;  $Z = 8$  ;  $d = 1,513\text{ g/cm}^3$  ;  $F(000) = 2336$ , 2611 réflexions,  $R = 0,044$ .

**9** cristallise dans un système monoclinique. La molécule est achirale de par la présence du plan de symétrie passant par N31 et P5 ou par N27 et P1. Dans ce composé méso, les atomes de phosphore porteurs des groupements biphényle présentent des configurations R/S ou S/R. On peut noter, que dans le cristal, les molécules s'associent entre elles par des interactions entre les groupements biphényle : la distance séparant les deux plans correspondants étant de  $3,7\text{\AA}$ .

Les valeurs des principales longueurs de liaisons et des angles sont reportées dans les tableaux (2) et (3).

..

Liaisons (9a)	Longueurs (Å) (9a)	Liaisons (9b)	Longueurs (Å) (9b)
P(1)-N(51)	1,567(7)	P(4)-N(31)	1,563(7)
P(1)-N(16)	1,570(7)	P(4)-N(23)	1,586(7)
P(1)-Cl(1)	2,001(3)	P(4)-O(18)	1,570(5)
P(1)-Cl(2)	2,002(3)	P(4)-O(28)	1,571(5)
P(2)-N(27)	1,560(6)	P(5)-N(23)	1,549(7)
P(2)-N(51)	1,589(7)	P(5)-N(41)	1,566(7)
P(2)-O(11)	1,567(5)	P(5)-Cl(4)	1,987(3)
P(2)-O(15)	1,591(5)	P(5)-Cl(3)	1,989(3)
P(3)-N(27)	1,567(6)	P(6)-N(31)	1,560(7)
P(3)-N(16)	1,580(7)	P(6)-N(41)	1,590(7)
P(3)-O(12)	1,564(5)	P(6)-O(8)	1,581(6)
P(3)-O(22)	1,586(5)	P(6)-O(24)	1,589(6)

Tableau 2

Liaisons <b>9a</b>	Angles (°) <b>9a</b>	Liaisons <b>9b</b>	Angles (°) <b>9b</b>
N(51)-P(1)-N(16)	119,8(3)	N(31)-P(4)-N(23)	116,4(3)
Cl(1)-P(1)-Cl(2)	99,62(14)	O(18)-P(4)-O(28)	103,2(3)
N(51)-P(1)-Cl(1)	109,3(3)	N(31)-P(4)-O(18)	112,4(3)
N(16)-P(1)-Cl(1)	108,8(3)	N(31)-P(4)-O(28)	105,9(3)
N(51)-P(1)-Cl(2)	108,4(3)	O(18)-P(4)-N(23)	106,0(3)
N(16)-P(1)-Cl(2)	109,0(3)	O(28)-P(4)-N(23)	112,3(3)
N(27)-P(2)-N(51)	117,2(3)	N(23)-P(5)-N(41)	119,9(4)
O(11)-P(2)-O(15)	103,7(3)	Cl(4)-P(5)-Cl(3)	99,44(14)
N(27)-P(2)-O(11)	105,5(3)	N(23)-P(5)-Cl(4)	108,9(3)
O(11)-P(2)-N(51)	111,5(3)	N(41)-P(5)-Cl(4)	107,9(3)
N(27)-P(2)-O(15)	112,5(3)	N(23)-P(5)-Cl(3)	110,2(3)
N(51)-P(2)-O(15)	105,6(3)	N(41)-P(5)-Cl(3)	108,5(3)
N(27)-P(3)-N(16)	117,4(3)	N(31)-P(6)-N(41)	117,5(4)
O(12)-P(3)-O(22)	103,6(3)	O(8)-P(6)-O(24)	104,2(3)
O(12)-P(3)-N(27)	111,9(3)	N(31)-P(6)-O(8)	111,6(3)
O(12)-P(3)-N(16)	105,5(3)	O(8)-P(6)-N(41)	105,8(4)
N(27)-P(3)-O(22)	105,7(3)	N(31)-P(6)-O(24)	105,7(4)
N(16)-P(3)-O(22)	112,0(3)	N(41)-P(6)-O(24)	111,4(4)
P(1)-N(16)-P(3)	120,8(4)	P(4)-N(23)-P(5)	121,8(4)
P(1)-N(51)-P(2)	120,9(4)	P(4)-N(31)-P(6)	123,4(4)
P(2)-N(27)-P(3)	123,8(4)	P(6)-N(41)-P(5)	120,2(4)

**Tableau 3**

Dans le tableau (4) sont également regroupées les valeurs moyennes calculées de quelques longueurs de liaisons et d'angles.



	longueurs (Å)		Angles (°)	
	9a	9b	9a	9b
P-N	1,572	1,569	Cl-P-Cl	99,6
P-O	1,577	1,577	O-P-O	103,6
O-C	1,411	1,417	P-N-P	121,8
			N-P-N	118,1
			O-P-N	108,7

Tableau 4

Les caractéristiques structurales des molécules 9a et 9b sont similaires.

La longueur moyenne de la liaison P-N est de 1,572Å pour 9a et 1,569Å pour 9b. Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées par Mani et Coll. pour le 2,2-diphényl-4,4,6,6-tétrachlorocyclotriphosphazène<sup>(12)</sup>, (1,582Å), Wayne et Coll. pour l'hexaphénoxcyclotriphosphazène<sup>(13)</sup>, (1,575Å) et par Bullen pour N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub><sup>(14)</sup>, (1,581Å).

Néanmoins, si on examine en détail les valeurs trouvées, on remarque que les liaisons P-N de type O<sub>2</sub>P-NPCl<sub>2</sub>, sont plus longues, de l'ordre de 0,02Å que les autres liaisons P-N dans le cycle. Schéma II-2.

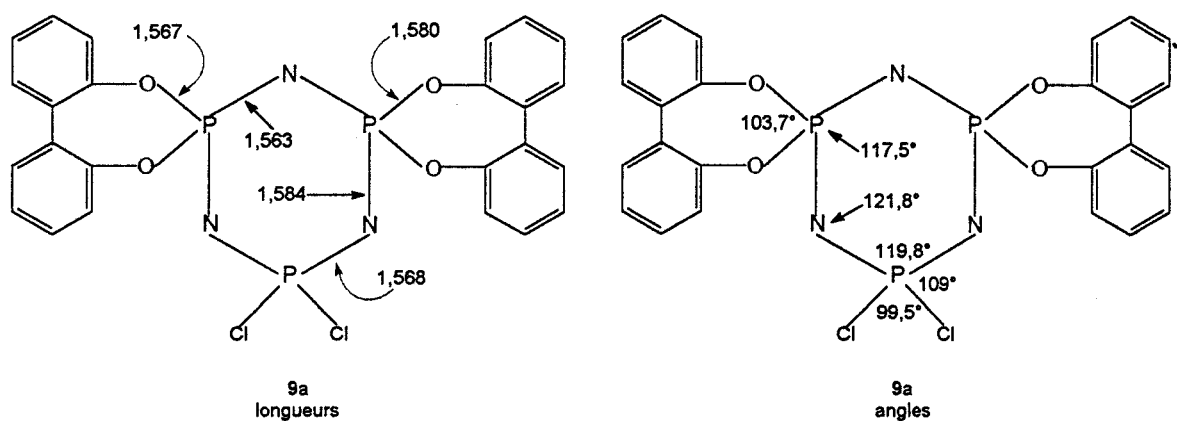


Schéma II-2

En tout état de cause, cette faible différence exclut la présence de simples et doubles liaisons P-N alternées. De plus, leur longueur, beaucoup plus faible que celle calculée pour une liaison simple P-N<sup>(15)</sup> (1,8Å), ou trouvée dans un cristal de monosodium phosphoramidate<sup>(16)</sup>, (1,78Å), indique un ordre de liaison supérieur à un, et démontre ainsi bien le caractère aromatique du cyclotriphosphazène. La longueur moyenne de liaison P-O est de 1,577Å pour **9a** et **9b**. Cette valeur, qui est plus faible que celle correspondant à la liaison simple P-O<sup>(17)</sup> (1,61Å), suggère une certaine délocalisation exocyclique des électrons.

L'introduction, dans l'hexachlorocyclotriphosphazène des groupements biphényle, se traduit par une légère diminution de l'angle Cl-P-Cl, qui passe de 101,8°-102° à 99,6° et 99,4° dans **9a** et **9b** respectivement, les angles O-P-O étant de 103,6° (**9a**) et 103,7° (**9b**). Cette faible influence est due à la torsion marquée du cycle à sept chaînons formé. Les angles O-P-N (moyenne 108,7°), quant à eux, sont encore plus proches de l'angle correspondant à l'état d'hybridation sp<sup>3</sup> du phosphore<sup>(18)</sup>.

On peut enfin remarquer que les groupements biphényle, ne modifient pas la planéité du cycle phosphazène par rapport à N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>; les distances des atomes d'azote et de phosphore par rapport au plan du cycle étant négligeables (de -0,007 à 0,012Å pour les atomes d'azote, et de 0,005 à -0,041Å pour les atomes de phosphore).

..

A l'issue de ces deux premières études, nous disposons donc d'une méthode de préparation des organocyclotriphosphazènes mono- (**5**) et dichlorés (**9**). Il reste donc, pour obtenir les dérivés pouvant jouer le rôle de précurseurs pour la préparation des polymères choisis, à étudier à présent la synthèse à partir de **5** et **9**

de cyclotriphosphazènes mono- ou dihydroxylés, ou porteurs d'une fonction méthacrylate polymérisable.

## II- 4 SYNTHÈSE DE CYCLOTRIPHOSPHAZÈNES HYDROXYLES OU METHACRYLIQUES

### II- 4 -1 Synthèse de cyclotriphosphazènes dihydroxylés

#### II- 4 -1 -1 Synthèse du 3,5-(dihydroxyphénoxy)(pentaphénoxy) cyclotriphosphazène

La préparation du cyclotriphosphazène contenant un groupement dihydroxylé est décrite dans le schéma II-3. Elle comporte 3 étapes.

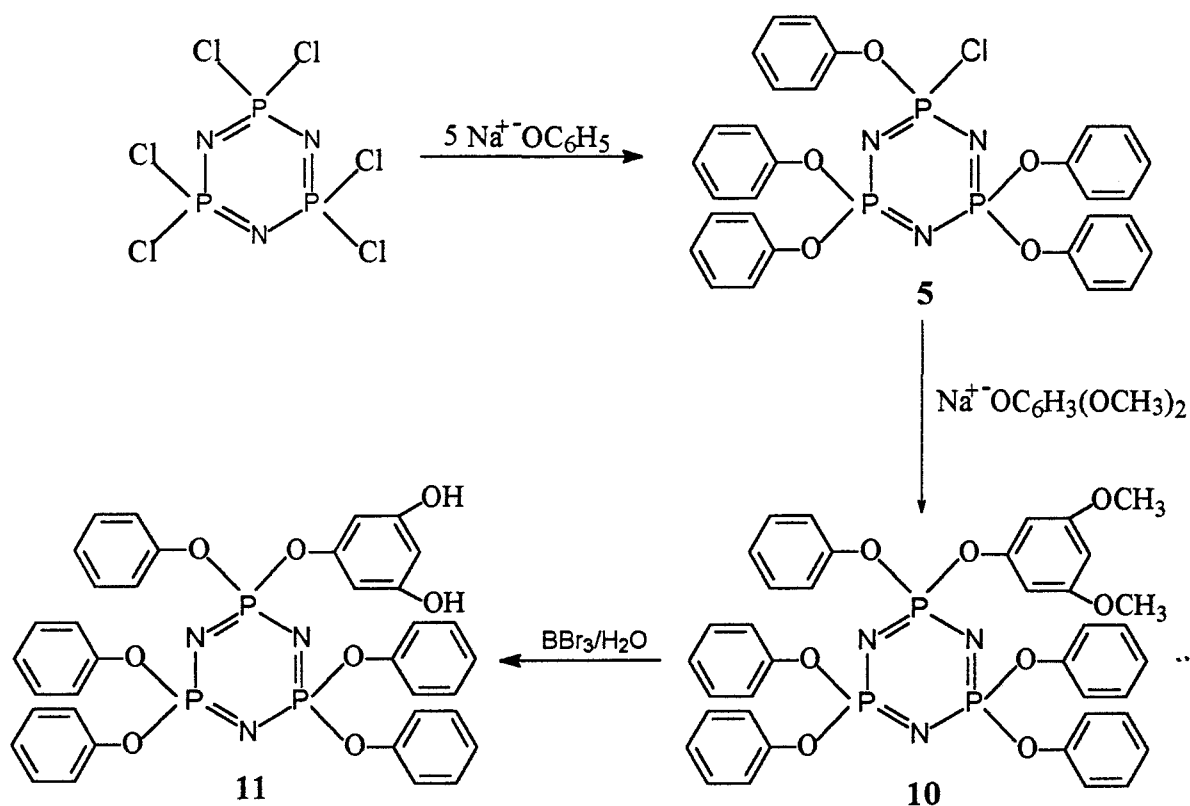


Schéma II-3

La première concerne la synthèse du dérivé 5 qui a été décrite précédemment.

RMN <sup>13</sup>C: passage de 5 à 11

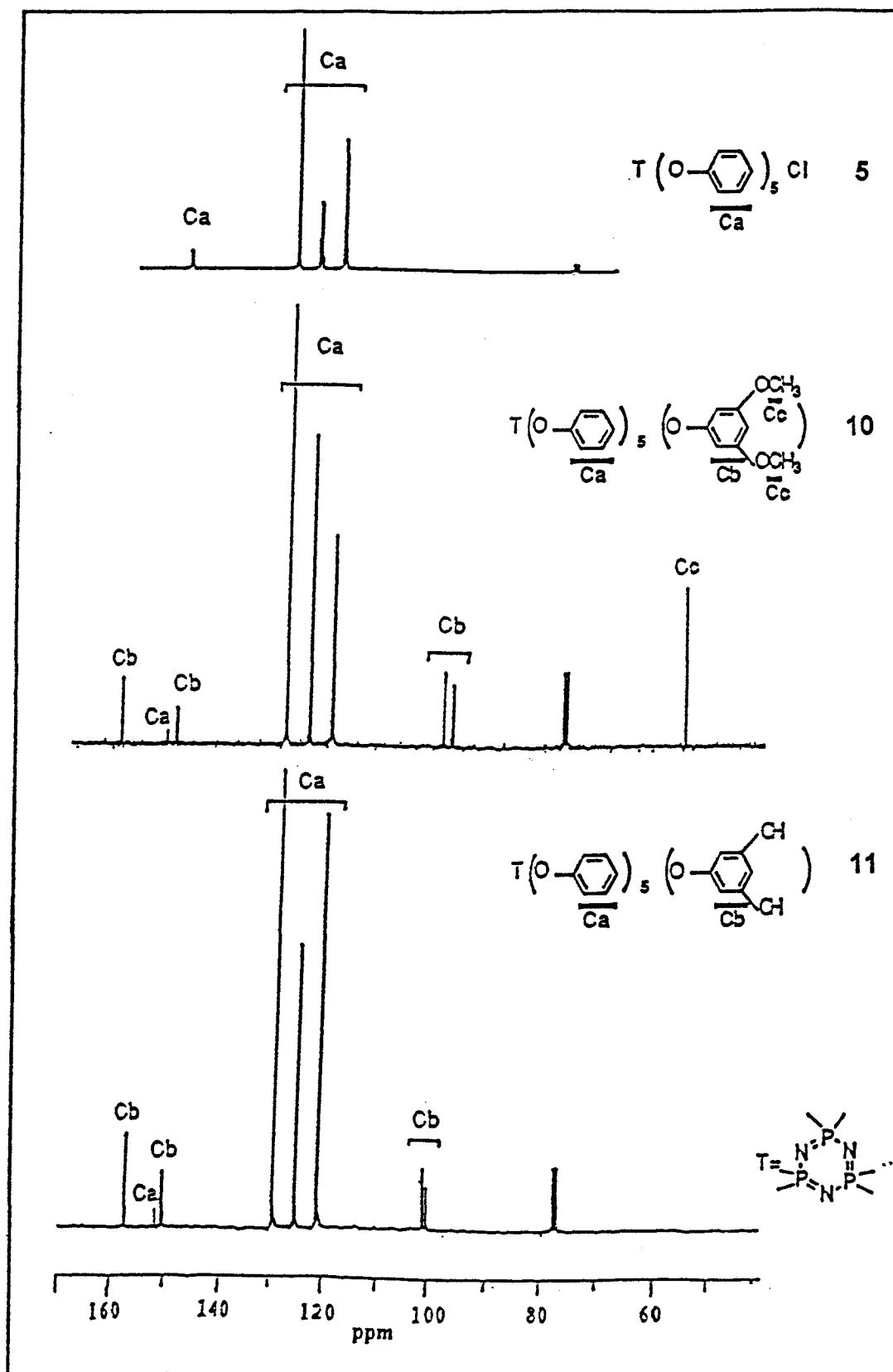


figure II-3

La seconde consiste à substituer l'atome de chlore résiduel de **5** par le groupement 3,5-diméthoxyphénoxy. Le composé **10** est obtenu par réaction de 1 équivalent de 3,5-diméthoxyphénol sur 1 équivalent de **5** en présence de hydrure de sodium dans le THF au reflux pendant 24 heures. La réaction a été suivie par RMN  $^{31}\text{P}$  : on observe la disparition du triplet et du doublet caractéristiques du composé **5** au profit d'un singulet à  $\delta = 8,8$  ppm indiquant une substitution complète de l'atome de chlore résiduel.

La déméthylation du dérivé **10** (troisième étape) est réalisée au moyen du tribromure de bore ( $\text{BBr}_3$ ) dans le dichlorométhane anhydre. La réaction se déroule à température ambiante pendant 3 heures, puis l'intermédiaire boré est hydrolysé<sup>(19-20)</sup>. Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de **11** ne montre pas de variation significative du déplacement chimique ( $\delta = 8,8$  ppm).

Les groupements méthoxy dans **10** sont caractérisés en RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , par les singulets à  $\delta = 3,65$  ppm ( $^1\text{H}$ ) et  $\delta = 53,8$  ppm ( $^{13}\text{C}$ ) (figure II- 3); de plus la structure de **10** est confirmée par les rapports expérimentaux des intensités  $\text{H}_{\text{CH}_3}/\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_3}$  et  $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_5}/\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_3}$  qui sont respectivement égaux à 2 et 9.

La déméthylation est caractérisée par la disparition des signaux correspondant aux groupements méthoxy sans autres modifications des spectres RMN. Le rapport d'intégration relative, des protons aromatiques est le même que celui révélé pour **10**.

Le spectre infrarouge de **11** présente une large bande vers  $\nu = 3300 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyle. De plus, la présence dans les spectres IR de **10** et **11** des bandes d'absorption caractéristiques des vibrations d'élongation des groupements P=N, C-O, et P-O à  $\nu = 1270 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1180 \text{ cm}^{-1}$  et  $960 \text{ cm}^{-1}$ <sup>(21)</sup> respectivement, prouve la préservation du cycle au cours des différentes étapes.

Le spectre de masse de **11** (technique FAB) met en évidence le pic moléculaire  $[MH]^+ = 726$  (100%).

II- 4 -1 -2 Synthèse du 2,2-bis(4'-hydroxyphenoxy)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1'' biphenylyl)]cyclotriphosphazène-Structure de l'intermédiaire 2,2-bis(4'-méthoxyphenoxy)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1'' biphenylyl)]cyclotriphosphazène

Les séquences réactionnelles utilisée pour la synthèse du cyclotriphosphazène contenant deux groupements monohydroxylés sont décrites dans le schéma II-4.

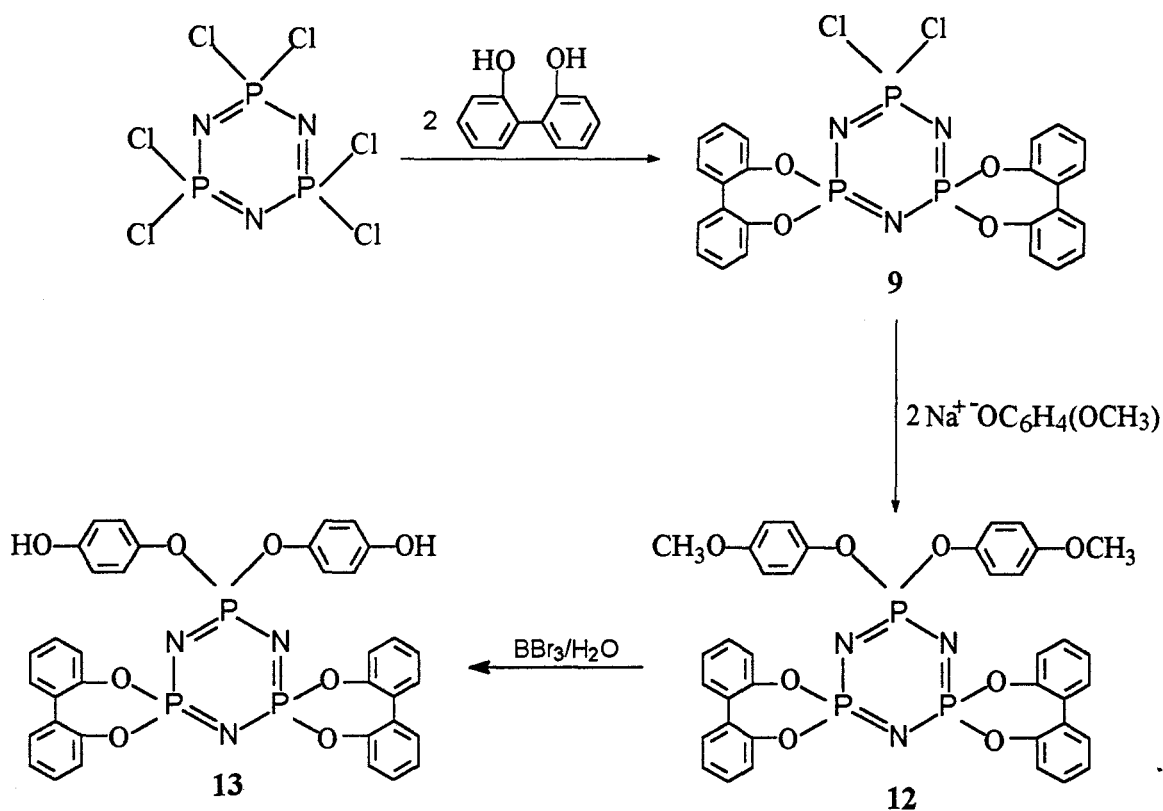
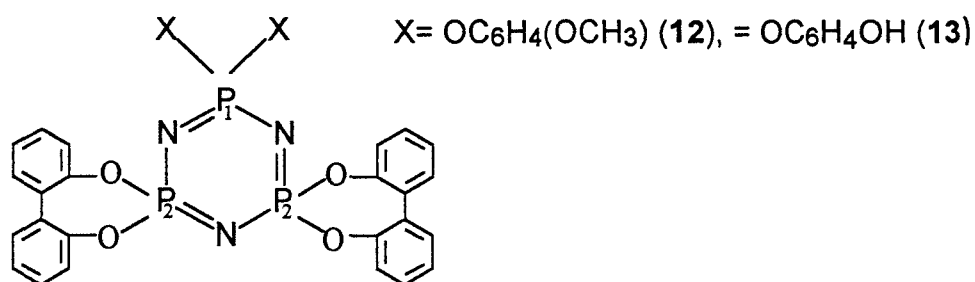


Schéma II-4

La synthèse du dérivé chloré **9** a été décrite précédemment . Le composé **13** est obtenu à l'issue de l'hydrolyse de **12**; provenant lui même de la réaction de 2 équivalents de 4-méthoxyphénol sur 1 équivalent de **9** en présence de hydrure de sodium au reflux dans le THF pendant 24 heures.

Les spectres RMN  $^{31}\text{P}$  de **12-13** sont de type  $\text{AX}_2$ . Les signaux relatifs correspondant aux 2 types de phosphore du cycle  $\text{P}_1$  et  $\text{P}_2$  se présentent sous forme d'un triplet à  $\delta = 10,8$  et  $12,7$  ppm et d'un doublet à  $\delta = 25,8$  et  $27,4$  ppm respectivement pour **12** et **13** (figure II- 4).



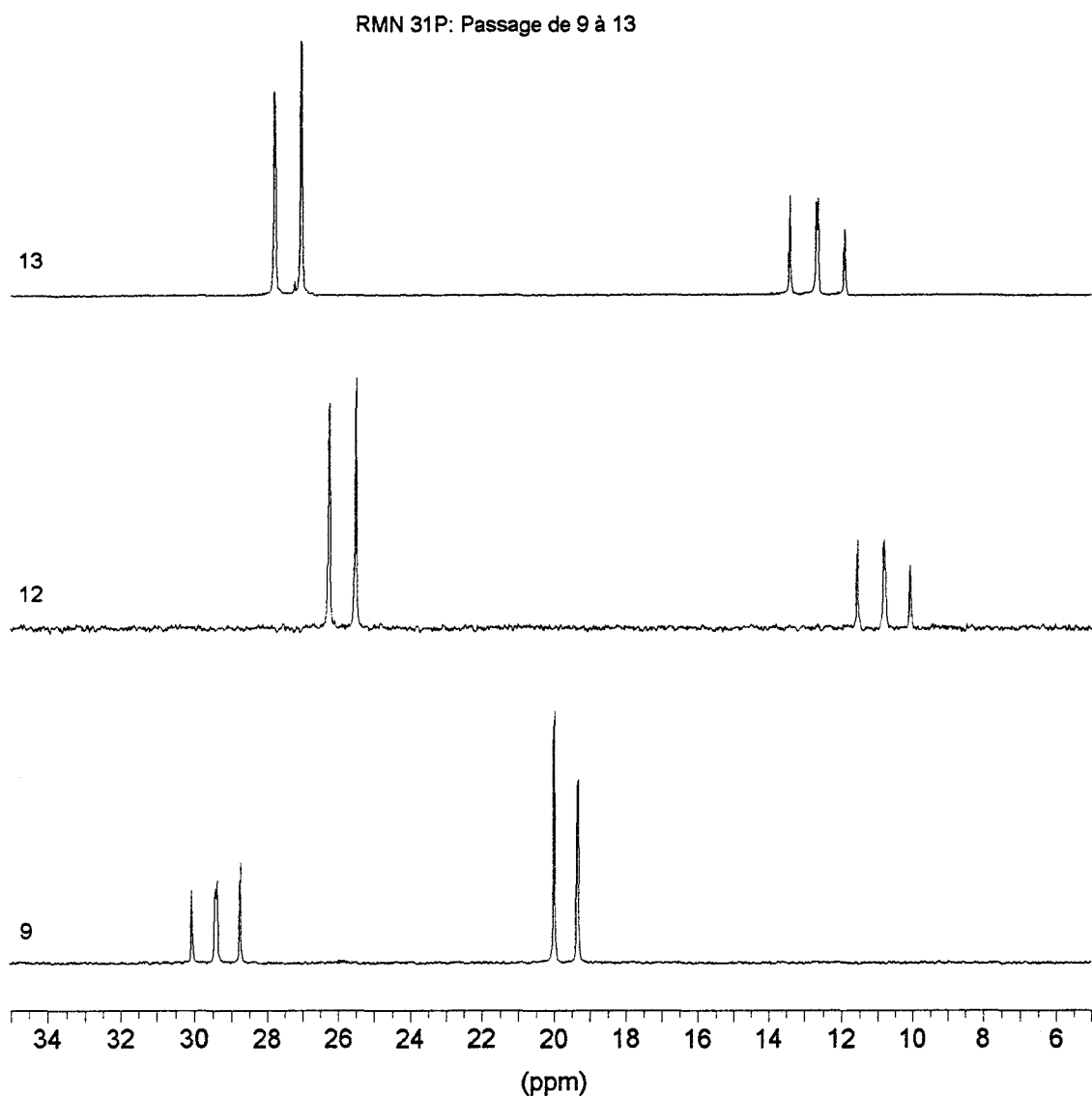


Figure II-4

La formation de **12** est notamment caractérisée par le blindage du triplet qui passe de  $\delta = 29,4$  ppm pour **9** à  $\delta = 10,8$  ppm pour **12** indiquant la substitution complète des atomes de chlore. Ceci est confirmé en RMN  $^1\text{H}$  (figure II- 5) par la mesure du rapport d'intensité  $I_{\text{OCH}_3}(\delta = 3,8 \text{ ppm}) / I_{\text{H aromatiques}}(\delta = 6,8-7,4 \text{ ppm}) = 1/4$ .

Le passage de **12** à **13** est, quant à lui, mis en évidence en RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  par la disparition du signal correspondant aux groupements méthoxy ( $\delta = 3,8$  ppm en



RMN  $^1\text{H}$  et  $\delta = 55,5$  ppm en RMN  $^{13}\text{C}$ ) au profit du signal correspondant aux groupements hydroxyle ( $\delta = 8,5$  ppm en RMN  $^1\text{H}$ )<sup>(22)</sup>.

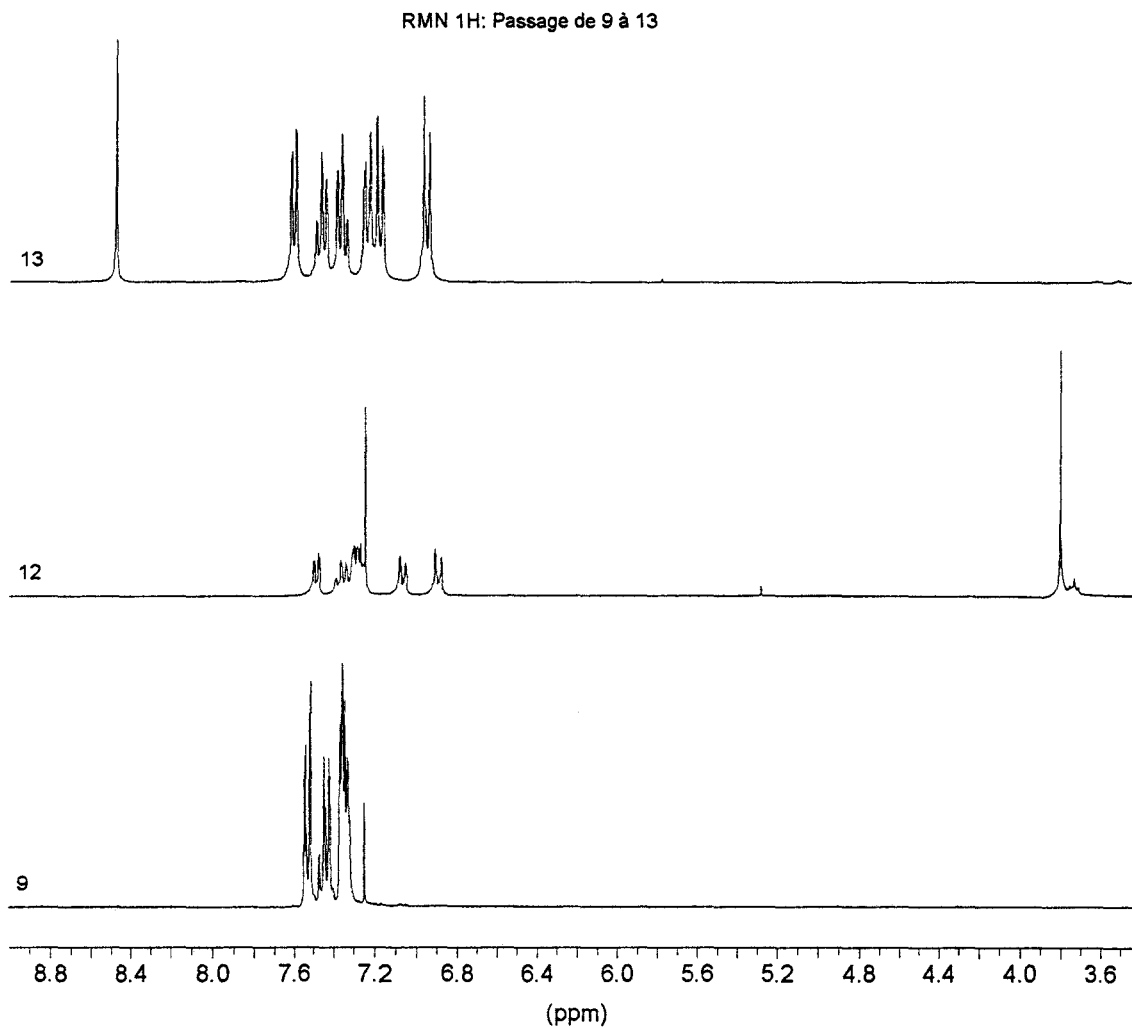


Figure II-5

La structure de **13** est confirmée par le rapport des protons hydroxyle et aromatiques, dans les groupements 4-hydroxyphénoxy et dioxybiphényle, qui sont de 1 : 4 : 8. **13** présente enfin dans son spectre IR une large bande vers  $\nu = 3350 \text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyle.

Le pic moléculaire de **13**  $[\text{M}+\text{H}]^+ = 722$  (100%) est observé en spectrométrie de masse (technique FAB).

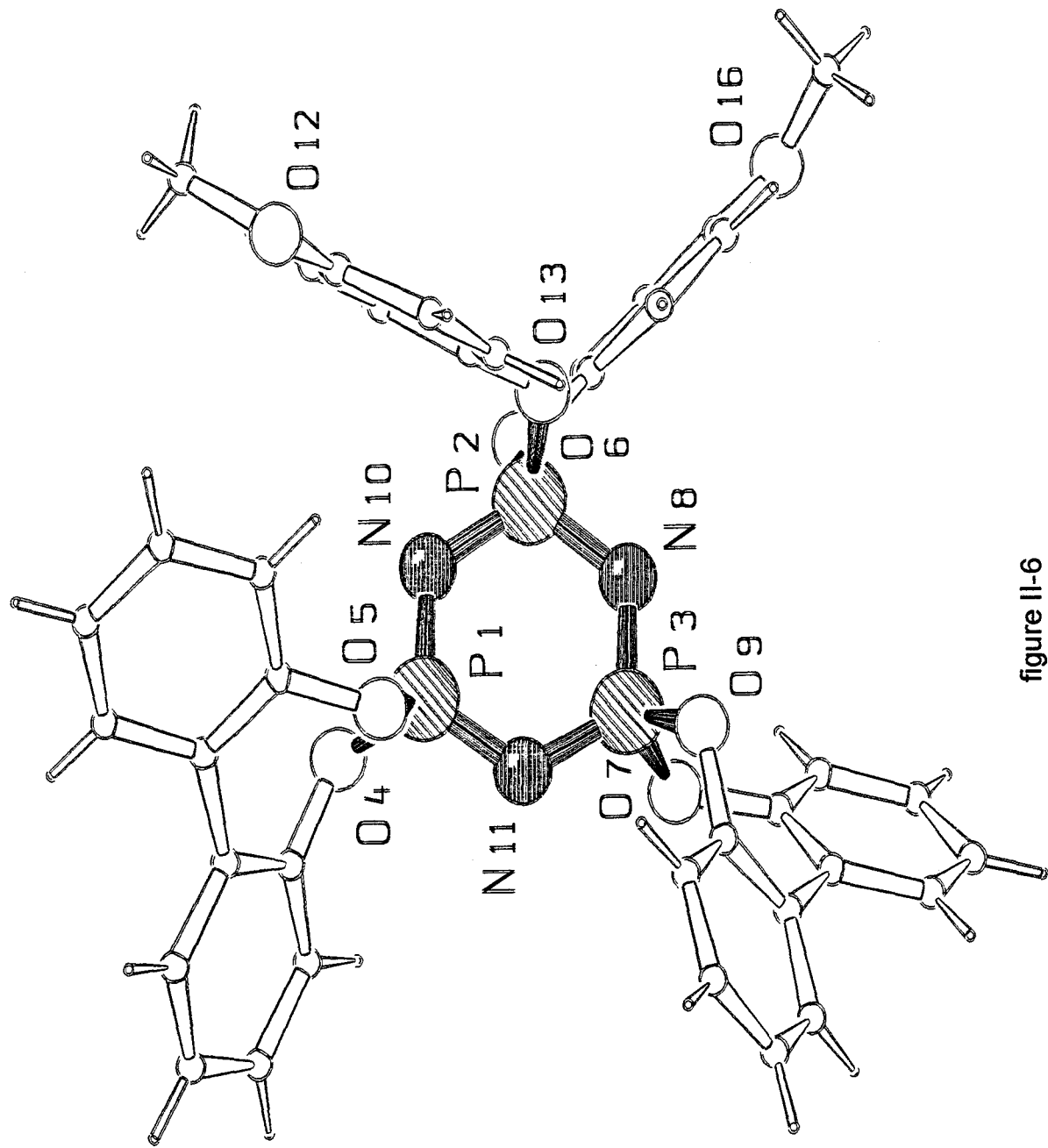


figure II-6

Le composé **12** étant nouveau, il était intéressant d'en déterminer la structure cristalline par diffraction des rayons X.

La cristallisation de **12** dans l'heptane et le chloroforme à +4°C a permis d'obtenir des monocristaux incolores dont la structure a été déterminée.

Les données cristallographiques sont les suivantes : système cristallin triclinique ; groupe spatial P-1 ;  $a = 11.669(6)\text{Å}$ ,  $b = 11.866(10)\text{Å}$ ,  $c = 13.919(12)\text{Å}$  ;  $\alpha = 101.12(6)^\circ$ ,  $\beta = 101.75(4)^\circ$ ,  $\gamma = 111.23(5)^\circ$  ;  $V = 1725(2)\text{Å}^3$  ;  $Z = 8$  ;  $d = 1.444\text{ g/cm}^3$  ; 3539 réflexions,  $F(000) = 776$  ;  $R = 0.0411$ .

La structure moléculaire est représentée figure II-6.

Les valeurs des principales longueurs de liaisons et des angles sont reportées dans le tableau 5, et dans le tableau 6, leurs valeurs moyennes calculées.

Le composé **12** étant nouveau, il était intéressant d'en déterminer la structure cristalline par diffraction des rayons X.

La cristallisation de **12** dans l'heptane et le chloroforme à +4°C a permis d'obtenir des monocristaux incolores dont la structure a été déterminée.

Les données cristallographiques sont les suivantes : système cristallin triclinique ; groupe spatial P-1 ;  $a = 11.669(6)\text{Å}$ ,  $b = 11.866(10)\text{Å}$ ,  $c = 13.919(12)\text{Å}$  ;  $\alpha = 101.12(6)^\circ$ ,  $\beta = 101.75(4)^\circ$ ,  $\gamma = 111.23(5)^\circ$  ;  $V = 1725(2)\text{Å}^3$  ;  $Z = 8$  ;  $d = 1.444\text{ g/cm}^3$  ; 3539 réflexions,  $F(000) = 776$  ;  $R = 0.0411$ .

La structure moléculaire est représentée figure II-6.

Les valeurs des principales longueurs de liaisons et des angles sont reportées dans le tableau 5, et dans le tableau 6, leurs valeurs moyennes calculées.

Liaisons	Longueurs (Å)	Liaisons	Angles (°)
P(1)-N(10)	1,561(3)	N(10)-P(1)-N(11)	117,89(14)
P(1)-N(11)	1,574(3)	O(4)-P(1)-O(5)	102,6(6)
P(1)-O(4)	1,585(2)	N(10)-P(1)-O(4)	105,19(13)
P(1)-O(5)	1,589(2)	N(11)-P(1)-O(4)	112,13(14)
P(2)-N(10)	1,578(3)	N(10)-P(1)-O(5)	112,15(14)
P(2)-N(8)	1,578(3)	N(11)-P(1)-O(5)	105,87(14)
P(2)-O(13)	1,563(3)	N(8)-P(2)-N(10)	117,7(2)
P(2)-O(6)	1,573(2)	O(13)-P(2)-O(6)	103,63(14)
P(3)-N(8)	1,563(3)	N(8)-P(2)-O(13)	108,0(2)
P(3)-N(11)	1,576(3)	O(6)-P(2)-N(8)	109,64(14)
P(3)-O(7)	1,585(3)	N(10)-P(2)-O(13)	111,60(13)
P(3)-O(9)	1,590(2)	N(10)-P(2)-O(6)	105,44(13)
		N(8)-P(3)-N(11)	118,1(2)
		O(7)-P(3)-O(9)	102,87(12)
		O(7)-P(3)-N(8)	112,6(2)
		O(7)-P(3)-N(11)	104,5(2)
		N(8)-P(3)-O(9)	106,33(14)
		N(11)-P(3)-O(9)	111,47(14)
		P(1)-N(11)-P(3)	121,7(2)
		P(1)-N(10)-P(2)	121,8(2)
		P(2)-N(8)-P(3)	122,0(2)

Tableau 5

Longueurs (Å)		Angles (°)	
<b>12</b>		<b>12</b>	
P-N	1,571	O-P-O	103,0
P-O	1,580	P-N-P	121,8
O-C	1,408	N-P-N	117,9
		O-P-N	108,7

Tableau 6

Lors de la substitution des atomes de chlore dans **9**, il se produit un phénomène d'épimérisation qui rend **12** chirale. Les atomes de phosphore porteurs des groupements biphényle sont, dans ce cas, dans des configurations R/R ou S/S.

On peut supposer que le changement de configuration d'un des atomes de phosphore de **9** est lié aux conditions expérimentales utilisées. Il est en effet connu, que l'action d'un nucléophile fort permet la formation d'un intermédiaire phosphoré pentacoordiné, pouvant entraîner un mouvement de bascule du groupement biphényle.

**12** cristallise sous forme d'un mélange racémique.

Les valeurs des angles et des longueurs ne présentent pas de différences notables avec celles reportées dans le cas de **9**. Les longueurs et angles de liaisons propres au cycle inorganique ont des valeurs similaires (P-N = 1,571Å, P-N-P= 121,8° et N-P-N= 117,9°) et donc la conformation du cycle reste la même.

Par contre la substitution des atomes de chlore par les groupements méthoxyphénoxy- conduit à un angle O-P-O de 103,6 ° contre 99,5° pour Cl-P-Cl dans **9**. Cette valeur est peu différente de celle de la moyenne des angles O-P-O, relatifs aux groupements biphényle dans **12** (102,7°) et dans **9** (103,6°).

Le cycle phosphazène de **12** est également plan (les distances des atomes d'azote et de phosphore par rapport au plan du cycle varient de -0,053 à 0,022).

## II- 4 -2 Synthèse d'un méthacrylate d'hexaphénoxcyclotriphosphazène

Le schéma de synthèse est le suivant (schéma II-5):

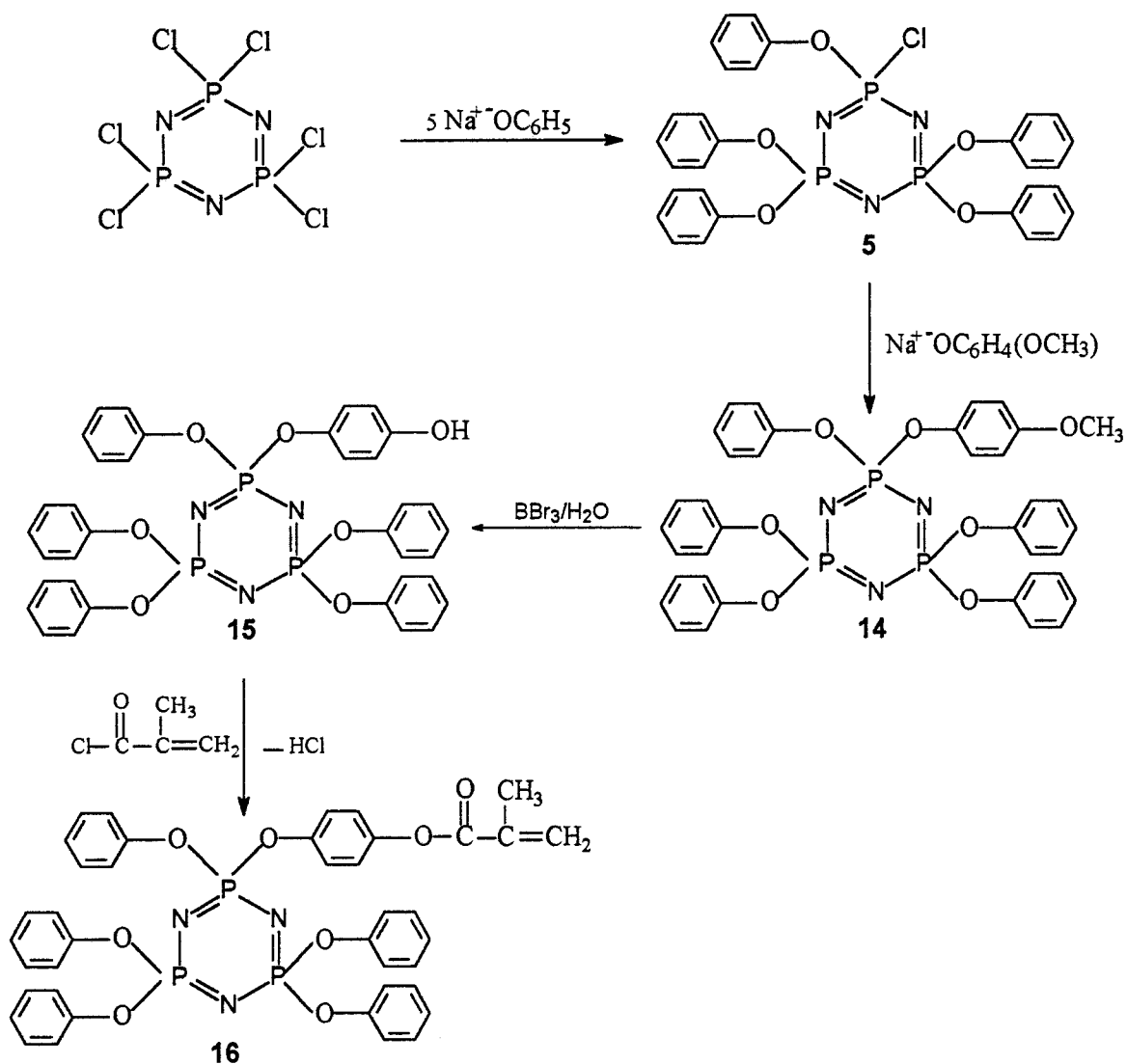


Schéma II-5

La synthèse de **5** a été décrite précédemment. Les synthèses de **14** et **15** ont été réalisées selon les modes opératoires décrits pour celles de **10** et **11**, le 4-méthoxyphénol remplaçant le 3,5-diméthoxyphénol. L'introduction du groupement méthacrylate dans **16** se fait par estérification des fonctions hydroxyle de **15** avec le chlorure de l'acide méthacrylique.

La formation de **14** est mise en évidence en RMN  $^{31}\text{P}$  par la disparition des signaux à  $\delta = 7,8$  ppm (d) et  $\delta = 23,2$  ppm (t) représentant les atomes de phosphore  $\text{P}(\text{OAr})_2$  et  $\text{PCl}(\text{OAr})$  dans **5**, au profit d'un singulet à  $\delta = 9,63$  ppm indiquant la substitution du chlore résiduel. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  des composés **14-16** sont représentés dans la figure II- 7.

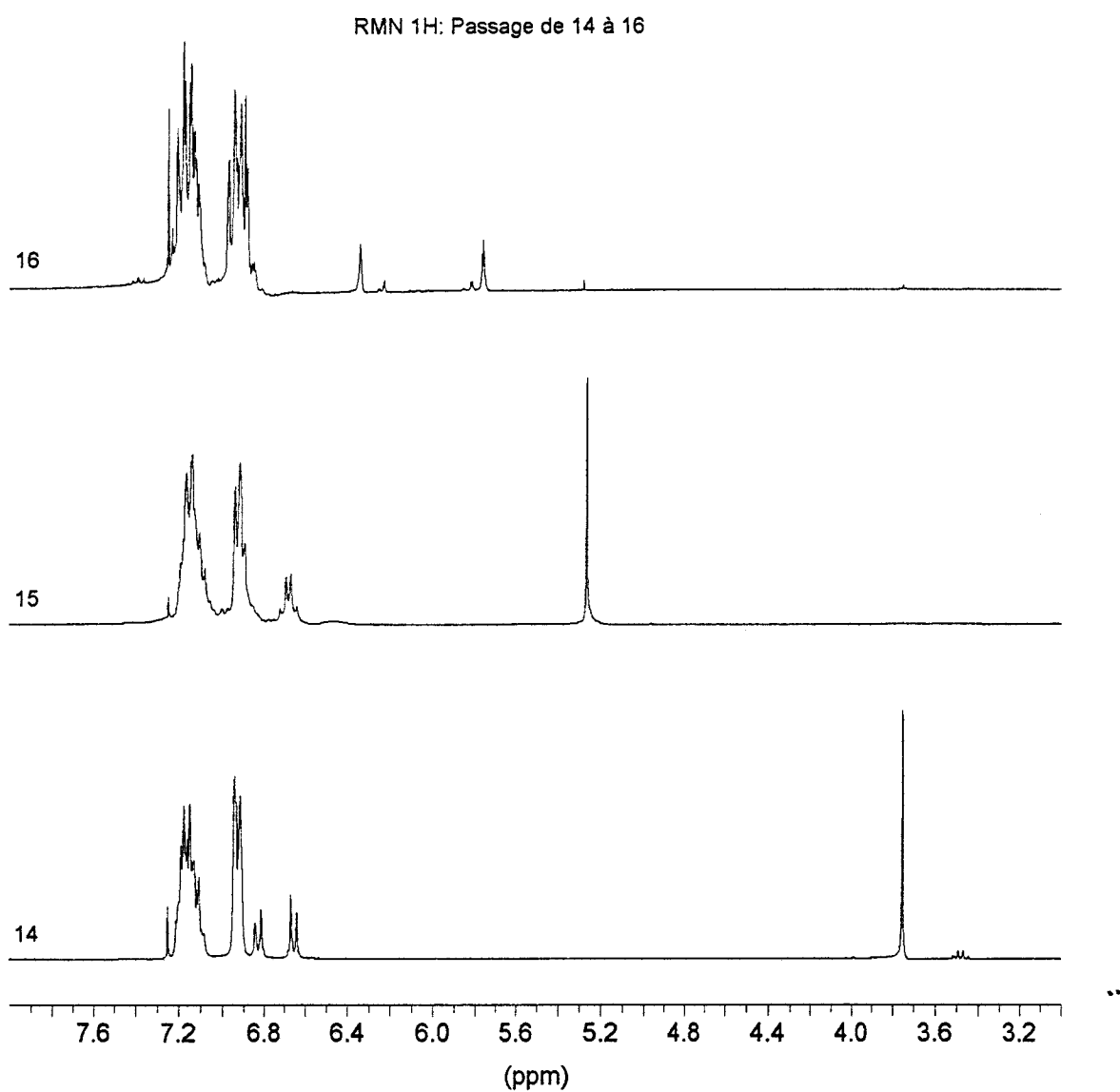


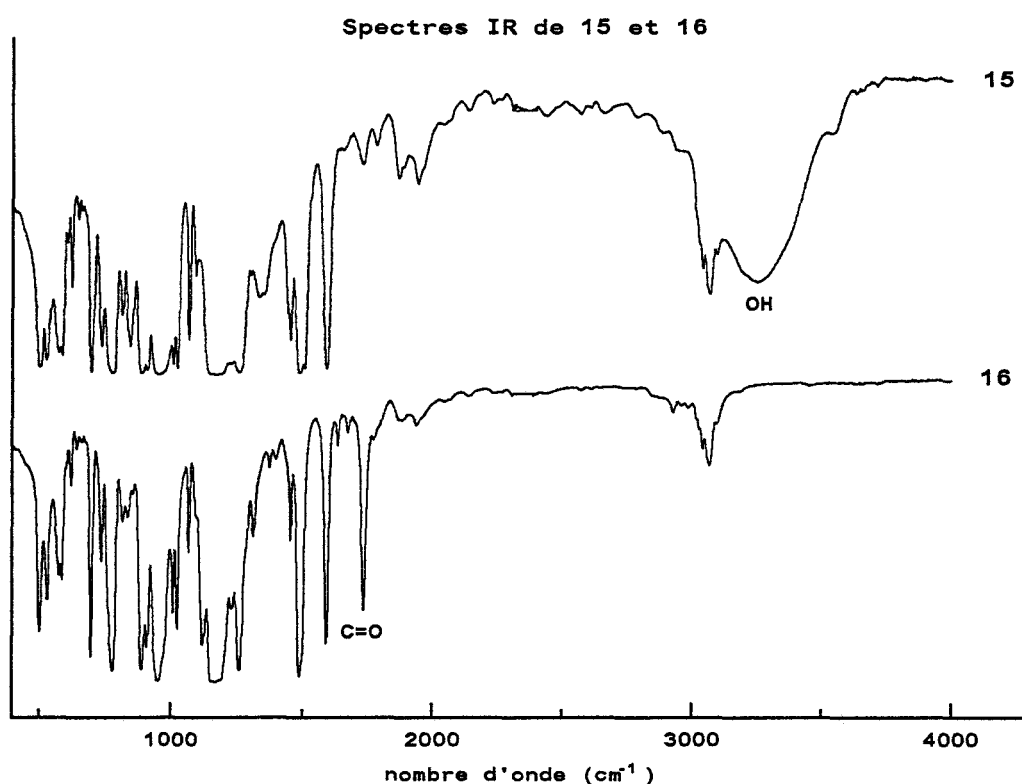
Figure II-7

Le passage de **5** à **14** est mis en évidence par l'apparition du signal à  $\delta = 3,75$  ppm (s,  $\text{CH}_3$ ), celui de **14** à **15** par sa disparition au profit du signal à  $\delta = 5,25$  ppm (s, OH) et enfin celui de **15** à **16** par l'apparition des signaux à  $\delta = 2,1$  ppm (s,



$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ ,  $\delta = 5,75$  ppm (s large,  $(\text{H}_a, \text{H}_b)\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ ) et  $\delta = 6,35$  ppm (s large,  $(\text{H}_a, \text{H}_b)\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ )<sup>(23)</sup>. Les intensités de ces signaux sont en accord avec les structures moléculaires de **14-16**.

Le spectre IR de **15** présente une large bande d'absorption à  $\nu = 3250 \text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'élongation des groupements OH. Cette bande disparaît lors de la synthèse de **16** au profit de la bande à  $\nu = 1738 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique des vibrations d'élongation des groupements carbonyle (figure II-7).



La pic moléculaire de **16**  $[\text{MH}]^+ = 778$  (100%) est observé en spectrométrie de masse.

## II- 5 CONCLUSION

Les différentes réactions testées au cours de cette première étude, nous ont conduit à l'élaboration d'une stratégie de synthèse permettant d'accéder à des organocyclotriphosphazènes mono- ou dihydroxylés et méthacryliques avec de bons rendements.

Dans les trois cas, la première étape consiste à préparer les organocyclotriphosphazènes mono- ou dichlorés **5** et **9**.

Le chloro(pentaphénoxy)cyclotriphosphazène **5** est obtenu par réaction de  $N_3P_3Cl_6$  sur le phénol en présence d'hydrure de sodium. Même si, dans ce cas, on forme de l'ordre de 7% de dérivé totalement substitué, sa non-réactivité permet la suite des réactions.

Le 2,2-dichloro- bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''biphenyl)cyclotriphosphazène, **9**, peut, lui, être obtenu quantitativement par la réaction catalysée de  $N_3P_3Cl_6$  avec le 2,2'-dihydroxy-1,1'-biphényle en présence d'hydroxyde de sodium.

Le passage de ces dérivés chlorés aux dérivés hydroxylés repose sur leurs réactions avec des composés possédant une ou deux fonctions hydroxyle protégées, en l'occurrence, le méthoxy- ou le diméthoxyphénolate de sodium, suivies de la déprotection de ces fonctions par action de  $BBr_3/H_2O$ .

Trois composés ont ainsi pu être préparés :

- le 4-(hydroxyphénoxy)(pentaphénoxy)cyclotriphosphazène **15**, ..
- le 3,5-(dihydroxyphénoxy)(pentaphénoxy)cyclotriphosphazène **11**,
- 2,2- bis(4-hydroxyphénoxy)- bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''biphenyl) cyclotriphosphazène **13**.

Le cyclotriphosphazène monométhacrylique est obtenu par réaction du chlorure de l'acide méthacrylique sur le dérivé monohydroxylé **15**.

La possibilité d'obtenir des monocristaux pour deux de ces composés, le bis-spirocyclotriphosphazène dichloré **9**, et le produit de sa réaction avec le méthoxyphénolate de sodium **12**, nous a conduit à déterminer leurs structures cristallines. Celles-ci ont permis de confirmer le caractère aromatique du cyclotriphosphazène, sa planeité, le peu d'influence exercé par l'introduction des substituants utilisés sur ses paramètres structuraux.

..

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) Kajiwara M., Saito H. ; J. Macromol. Sci. Chem., A16(4), 873, 1981
- (2) Van de Grampel J.C., Alberda Van Ekenstein G.O.R., Bass J., Buwalda P.L., Jekel A.P., Oosting G.E. ; Phosphorus, Sulfur and Silicon, **64**, 91, 1992
- (3) Allen C.W., Ramachadran K., Brown D.E. ; Inorganic Synthesis (H.R. Allcock, Ed.), **25**, 74, 1989
- (4) Inoue K., Nkano M., Takagi M., Tanigaki T. ; Macromolecules , **22**, 1530, 1989
- (5) Dupont J.G., Allen C.W. ; Macromolecules, **12**(2), 169, 1979
- (6) Allcock H.R. ; Phosphorus-Nitrogen Compounds (Academic Press, New-York and London), 1972
- (7) Pelc R.A., Brandt K., Jedlinski Z. ; Phosphorus, Sulfur and Silicon, **47**, 375, 1990
- (8) Allcock H.R., Phosphorus-Nitrogen Compounds, (Academic Press, New York and London, 1972)
- (9) Reuben J. ; Magnetic Resonance in Chemistry, **25**, 1049, 1987
- (10) Spizzo F., Thèse, Université de Padoue, 1992
- (11) Kumar D., Gupta A. ; Macromolecules, **28**, 6323, 1995
- (12) Mani N.U., Ahmed F.R., Barues W.H. ; Acta Cryst, **19**, 623, 1965
- (13) Marsh W.C., Trotter J. ; J. Chem. Soc. (A), Inorg. Phys. Theor., 169, 1971
- (14) Bullen G.J. ; J. Chem. Soc. (A), 1450, 1971
- (15) Pauling ;" Nature of the chemical bond", 2<sup>nd</sup> edtn, Corwell University Press, New-York, 164, 1948
- (16) Hobbs, Corbridge, Raistrick ; Acta Cryst, **6**, 621, 1953
- (17) Cruickshank D.W.J. ; J. Chem. Soc., 5486, 1961
- (18) Wilson A., Carroll D.F. ; J. Chem. Soc., 2548, 1960
- (19) Medici A., Fantin G., Pedrini P., Gleria M., Minto F. ; Macromolecules, **25**, 2569, 1992
- (20) McOwie J.F.W., Watts M.L., West D.E. ; Tetrahedronb, **24**, 2289, 1968
- (21) Thomas L.C. ; Interpretation of Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds (Heyden, London New-York and Rheine), 1974

(22) Carriedo G.A., Fernandez-Catuxo L., Alonso G.F.J., Gomez-Elipe P., Gonzalez P.A.; *Macromolecules*, **29**, 5320, 1996

(23) Coquillaud X. ; Thèse ; Université des Sciences et Technologies de Lille ; 1995

## **CHAPITRE III**

**SYNTHÈSES À PARTIR DES PRÉCURSEURS  
CYCLOTRIPHOSPHAZÈNE, ET ÉVALUATION DE  
NOUVEAUX POLYURETHANES, POLYESTERS ET  
POLYMETHACRYLATES**

### III- 1 INTRODUCTION

Trois types de précurseurs : - deux diols et - un monomère méthacrylique ont donc été synthétisés, qui doivent permettre d'atteindre l'objectif fixé, à savoir la préparation des polymères hybrides de type polyuréthane, polyester, et polyméthacrylates.

Le schéma III-1 présente les réactions mises en œuvre pour leurs synthèses. Elles sont de deux types:

- Polycondensation : pour la formation des polyuréthanes et polyesters par réactions sur les diols, de diisocyanates et de dichlorures d'acide.
- Polymérisation radicalaire : pour la formation des polyméthacrylates.

Ces deux types de réactions se déroulent selon des mécanismes très différents<sup>(1)</sup>, la différence la plus importante concernant la formation immédiate de polymère de masse molaire élevée dans le cas de la polymérisation en chaîne.

En effet, dans ce cas, une fois formé, un centre actif, radical par exemple, fixe de nombreuses unités monomères, ce qui conduit rapidement à une molécule de grande taille. La concentration en monomère décroît pendant toute la durée de la réaction, tandis que le nombre de molécules de haut polymère croît. A tout moment, le milieu réactionnel ne contient que du monomère, du haut polymère et l'amorceur. La masse molaire du polymère ne varie pratiquement pas durant toute la polymérisation, bien que la conversion globale (de monomère en polymère) croisse avec le temps.

..

Il en va tout différemment dans le cas de la polycondensation. Tandis que dans le cas de la polymérisation en chaîne, seuls le monomère et l'espèce propageante peuvent réagir entre eux, en polycondensation toutes les espèces présentes peuvent réagir entre elles. Le monomère disparaît donc cette fois beaucoup plus vite, avec formation lente de dimère, trimère, tétramère... et ce n'est qu'en fin de réaction que des espèces de masse molaire élevée sont obtenues. Les

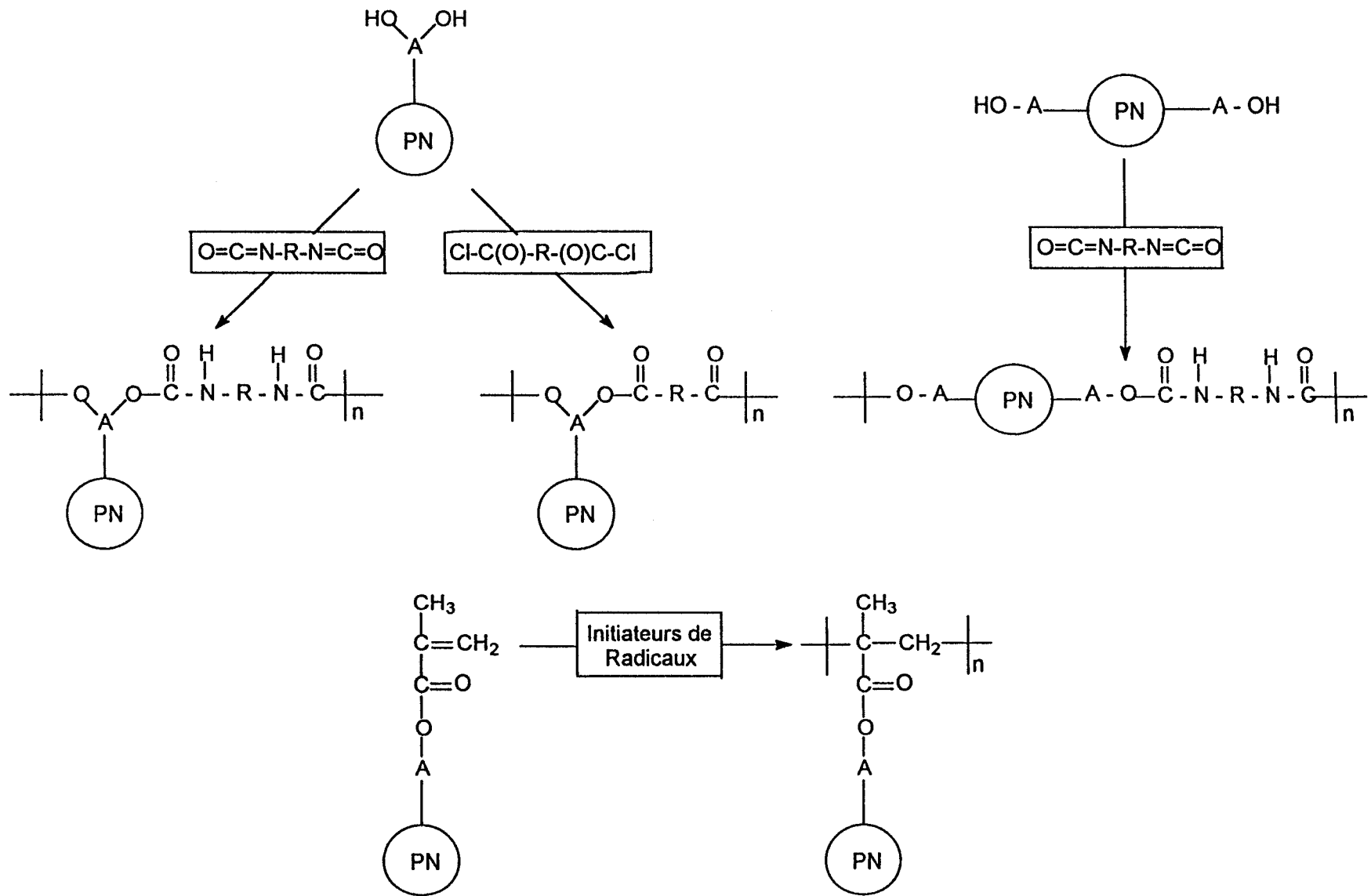


Schéma III-1



temps de réaction nécessaires pour obtenir à la fois une conversion importante et des masses molaires élevées sont longs.

Le schéma III-1 montre qu'il est possible de préparer deux types de polymères hybrides :

- dans les uns, le cyclotriphosphazène est présent dans la chaîne polymère en tant que groupement pendent,
- dans les autres, cyclolinéaires, le cycle est inclus dans la chaîne par l'intermédiaire d'un atome de phosphore.

Dans ce chapitre, nous décrivons les différentes voies de synthèse possibles. De plus, un nombre équivalent de polymères purement organiques dont la structure ne se différencie que par l'absence du cycle phosphoré-azoté, a aussi été préparé.

La stabilité thermique étant une caractéristique des cyclotriphosphazènes, nous avons choisi ce critère pour juger de l'influence de leur présence au sein d'une chaîne polymère. Nous avons donc pour chaque couple de polymères synthétisés (hybride et organique), étudié puis comparé le comportement thermique grâce à l'analyse thermogravimétrique.

Cette comparaison a enfin été étendue au cas de copolymères aléatoires ou à blocs que nous avons également synthétisés.

## **III- 2 POLYURETHANES**

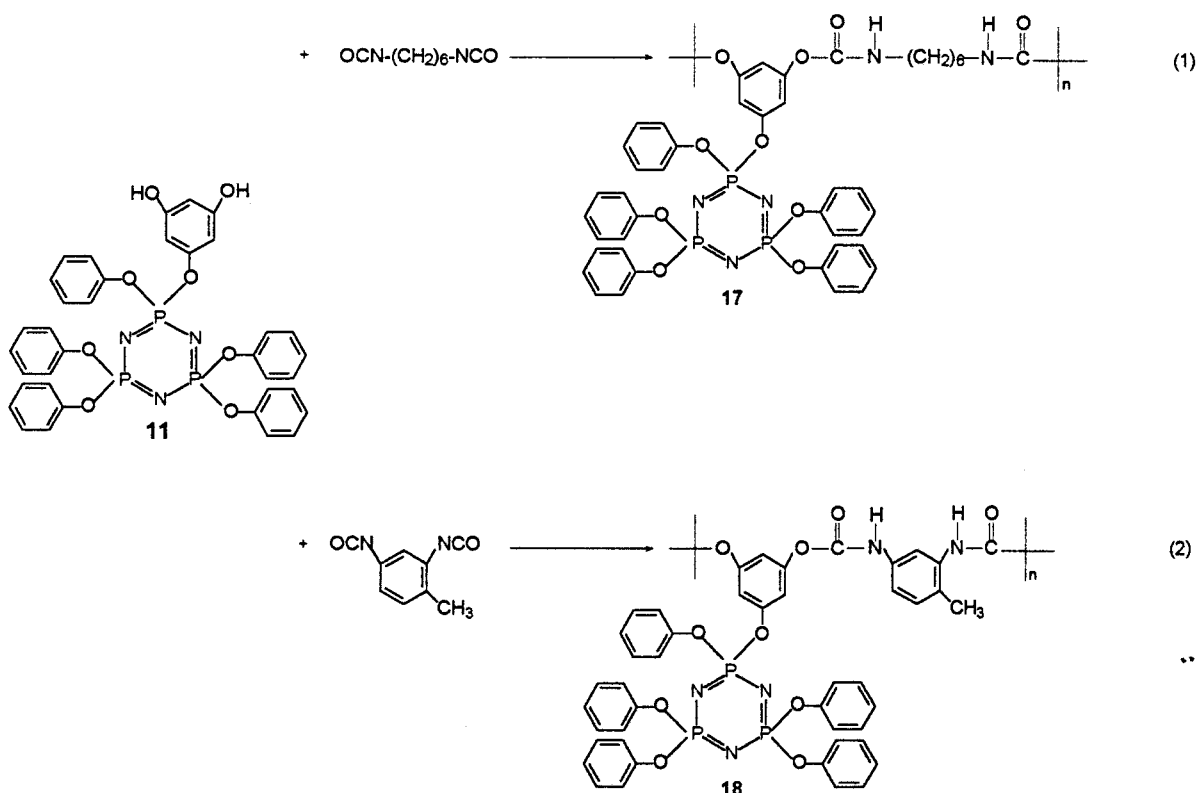
### **III- 2- 1 Synthèse de polyuréthanes à groupements cyclotriphosphazène pendants**

Deux réactions ont été réalisées, l'une à partir de l'hexaméthylène diisocyanate (HDI), l'autre à partir du toluène diisocyanate (TDI).

### III- 2- 1- 1 Réactions du 3,5-(dihydroxyphénoxy)(pentaphénoxy) cyclotriphosphazène avec l'hexaméthylène diisocyanate et le toluène diisocyanate

Les synthèses se font par réaction sur un équivalent de **11** de un équivalent de HDI ou TDI dans le benzène au reflux pendant 24 heures en présence de diméthylaminopyridine (réaction (1) et (2)).

Ces conditions de synthèse ont été choisies par référence aux travaux de Kajiwara et al.<sup>(2)</sup> qui concernent la préparation d'un polyuréthane par réaction du (diamino)(tetraméthoxyphénoxy) cyclotriphosphazène avec le TDI et aux travaux d'Allcock<sup>(3)</sup> et de Delprato<sup>(4)</sup> relatifs à la réticulation de polyphosphazènes hydroxylés en présence de chlorure de l'acide adipique et de l'hexaméthylène diisocyanate respectivement.



Les polymères **17** et **18** présentent en RMN <sup>31</sup>P un singulet à δ= 9,5 ppm, valeur peu différente de celle relevée dans le cas du précurseur **11** (δ= 8,8 ppm). Les atomes de phosphore sont donc équivalents, et le cycle inorganique est préservé au cours des réactions.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de **17** présente des singulets à  $\delta = 1,4, 1,5$  et  $3,05$  ppm représentatifs des groupements méthylène  $-\text{CH}_2-$  ( $\delta = 1,4$  et  $1,5$  ppm)  $-\text{NHCH}_2-$  ( $\delta = 3,05$  ppm) ainsi qu'un singulet à  $\delta = 10$  ppm attribuable aux groupements NH uréthane. Le rapport d'intensité des signaux Hméthylène/Harom. =  $0,4$  est en accord avec la structure attendue.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de **18** présente un signal complémentaire à  $\delta = 2,1$  ppm caractéristique du groupement  $\text{CH}_3$ . Le signal noté précédemment à  $\delta = 10$  ppm (NH dans **17**) fait place à deux singulets à  $\delta = 9,6$  et  $10,3$  ppm, les fonctions NH dans **18** étant différentes de par la présence de la fonction  $\text{CH}_3$ .

Ces synthèses sont aussi confirmées en spectrométrie Infrarouge par:

- la disparition de la bande à  $\nu = 3300 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique des groupements hydroxyle dans **11** au profit de deux autres relevées à  $\nu = 3420 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu = 3320 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas de **17** et à  $\nu = 3390 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu = 3240 \text{ cm}^{-1}$  dans celui de **18** (Ces bandes sont attribuables aux fonctions NH libres et NH engagées dans des liaisons hydrogène respectivement)

- la présence de la bande à  $\nu = 1720 \text{ cm}^{-1}$  (**17**) et à  $\nu = 1710 \text{ cm}^{-1}$  (**18**) caractéristique de la vibration d'élongation du groupement carbonyle dans le polyuréthane (figure III-1 et III-2)<sup>(5)</sup>

- la présence des bandes à  $\nu = 1230, 1170$  et  $950 \text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des élongations  $\text{P}=\text{N}$ ,  $(\text{P})-\text{O}-\text{C}$  et  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$  dans le cyclophosphazène<sup>(6)</sup>.

..

### Spectres IR de 11, 17 et du HDI

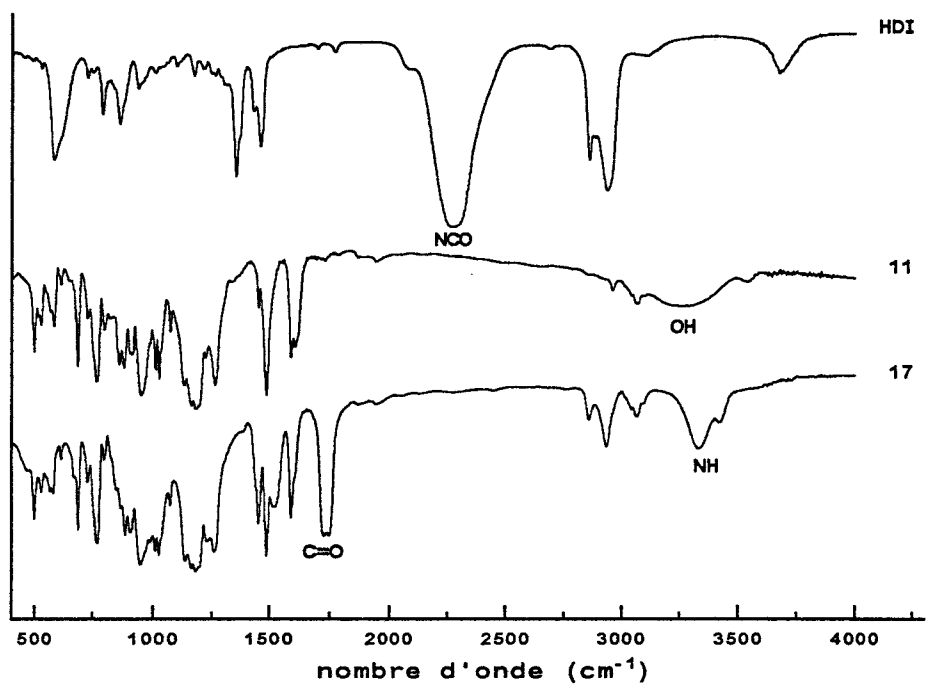


figure III-1

### Spectres IR de 11 et 18

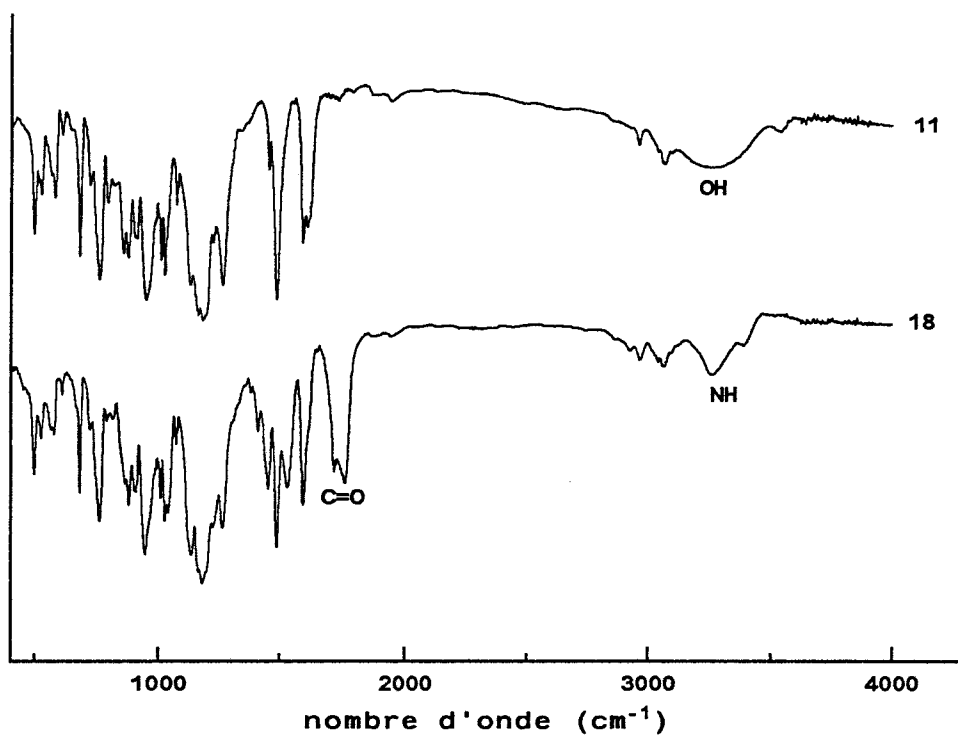


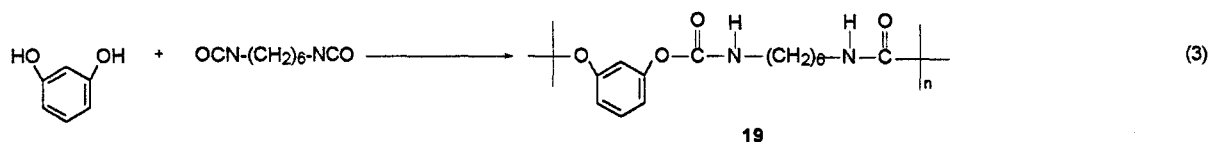
figure III-2

Les masses moléculaires ont été déterminées par chromatographie par perméation de gel (GPC). On trouve  $M_w = 21380$ ,  $M_n = 4970$  ( $M_w/M_n = 4,3$ ) pour **17** et  $M_w = 22810$ ,  $M_n = 4970$  ( $M_w/M_n = 4,6$ ) pour **18**.

Afin d'évaluer le rôle joué par le cycle phosphazène au niveau des propriétés des polymères dans lesquels ils sont introduits (stabilité thermique en particulier), et aussi de confirmer les analyses spectroscopiques; nous avons étudié l'action du résorcinol sur le HDI. Cette réaction doit, en effet, conduire à une structure ne se différenciant de **17** que par l'absence du cyclophosphazène.

### III- 2- 1- 2 Réaction du résorcinol avec l'hexaméthylène diisocyanate

Le polyuréthane **19** a été obtenu comme précédemment par réaction de un équivalent de résorcinol sur un équivalent de HDI dans le benzène au reflux pendant 24 heures en présence de diméthylaminopyridine (réaction (3)).



Comme **17**, le polymère **19** présente en RMN  $^1\text{H}$  trois singulets à  $\delta = 1,3$ ,  $1,47$  et  $3,07$  ppm correspondant aux groupements méthylène ainsi qu'un singulet à  $\delta = 9,6$  ppm correspondant aux groupements NH. Les rapports d'intensité sont en accord avec la structure du polymère :  $H_{\text{méthylène}}/H_{\text{arom.}} = 3,2$ .

**19** présente en IR les bandes caractéristiques du polyuréthane à  $\nu = 3330\text{cm}^{-1}$  pour les fonctions NH associées par liaison hydrogène et  $\nu = 1717\text{cm}^{-1}$  pour les groupements carbonyle.

Dans la figure III-3, nous avons superposé les spectres des polyuréthanes **17** et **19**. Ils se distinguent principalement par l'absence, dans celui de **19**, de la bande intense à  $\nu = 950\text{cm}^{-1}$ , caractéristique de la vibration d'élongation P-O dans les liaisons P-O-C présentes dans **17**.

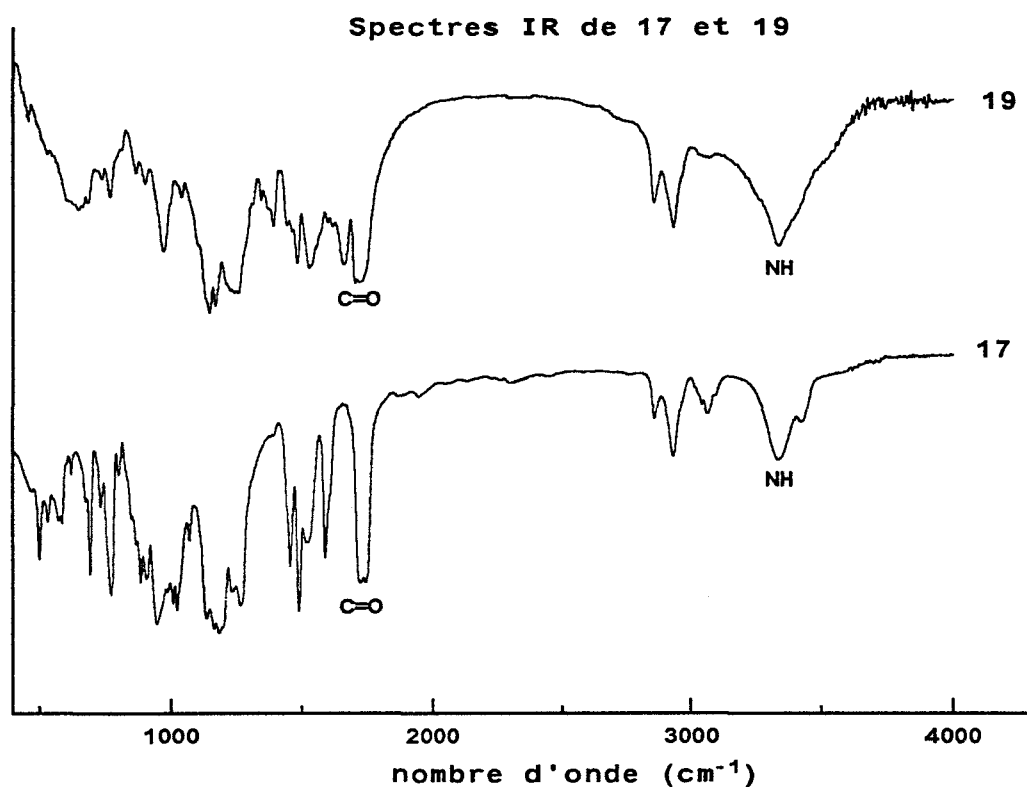


figure III- 3

### III- 2- 2 Influence du cyclotriphosphazène sur le comportement thermique des polyuréthanes à groupements pendants 17 et 18

Pour l' évaluer, nous avons étudié les courbes de décomposition thermique (ATG) des polymères 17 et 18 que nous avons comparées à celle du polymère 19. Les expériences ont été conduites sous air, pour des quantités initiales d'environ 10 mg et une vitesse de montée en température de 8°C/min. ..

Les thermogrammes correspondants sont représentés figure III-4.

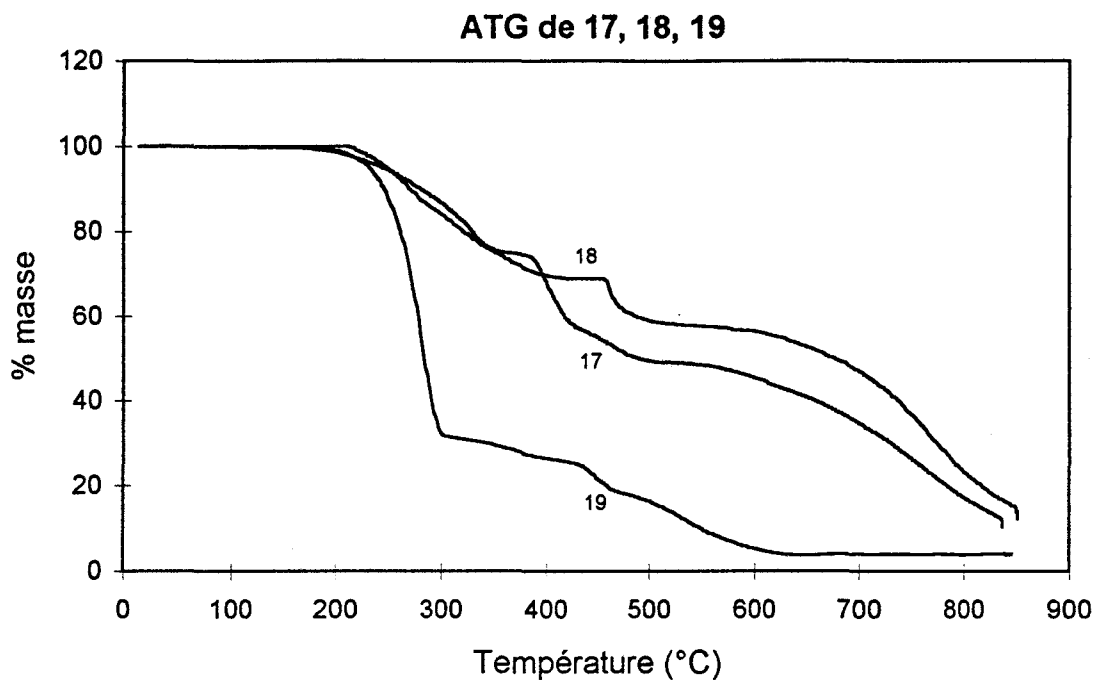


figure III- 4

Ils montrent que même si la température de début de décomposition est sensiblement la même dans les trois cas, l'introduction du cycle phosphoré-azoté augmente bien la stabilité thermique des polyuréthanes. En effet, la température correspondant à 10% de perte de masse ( $T_{10}$ ) qui est de 287 °C et 274 °C respectivement pour **17** et **18** n'est que de 209°C pour **19**. De plus à 600 °C alors que **19** est pratiquement totalement dégradé, la masse résiduelle est encore de 50% et 60% respectivement pour **17** et **18**.

La même observation a été faite par Allen<sup>(7)</sup> dans le cas du polymère poly[(4-vinyl-4'-biphényloxy)(pentachloro)cyclotriphosphazène] (schéma III-2) qui à 800 °C présente encore 60% de masse résiduelle alors qu'à cette même température le poly(4-vinyl-4'-hydroxybiphenyl) est complètement décomposé.

ATG-DTG de 17 (a) et 18 (b)

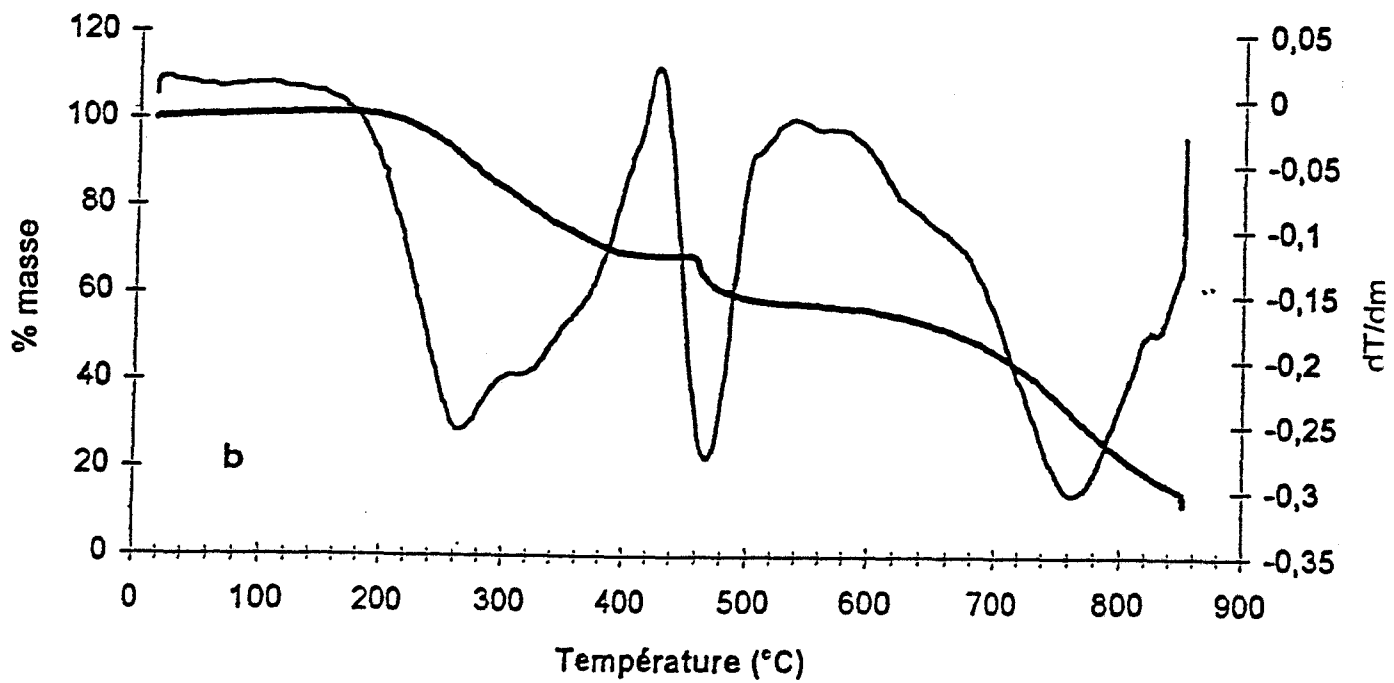
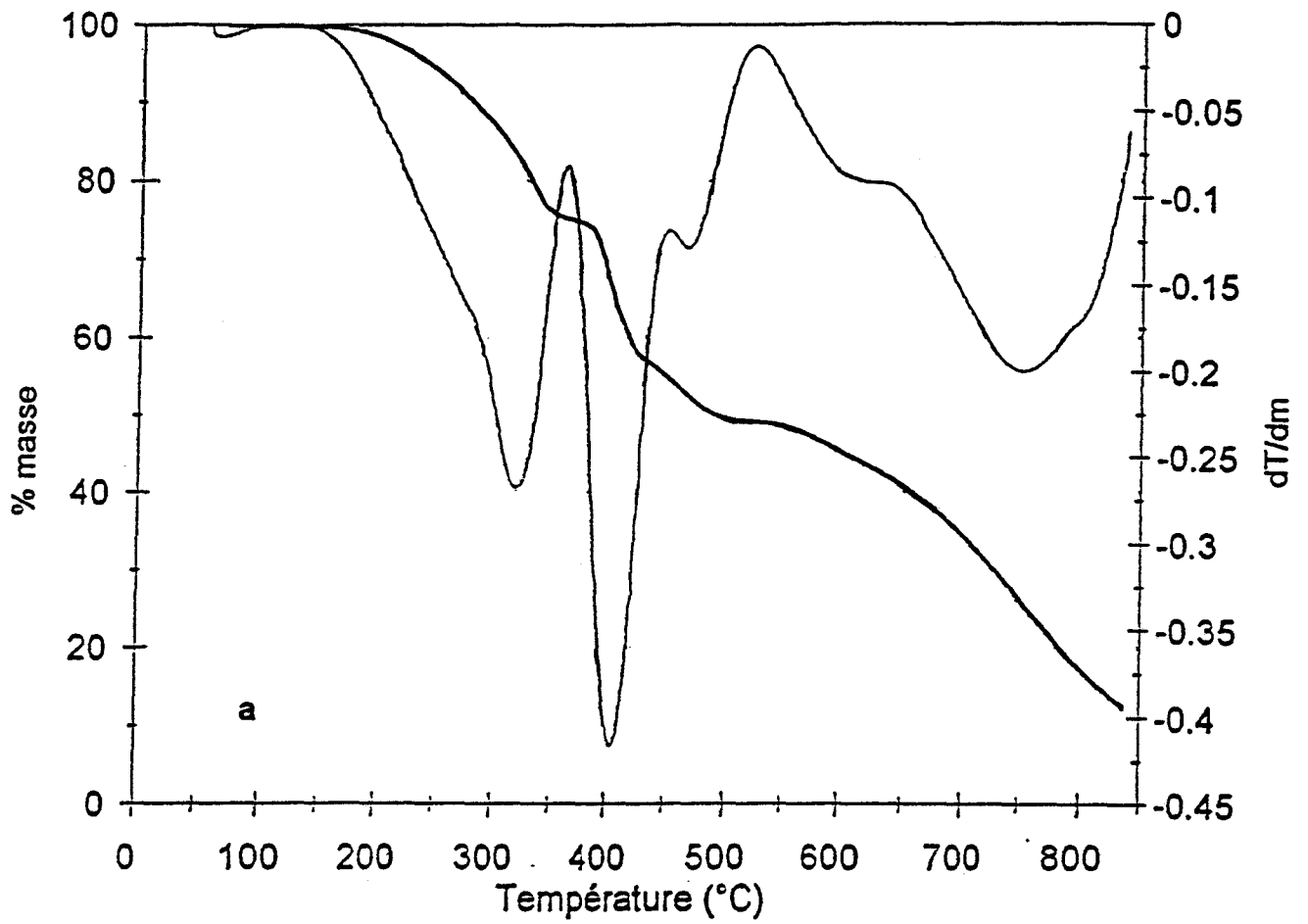
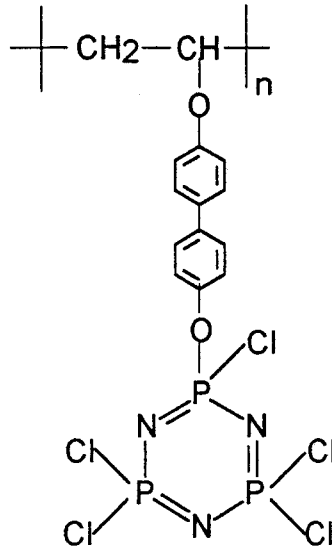


figure III-5





**Schéma III-2**

L'étude des ATG a été complétée par celle des courbes dérivées (DTG).

Celles de **17** et **18** sont présentées figure III- 5. Elles permettent de montrer que la dégradation des polyuréthanes hybrides organiques-inorganiques s'effectue en trois grandes étapes caractérisées:

- pour la première, par une vitesse de perte de masse maximale à 320°C pour **17** et 270 °C pour **18**,
- pour la seconde, par une vitesse de perte de masse maximale à 405°C pour **17** et 470 °C pour **18**,
- pour la troisième, ces températures sont de 770°C pour **21** et 760°C pour **22**.

Pour pouvoir définir ces dégradations, les ATG et DTG de l'hexaphénoxycyclotriphosphazène,  $N_3P_3(OC_6H_5)_6$ , sont présentées figure III-6. Dans ce cas, la décomposition se fait en une seule étape, et sa vitesse est maximale à 420 °C, ce qui est en accord avec les observations d'Allcock<sup>(8)</sup>.

### ATG et DTG de N3P3(OPh)6

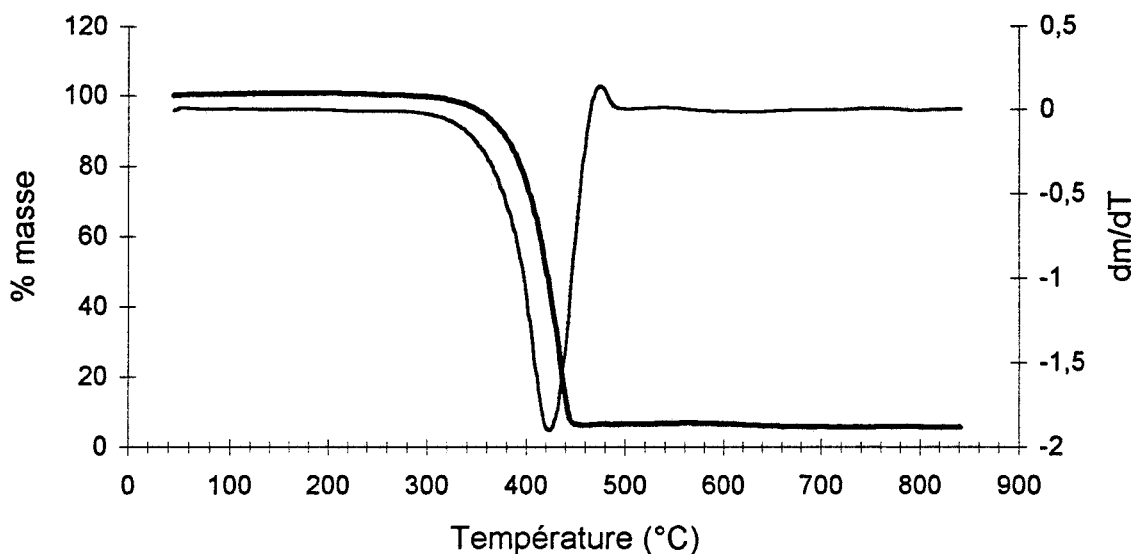


figure III- 6

Ceci permet de conclure que la dégradation des polymères **17** et **18**, est initiée par la rupture des liaisons uréthane, la décomposition du cycle ne pouvant intervenir que lors de la seconde étape.

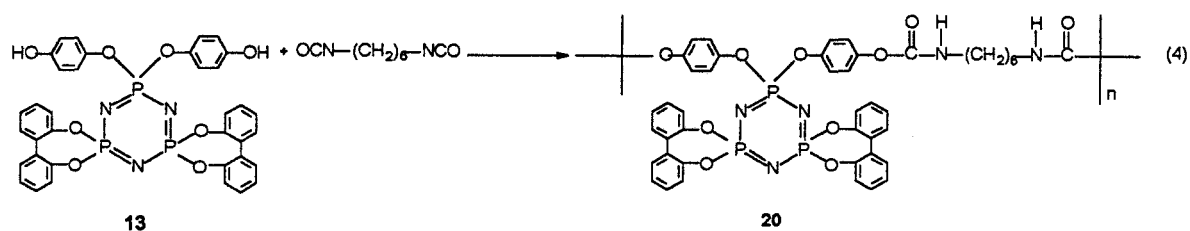
La présence d'un résidu important à une température à laquelle **19** et  $N_3P_3(OC_6H_5)_6$ , sont totalement dégradés ( $600^\circ C$ ) prouve bien que la stabilité thermique des polymères hybrides ne correspond pas à la simple addition de celles de chaque composant, mettant ainsi en évidence le rôle joué par le cyclotriphosphazène.

#### III- 2- 3 Synthèse d' un polyuréthane cyclolinéaire

III- 2- 3- 1 Réaction du 2,2-bis(4-hydroxyphénoxy)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1'' biphenyl)]cyclotriphosphazène avec l'hexaméthylène diisocyanate

La synthèse de ce polyuréthane se fait par réaction de un équivalent de **13** sur un équivalent de HDI dans le diméthylformamide à  $80^\circ C$  pendant 48 heures. Le polymère est récupéré par précipitation dans le méthanol froid (réaction (4)). Ces conditions de synthèse ont été choisies par référence aux travaux de Lee et al.<sup>(9)</sup>

relatifs à la synthèse d'un polyuréthane à partir du toluène diisocyanate et du bis(hydroxyalkoxy)benzene.



**20** se différencie de **17** par la présence de l'atome de phosphore dans le squelette même du polymère.

Son spectre RMN  $^{31}\text{P}$ , dans le diméthylsulfoxyde deutérié, est similaire à celui de **13** (triplet à  $\delta = 11,4$  ppm et doublet à  $\delta = 26,2$  ppm,  $J = 89,8$  Hz). Sa formation est caractérisée en RMN  $^1\text{H}$  par 4 signaux à  $\delta = 1,3$ ,  $1,5$  et  $3,0$  et  $9,5$  ppm représentatifs respectivement des protons méthylène  $-(\text{CH}_2)-$  ( $\delta = 1,3$  et  $1,5$  ppm),  $-\text{NHCH}_2-$  et  $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ .

De plus les rapports d'intensité sont en accord avec la structure :  $\text{Harom./Hméthylène} = 1,85$ .

Le spectre IR présente les bandes correspondant au cycle inorganique et aux cycles aromatiques principalement à  $\nu = 1230$ ,  $1170$  et  $950$   $\text{cm}^{-1}$  attribuables respectivement aux vibrations d'élongation des groupements  $\text{P}=\text{N}$ ,  $(\text{P})-\text{O}-\text{C}$  et  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ . Il présente aussi les bandes correspondant aux groupements uréthane dans la région  $3330-3425$   $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques des groupements  $\text{NH}$  libres et associés et celle à  $\nu = 1745$   $\text{cm}^{-1}$  représentative des fonctions carbonyle (figure III-7).

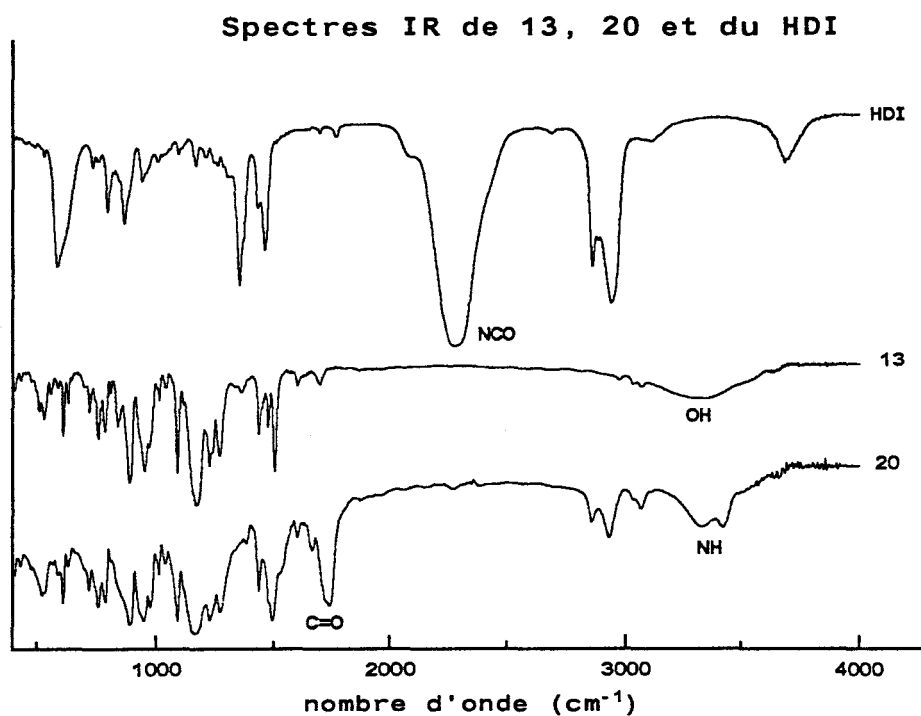
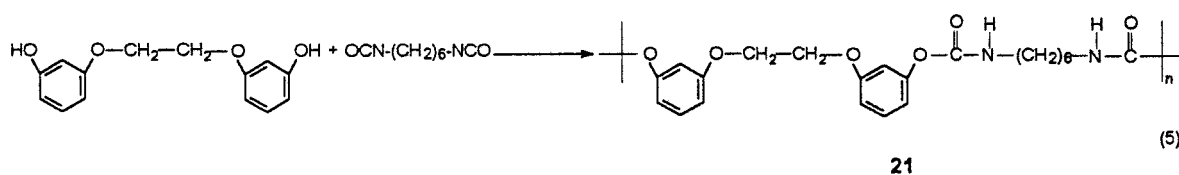


figure III- 7

La masse moléculaire de **20** a été déterminée par GPC :  $M_w = 17000$  et  $M_w/M_n = 1,7$ . Sa température de transition vitreuse, déterminée par DSC est  $T_g = 123^\circ\text{C}$ .

III- 2- 3- 2 Réaction du 3,3'-(éthylènedioxy)diphénol avec l'hexaméthylène diisocyanate

Ce polyuréthane a été synthétisé pour évaluer le rôle du cycle inorganique, ceci en essayant de respecter la structure du polymère modifié en remplaçant l'atome de phosphore, et donc le cycle inorganique, par un groupement organique. Il a été synthétisé par réaction de un équivalent 3,3'-(éthylènedioxy)diphénol sur un équivalent HDI dans la diméthylformamide à  $80^\circ\text{C}$  pendant 48 heures (réaction (5))



Le spectre RMN  $^1\text{H}$  est similaire à celui du composé **20** excepté le signal correspondant aux groupements méthylène,  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$ , à  $\delta = 4,27$  ppm. Le spectre présente également, le signal correspondant aux groupements  $-\text{NH}$  à  $\delta = 9,40$  ppm prouvant la synthèse du polymère. Le spectre IR confirme, là aussi, cette synthèse avec l'apparition de la bande à  $\nu = 1720 \text{ cm}^{-1}$  correspondant aux groupements carbonyle dans la fonction uréthane.

### III- 2- 4 Influence du cyclophosphazène sur le comportement thermique du polyuréthane cyclolinéaire

La stabilité thermique du polyuréthane **20** a été évaluée et comparée à celle du polyuréthane organique **21** (figure III- 8).

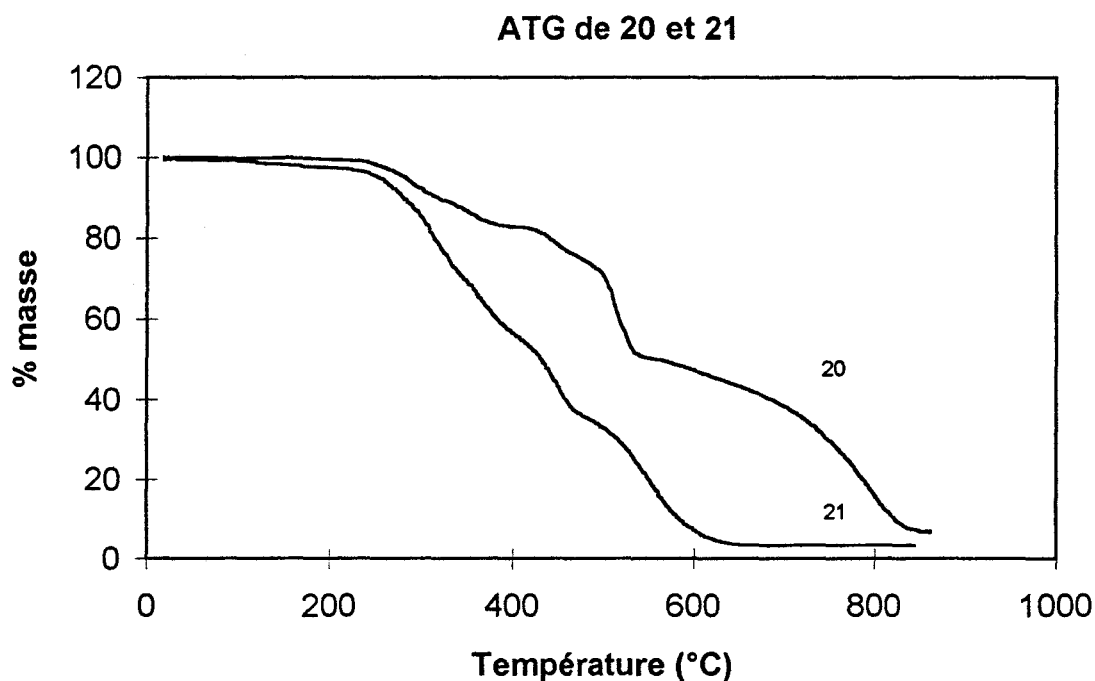


figure III- 8

Pour **20**, le  $T_{10}$  est de  $320 \text{ }^\circ\text{C}$  et la masse résiduelle est de 50% pour une température de  $600^\circ\text{C}$ . Ce pourcentage élevé reflète de nouveau, les propriétés potentielles de retardateur de flammes des polymères contenant des

cyclotriphosphazènes. Le polymère **21** lui a un  $T_{10}$  de 209 °C; sa décomposition étant totale à 600 °C.

L'influence du cyclotriphosphazène dans la dégradation thermique de **20** est confirmée par le spectre IR du résidu obtenu après la première étape de dégradation à 350 °C. Ce spectre montre la disparition du signal correspondant à la vibration d'élongation des groupements carbonyle à  $\nu = 1750 \text{ cm}^{-1}$  indiquant la rupture de la chaîne au niveau des liaisons uréthane, alors que les bandes à  $\nu = 1247 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1170 \text{ cm}^{-1}$  et  $960 \text{ cm}^{-1}$  correspondant au cycle inorganique sont encore présentes.

Une comparaison des ATG du polyuréthane **17** (à groupements cyclotriphosphazène pendants) et du polyuréthane **20** (cyclolinéaire) est présentée figure III-9.

Cette comparaison montre que l'introduction du phosphore au sein du squelette ne modifie pas de façon importante la vitesse de début de décomposition thermique. On note cependant, une légère augmentation du  $T_{10}$ :  $T_{10}$  (**17**) = 287 °C et  $T_{10}$  (**20**) = 320 °C. A 600 °C les deux polyuréthanes présentent la même masse résiduelle.

### ATG de 17 et 20

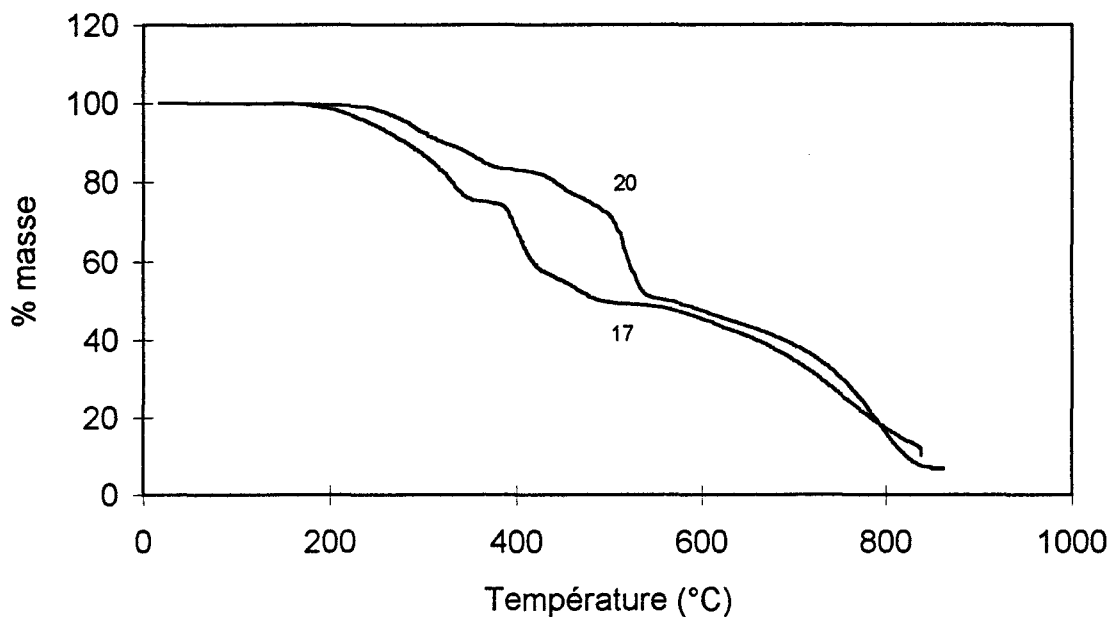


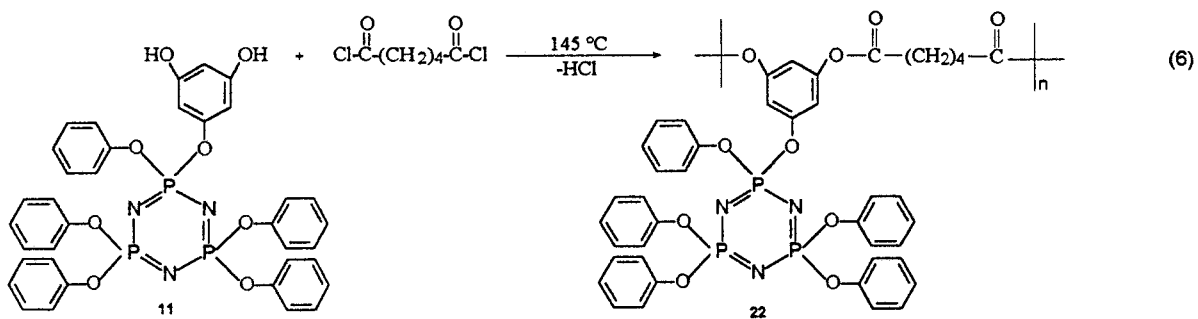
figure III-9

## III- 3 POLYESTERS

### III- 3- 1 Synthèse des polyesters

#### III- 3- 1- 1 Réaction du 3,5-(dihydroxyphénoxy)(pentaphénoxy) cyclotriphosphazène avec le chlorure de l'acide adipique

La synthèse du polyester se fait par réaction de **11** sur un équivalent de chlorure de l'acide adipique dans le nitrobenzène à 145 °C pendant 6 heures (réaction (6))<sup>(10)</sup>.



**22** présente en RMN  $^{31}\text{P}$  un singulet à  $\delta = 8,74$  ppm. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  présente deux singulets à  $\delta = 2,49$  ppm et à  $\delta = 1,84$  ppm correspondant aux groupements méthylène avec un rapport d'intensité  $\text{H arom.}/\text{H méthylène} = 3,5$  (figure III-10a).

Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  présente un signal à  $\delta = 170,5$  ppm caractéristique de l'atome de carbone dans un groupement carbonyle.

La synthèse de **22** est confirmée en Infrarouge par la disparition de la large bande aux alentours de  $\nu = 3200 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique des fonctions hydroxyle dans **11** au profit de la bande correspondant aux groupements carbonyle à  $\nu = 1765 \text{ cm}^{-1}$  (figure III-11).

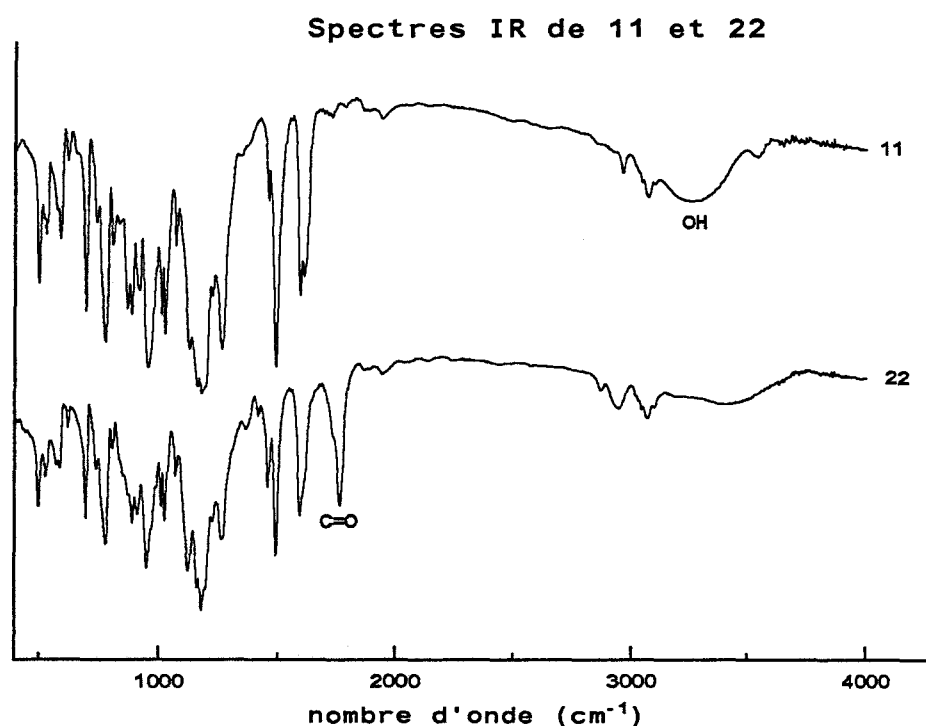


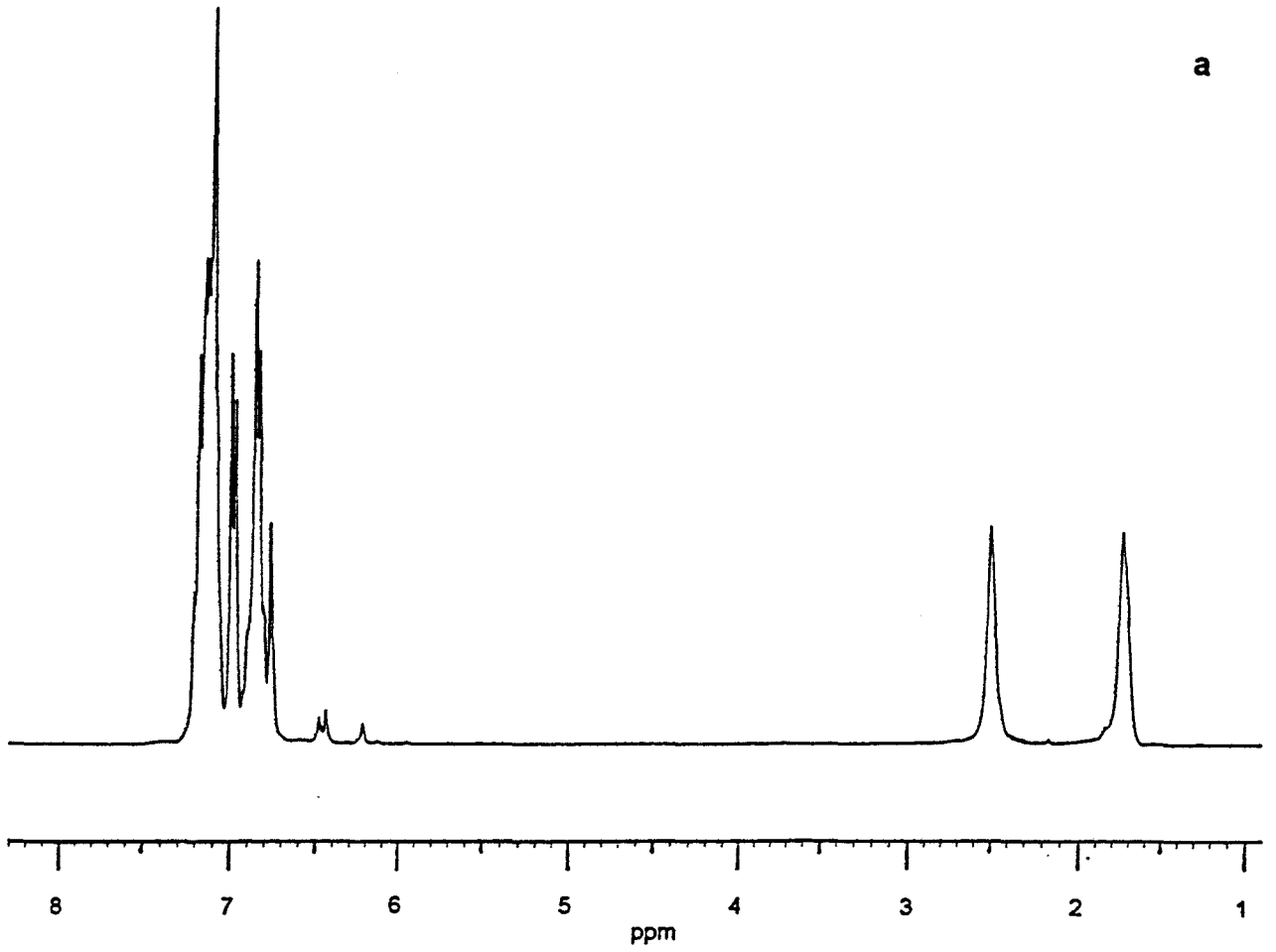
figure III-11

La masse moléculaire du polyester a été évaluée par GPC :  $M_w = 16500$ ,  $M_w/M_n = 6,0$ .



RMN  $^1\text{H}$  de 22 (a) et 23 (b)

a



b

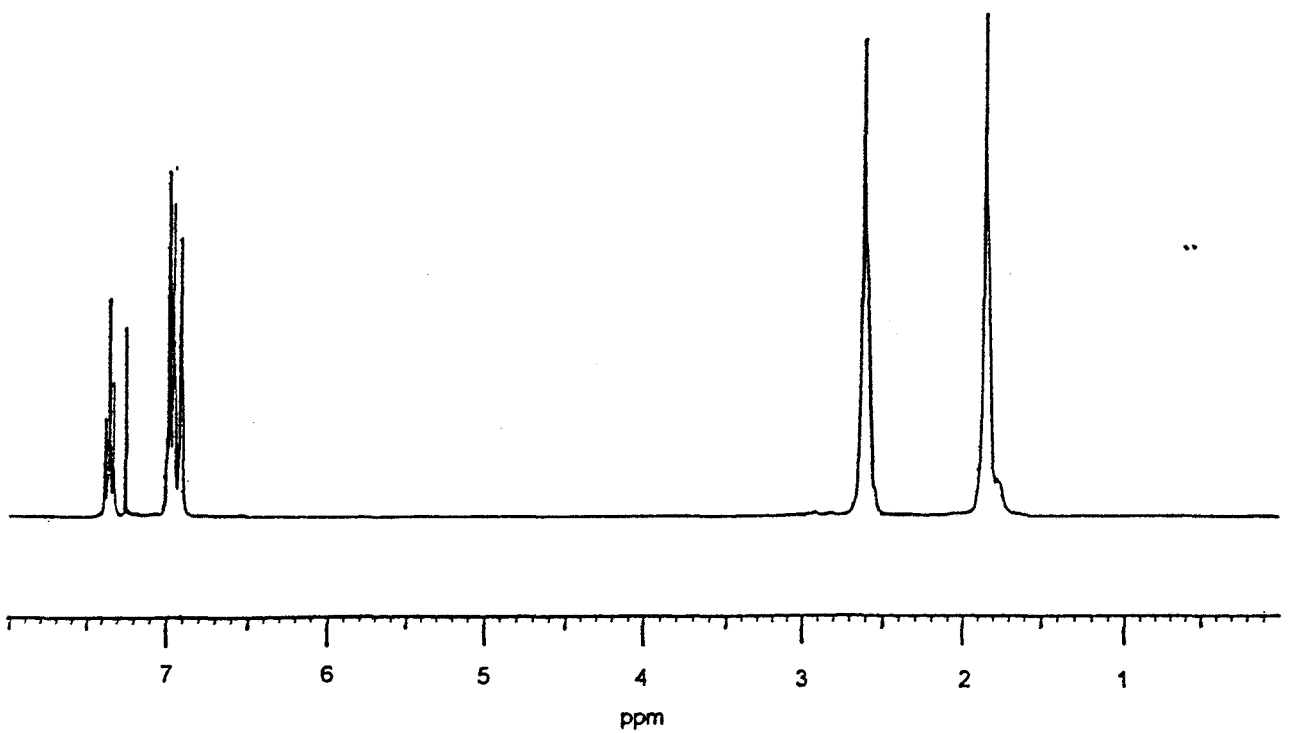


figure III-10

ATG-DTG de 22 (a) et 23 (b)

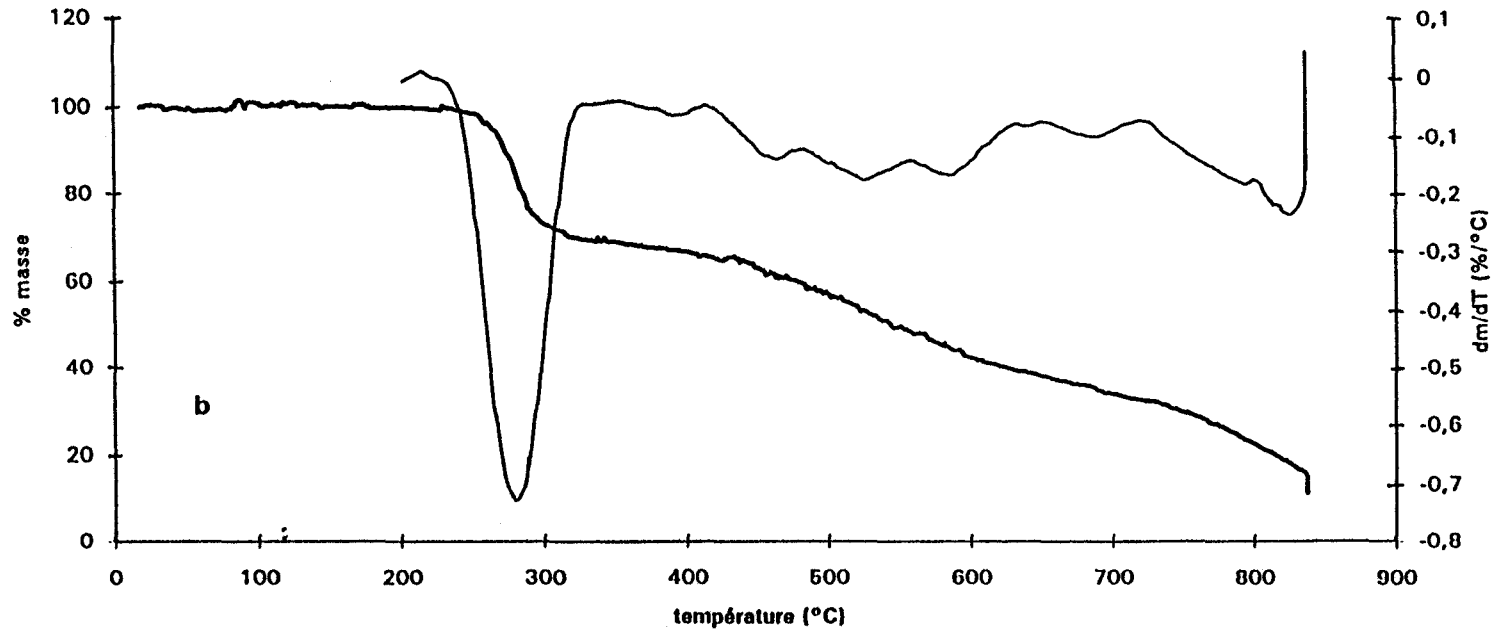
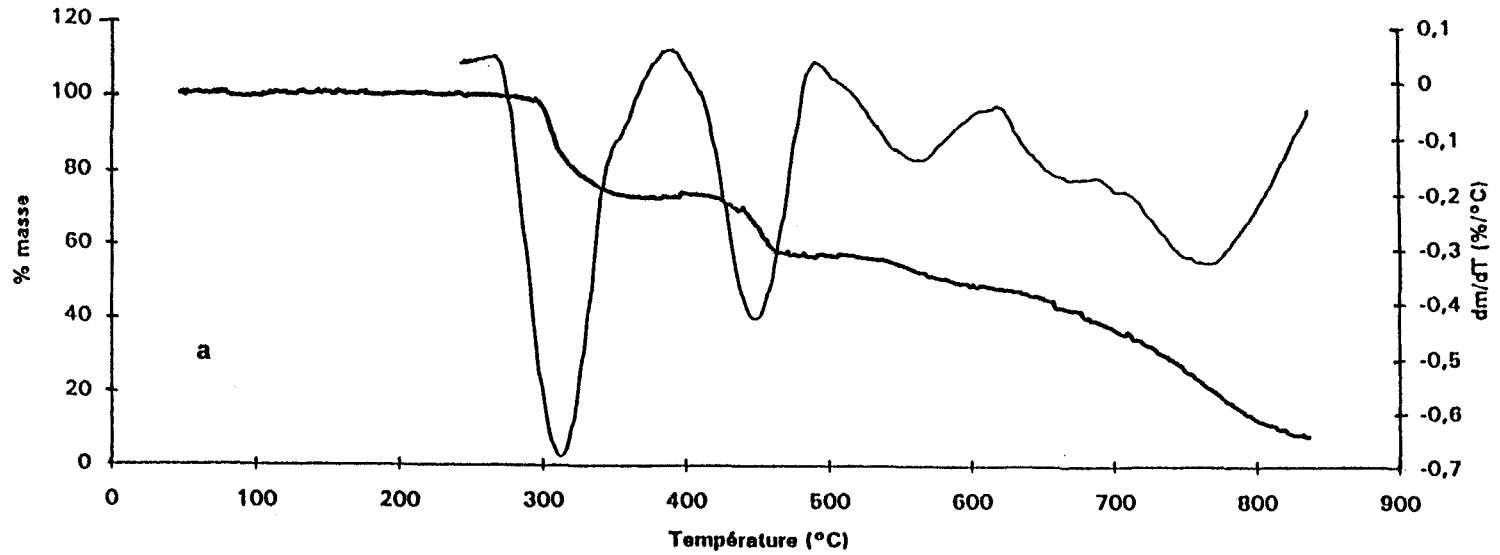
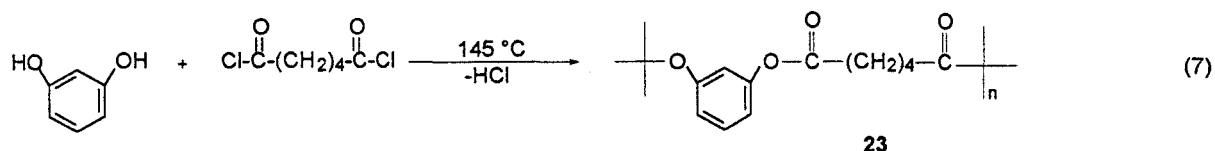


figure III-12

### III- 3- 1- 2 Réaction du résorcinol avec le chlorure de l'acide adipique

Comme pour les polyuréthanes, ce polyester organique a été synthétisé pour évaluer le rôle du cycle inorganique au niveau des propriétés thermiques. Il a été synthétisé par réaction de un équivalent de résorcinol sur un équivalent de chlorure de l'acide adipique dans le nitrobenzène à 145 °C pendant 6 heures (réaction 7).



Le spectre RMN  $^1\text{H}$  présente les 2 singulets caractéristiques du groupement méthylène à  $\delta = 2,60$  ppm et à  $\delta = 1,84$  ppm avec un rapport d'intensité  $H_{\text{méthylène}}/H_{\text{arom.}} = 2$  (figure III-10b).

Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  présente le signal à  $\delta = 171,3$  ppm correspondant aux groupements carbonyle dont la présence est confirmée en Infrarouge par la bande à  $\nu = 1764 \text{ cm}^{-1}$ .

La masse moléculaire de **23** a été évaluée par GPC :  $M_w = 30000$ ,  $M_w/M_n = 6,7$ .

### III- 3- 2 Influence du cyclotriphosphazène sur le comportement thermique des polyesters

..

Les thermogrammes des polyesters **22** et **23** sont présentés figure III-12. Le polymère **23** qui se différencie de **22** par l'absence du cycle inorganique, présente une stabilité thermique similaire à celle de **22**. On peut néanmoins remarquer une augmentation de 50°C de la température de début de décomposition (de 270 °C à 320 °C) quand le cyclotriphosphazène est introduit au sein de la chaîne polymère.

Contrairement à ce qui a été montré précédemment dans le cas des polyuréthanes, la dégradation du polyester modifié semble, cette fois, correspondre à la simple juxtaposition de celles du polyester et du cyclotriphosphazène.

En effet, l'étude des DTG montre que la vitesse de perte maximale de la première perte de masse, à laquelle doivent correspondre les ruptures de chaîne, se situe à 310 °C pour **22** et à 280 °C pour **23**. Celle de la seconde perte de masse se situe à 450 °C, température correspondant à la dégradation du cycle phosphoré-azoté.

Dans les deux cas (**22** et **23**), les masses résiduelles aux différentes températures, sont du même ordre de grandeur. Le cycle phosphoré-azoté, ne modifie pas de façon sensible le comportement thermique d'un polyester.

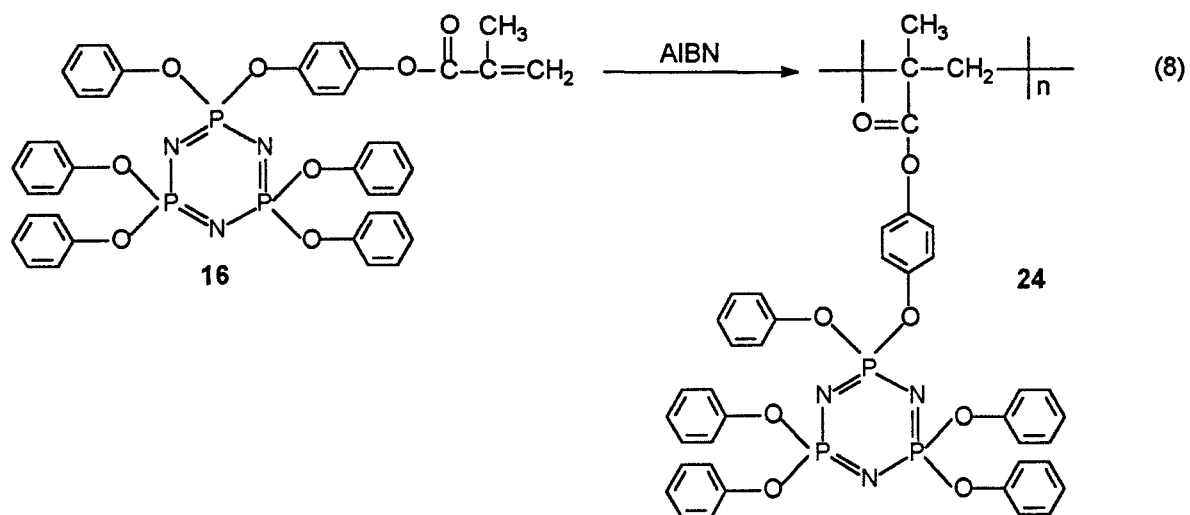
### III- 4 POLYMETHYLMETHACRYLATES

#### III- 4- 1 Synthèse

##### III- 4- 1- 1 Polymérisation du 4-(méthacryloyloxy-phénoxy) (pentaphénoxy)cyclotriphosphazène

La polymérisation radicalaire du précurseur **16** dans le THF en présence d'azobis(isobutyronitrile) comme initiateur conduit au polymère **24**. La procédure de polymérisation a été décrite par Inoue et al.<sup>(11)</sup> dans le cas du 4-(phénoxy-méthacrylate)(pentachloro)cyclotriphosphazène (réaction (8)).

..



Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de **24** présente comme pour **16** un singulet à  $\delta = 9$  ppm. Le passage de **16** à **24** est confirmé en RMN  $^1\text{H}$  par la disparition des deux signaux correspondant aux protons éthyléniques de **16** à  $\delta = 5,75$  ppm et  $\delta = 6,35$  ppm au profit d'un large signal entre  $\delta = 1,8$  ppm et  $\delta = 1,2$  ppm correspondant aux groupements méthyle et méthylène (figure III-13).

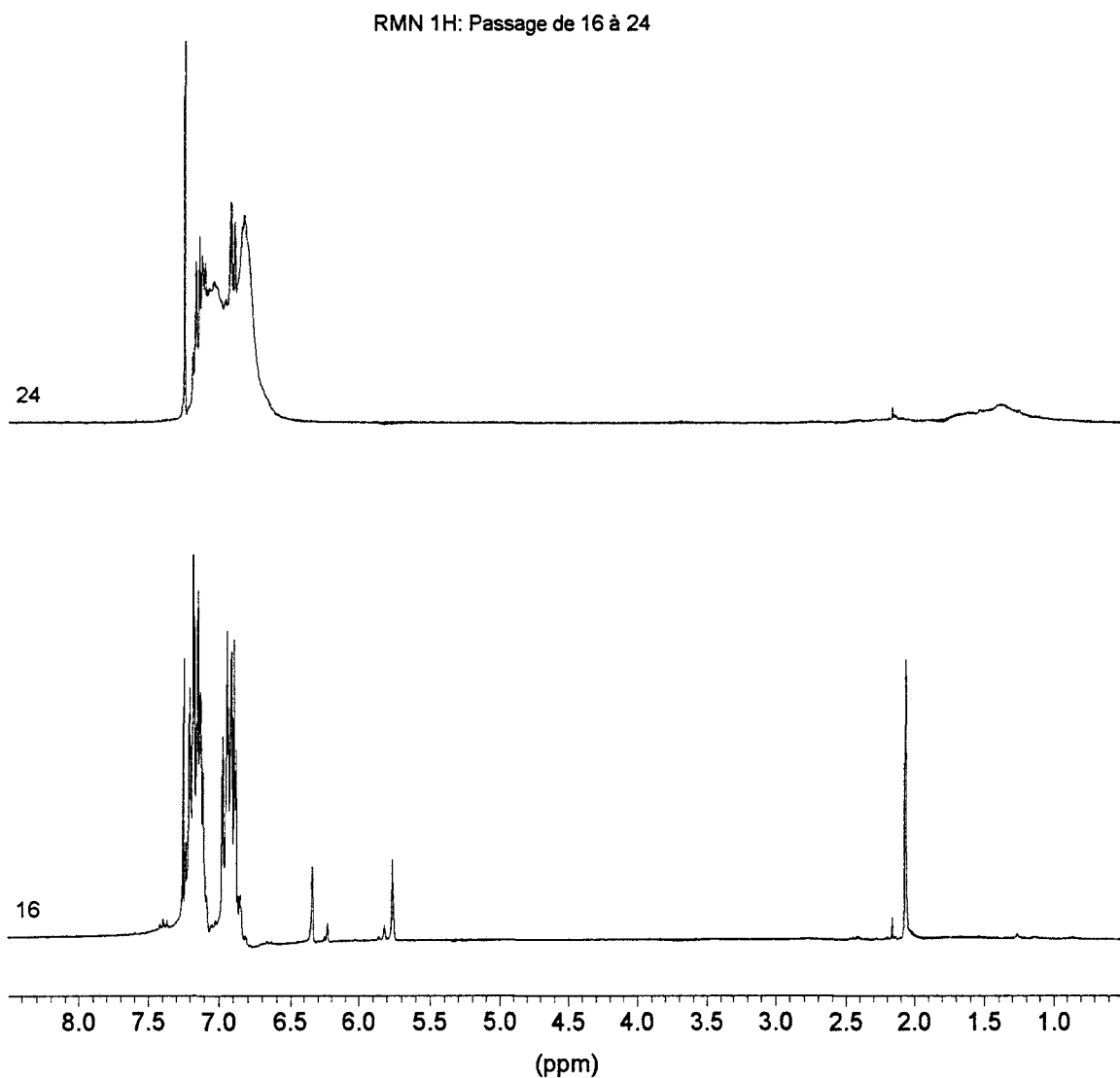


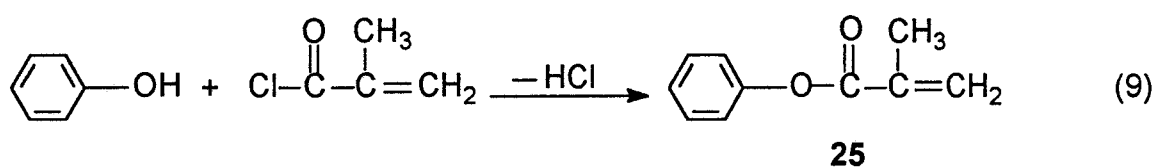
Figure III-13

Son spectre Infrarouge présente la bande correspondant aux groupements carbonyle située à  $\nu = 1752 \text{ cm}^{-1}$  au lieu de  $\nu = 1738 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas de **16**.

La masse moléculaire de **24** a été évaluée par GPC :  $M_w = 31000$ ,  $M_w/M_n = 2$ .

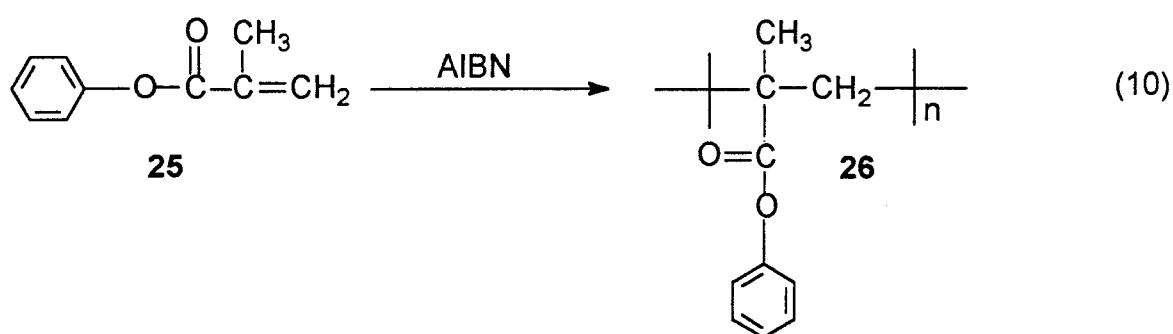
#### III- 4- 1- 2 Polymérisation du phénylméthacrylate

Ce polymère a été synthétisé pour évaluer le rôle du cycle inorganique dans **24**. Il est obtenu par polymérisation radicalaire du phénylméthacrylate. Ce dernier a été synthétisé à partir du phénol et du chlorure de l'acide méthacrylique selon la réaction (9).



Cette réaction se fait dans le THF en présence de triéthylamine.

Le précurseur **25** polymérise dans le THF en utilisant l'azobis(isobutyronitrile) (AIBN) comme initiateur de radicaux selon la réaction (10).



La synthèse de **26** est confirmée en RMN  $^1\text{H}$  par la disparition des signaux correspondant aux protons éthyléniques et méthyle de **25** au profit des signaux larges entre  $\delta = 1,2$  et  $2,5$  ppm attribués aux groupements méthylène et méthyle avec un rapport d'intensité  $H_{\text{arom.}}/H_{\text{méthyle(ène)}} = 1$  (figure III-14).

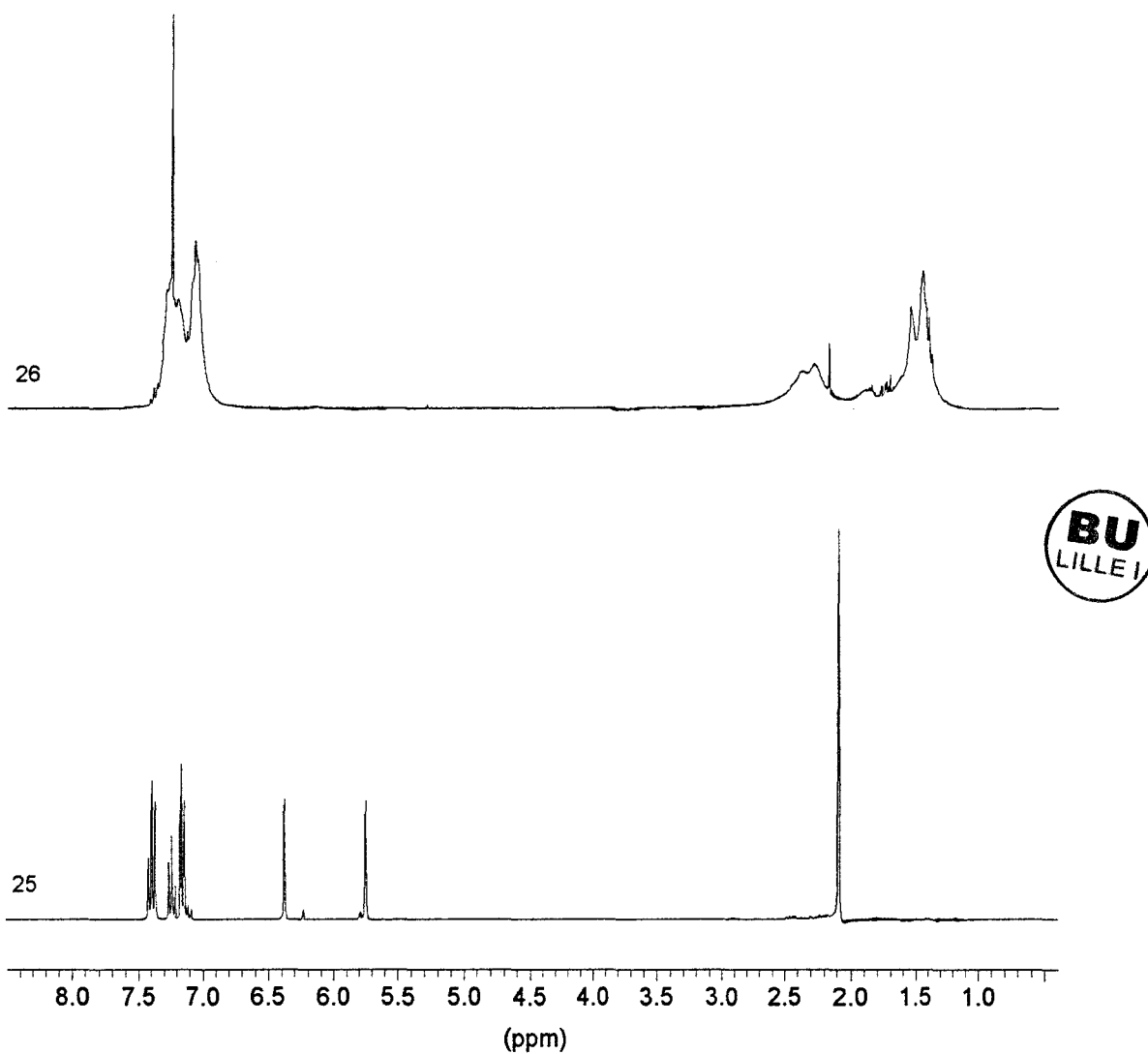


Figure III-14

Cette réaction est aussi confirmée par la disparition de la bande à  $\nu = 1638 \text{ cm}^{-1}$  dans **25** correspondant aux vibrations d'élongation des groupements éthyléniques.

La masse moléculaire de **26** a été évaluée par GPC :  $M_w = 159000$  et  $M_w/M_n = 7,5$ .



### III- 4- 2 Influence du cyclophosphazène sur le comportement thermique du polyméthacrylate

Les thermogrammes des polyméthacrylates **24** et **26** sont présentés figure III-15.

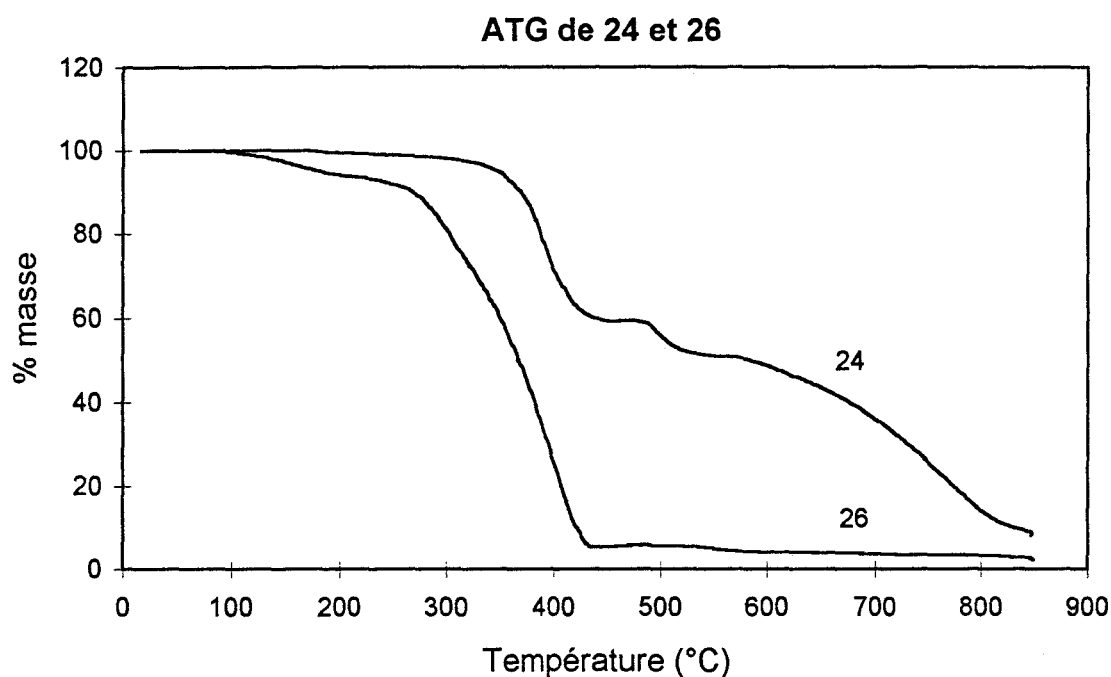


figure III- 15

Cette fois, l'influence du cycle phosphazène est importante. Elle se manifeste tant au niveau de la température de début de décomposition, 240°C dans le cas de **26** et 370°C dans celui de **24**, qu'à celui du pourcentage de masse résiduelle à différentes températures. A 600°C, ce pourcentage est de 50% pour **24**, alors que **26** et l'hexaphénoxycyclotriphosphazène,  $N_3P_3(OC_6H_5)_6$ , sont totalement dégradés à la même température.

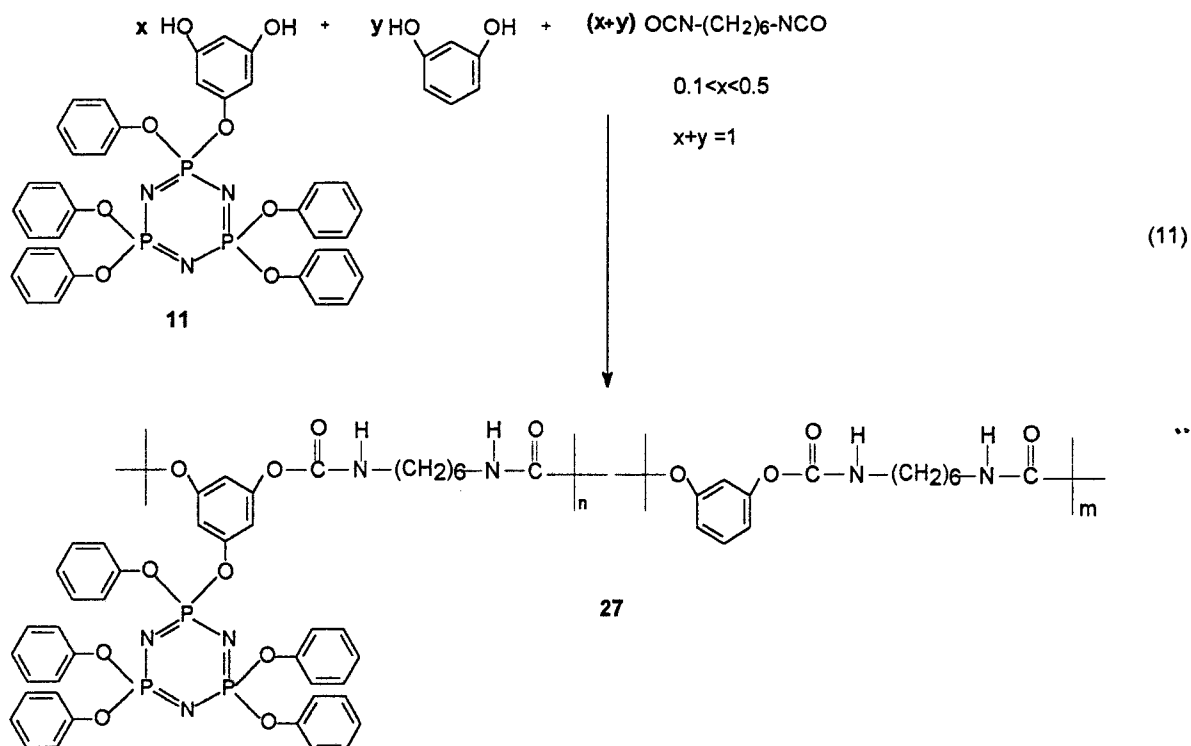
### III- 5 COPOLYMERES ALEATOIRES CYCLOLINEAIRES OU A GROUPEMENTS CYCLOTRIPOSPHAZENE PENDANTS

Au vu des résultats présentés précédemment, il nous a semblé intéressant de synthétiser des copolymères dans lesquels des cycles phosphorés-azotés seraient introduits de façon aléatoire et en différentes proportions molaires, afin d'en étudier les propriétés thermiques.

#### **III- 5- 1 Copolymères polyuréthane à groupements cyclotriphosphazène pendants**

##### III- 5- 1- 1 Réactions et caractérisations

Ces copolymères sont synthétisés par réaction de  $x$  équivalents de 3,5-(dihydroxyphénoxy)(pentaphénoxy)cyclotriphosphazène **11** et  $y$  équivalents de résorcinol sur  $(x+y)$  équivalents de HDI dans le DMF à 80°C pendant 48 heures. Réaction (11).



# Spectres IR des copolymères 27, et des homopolymères 17 et 19

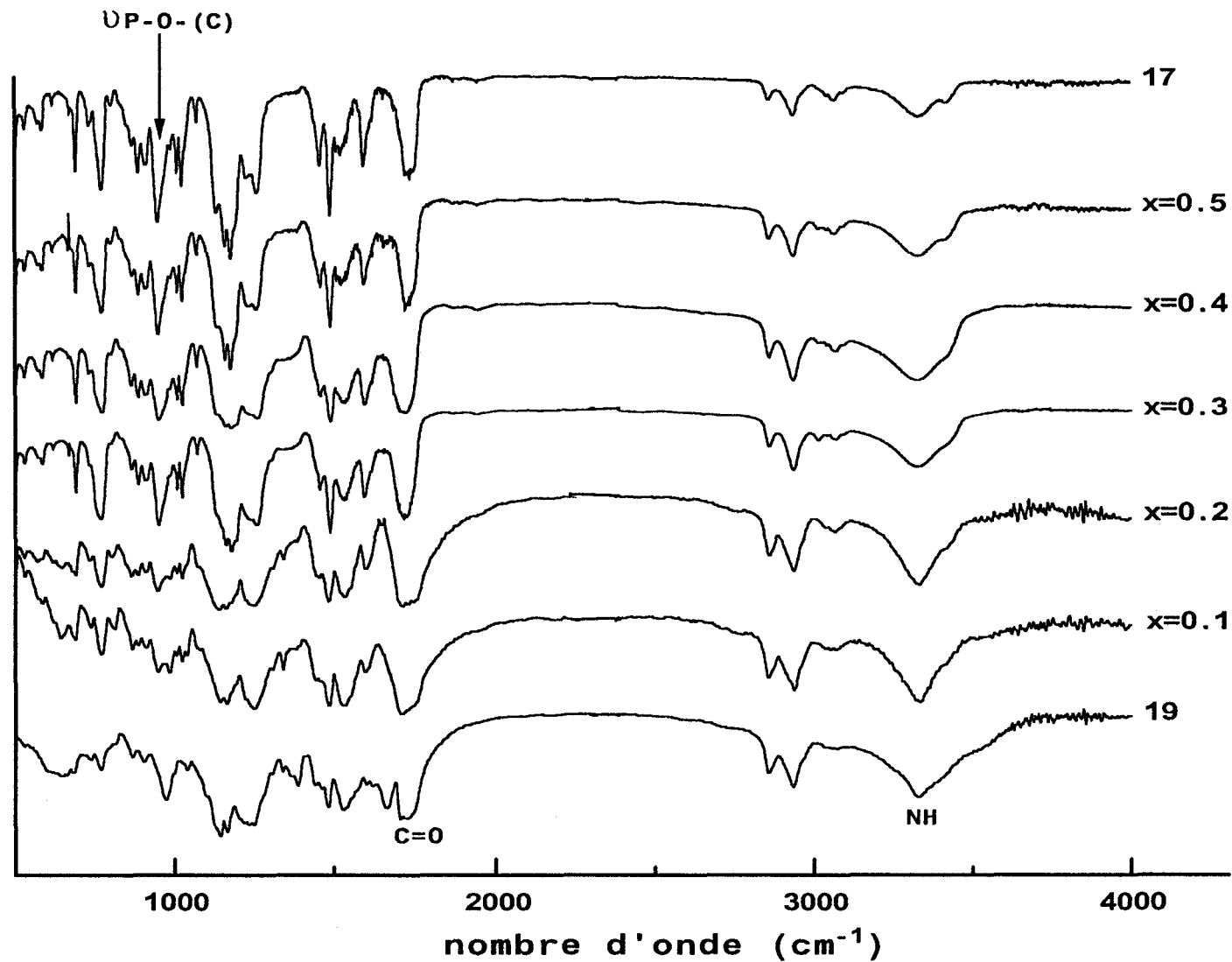


figure III-16

Cinq copolymères ont été synthétisés en utilisant les proportions suivantes :

x	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
y	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5

Les polyuréthanes, ainsi obtenus, ont été caractérisés en RMN  $^{31}\text{P}$  et  $^1\text{H}$  et en Infrarouge. Ils présentent en RMN  $^{31}\text{P}$  un singulet à  $\delta = 9,5$  ppm confirmant la préservation du cycle inorganique.

Leurs spectres RMN  $^1\text{H}$  présentent les mêmes caractéristiques que ceux des homopolymères, soit l'apparition d'un signal à  $\delta = 9,5$  ppm correspondant aux fonctions NH et des singulets entre  $\delta = 1,4$  et  $\delta = 3$  ppm représentatifs des groupements méthylène\*.

La synthèse de ces copolymères est mise en évidence en spectrométrie Infrarouge par l'apparition des bandes correspondant aux vibrations d'élongation des groupements carbonyle et des groupements NH.

Nous avons représenté dans la figure III-16, l'évolution des spectres avec la teneur initiale en précurseur **11**. L'augmentation de la teneur en séquences incluant le cycle phosphazène, quand on passe de l'homopolymère organique **19** à l'homopolymère phosphoré **17**, est bien mise en évidence par celle de la bande à  $\nu = 950 \text{ cm}^{-1}$ , représentative des vibrations d'élongation P-O dans P-O-(C).

On note aussi la modification de la bande large correspondant aux groupements NH, impliqués dans des liaisons hydrogène à  $\nu = 3330 \text{ cm}^{-1}$  dans **19**, avec la teneur en **11**. En effet, au fur et à mesure que sa proportion molaire augmente, on voit apparaître une deuxième composante à  $\nu = 3400 \text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée aux vibrations d'élongation des fonctions NH libres.

---

\* Un calcul du taux de séquences phosphazène introduit dans les copolymères, à partir des spectres RMN  $^1\text{H}$ , montre que la réactivité de **11** est légèrement inférieure à celle du résorcinol (on trouve, par exemple,  $x=0,08$ ,  $y=0,92$  et  $x=0,22$ ,  $y=0,78$  pour les premier et troisième copolymères respectivement).

ATG des copolymères 27 et des homopolymères 17 et 19

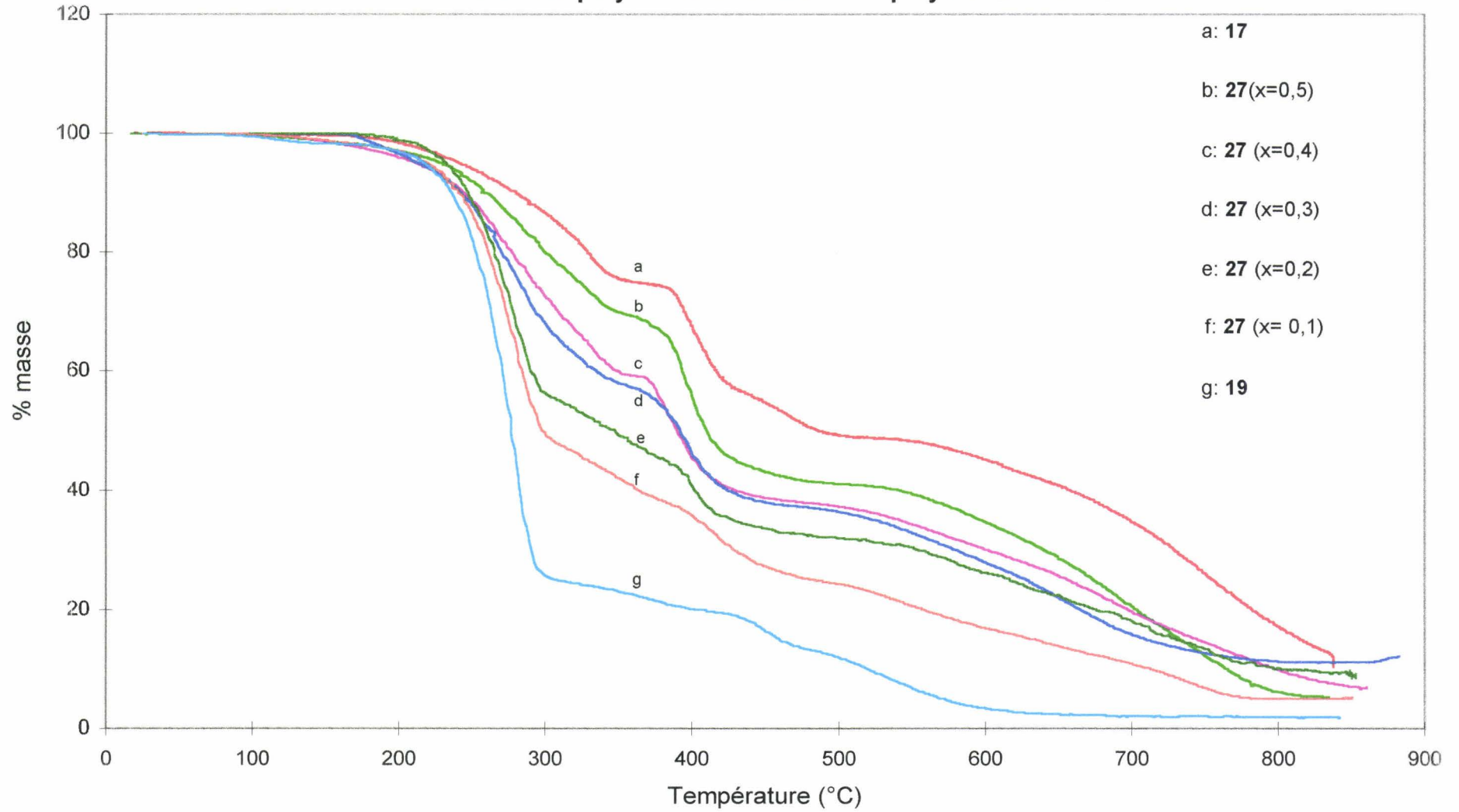


figure III- 17

L'encombrement stérique dû aux cycles phosphazène introduits dans le copolymère, s'oppose donc à la formation de liaisons hydrogène. Ces dernières doivent donc être moins importantes dans le cas des copolymères à fortes teneur en cyclotriphosphazène. Cela est corroboré par le fait que l'homopolymère **17** est soluble dans le THF, alors que l'homopolymère **19** ne l'est pas, et que la solubilité des copolymères augmente avec la teneur en séquences phosphazène.

### III- 5- 1- 2 Analyse et comparaison des thermogrammes

Les thermogrammes des copolymères ainsi que des polymères **17** et **19** sont présentés figure III- 17.

La température de début de décomposition de tous ces copolymères est pratiquement constante :  $T \approx 200^\circ\text{C}$ .

Ils montrent que l'introduction aléatoire de cyclotriphosphazène même en faible quantité améliore nettement la stabilité thermique.

Nous pouvons en effet noter que le copolymère ( $x=0,5$ ,  $y= 0,5$ ), qui ne contient que 50 % de **11** présente une stabilité thermique proche de celle de l'homopolymère **17** à groupements cyclotriphosphazène pendants ; et que le copolymère ( $x= 0,1$ ,  $y= 0,9$ ), contenant 10% de **11** présente un pourcentage de masse résiduelle aux différentes températures pratiquement double de celui de l'homopolymère organique **19**.

## **III- 5- 2 Copolymères cyclolinéaires**

### III- 5- 2- 1 Réactions et caractérisations

Ces copolymères sont synthétisés par réaction de  $x$  équivalents de 2,2-bis(4'-hydroxyphénoxy)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1'' biphénylyl)]cyclotriphosphazène **13** et  $y$  équivalents de 3,3'(éthylènedioxy)diphénol sur  $(x+y)$  équivalents de HDI dans le diméthylformamide à  $80^\circ\text{C}$  pendant 48 heures. Réaction (12).

# Spectres IR des copolymères 28, et des homopolymères 20 et 21

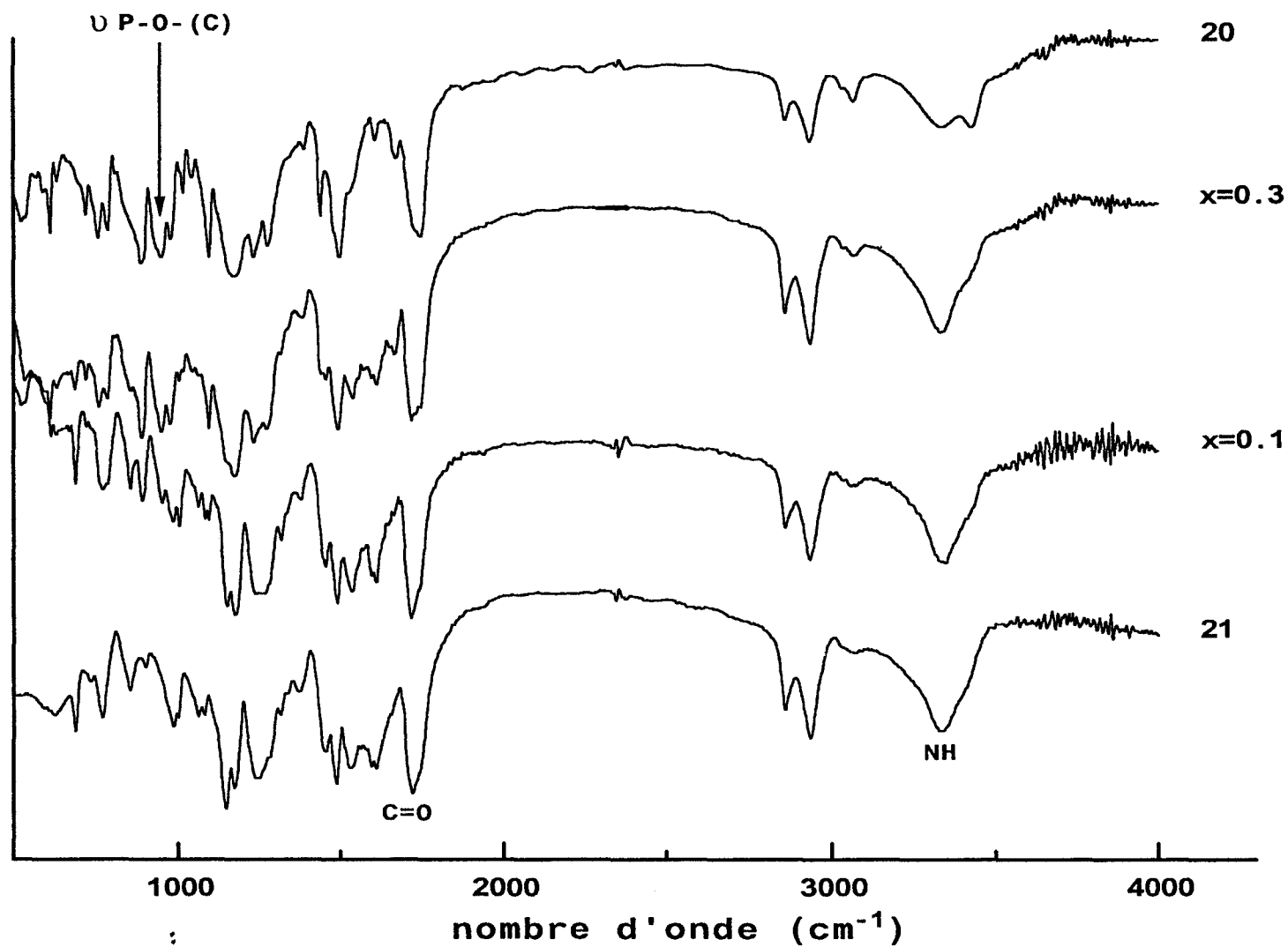


figure III-18

### ATG copolymères 28 et des homopolymères 20 et 21

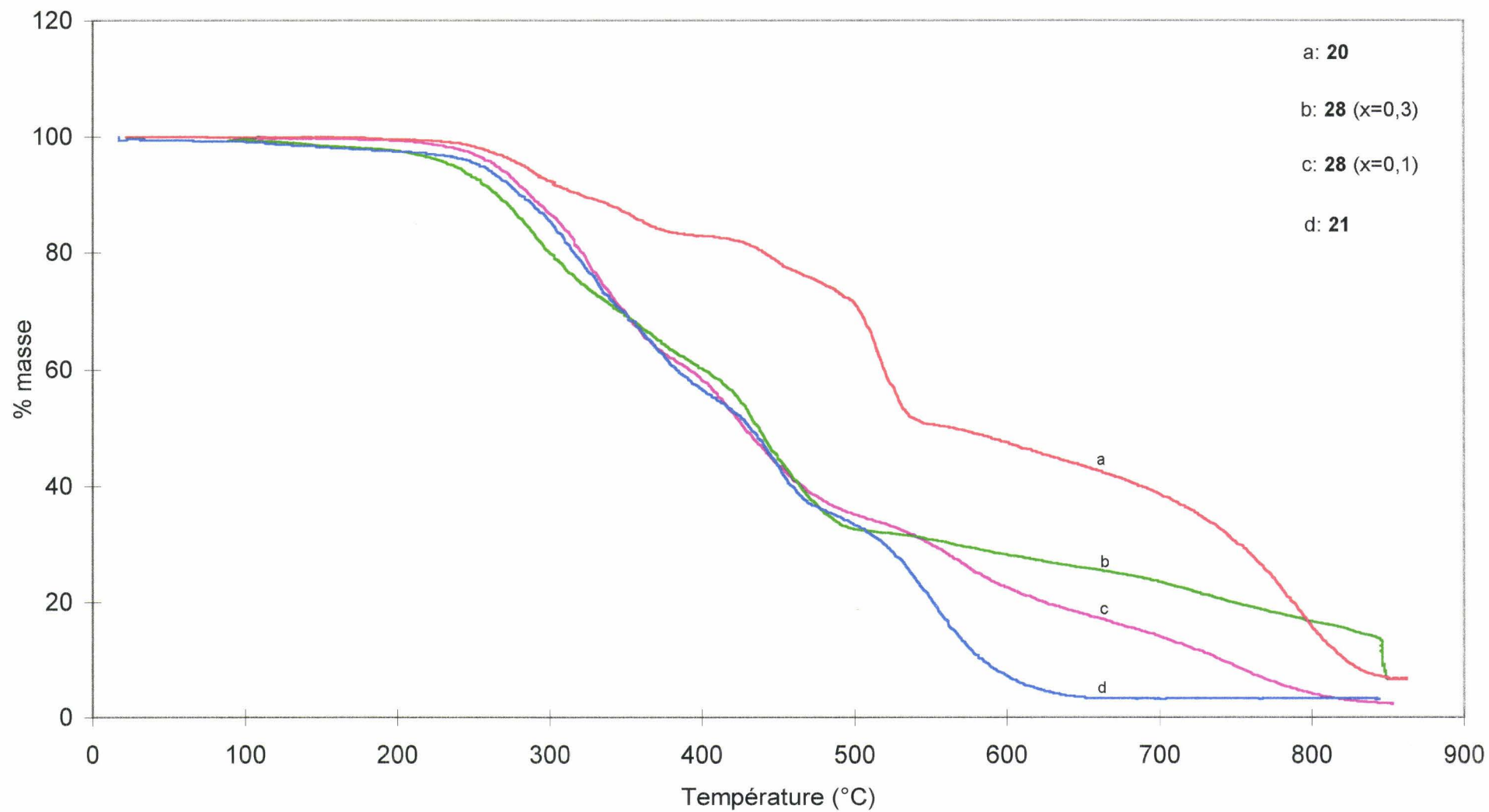
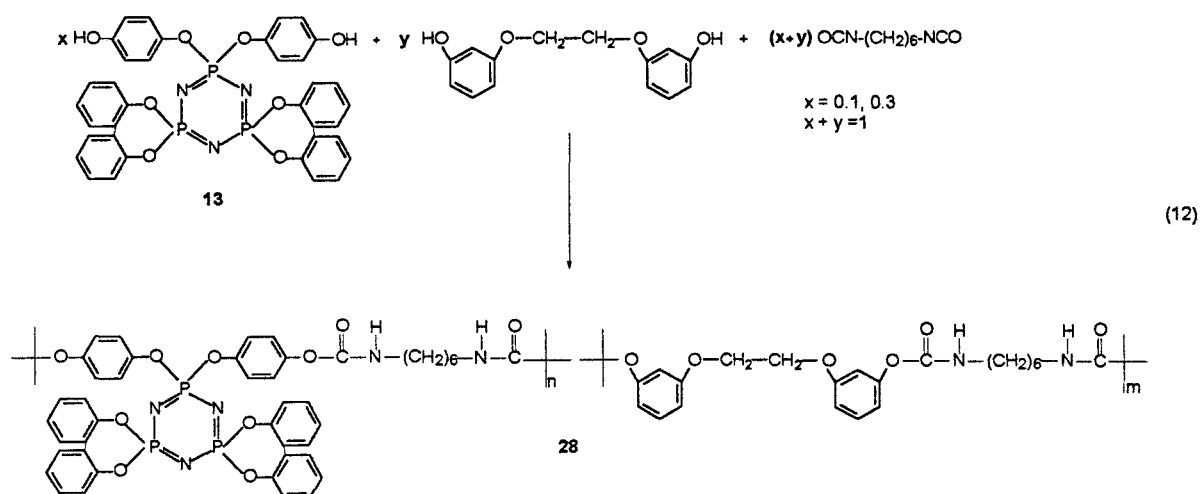


figure III- 19





Les deux copolymères préparés présentent en RMN <sup>1</sup>H un signal vers  $\delta = 9,5$  ppm correspondant aux fonctions NH et les quatre singulets, à  $\delta = 1,3$  ppm,  $\delta = 1,5$  ppm,  $\delta = 3,0$  ppm et  $\delta = 4,2$  ppm, caractéristiques des groupements méthylène dans le HDI, pour les trois premiers, et dans le diol organique.

L'évolution des spectres Infrarouge, en fonction de la teneur initiale en **13** (figure III- 18), montre que les copolymères présentent bien les bandes caractéristiques des fonctions carbonyle et des fonctions NH propres aux polyuréthanes, ainsi que celles propres au cycle inorganique, lesquelles augmentent (notamment la bande correspondant à l'élongation  $\nu$  P-O dans P-O-(C)) quand cette teneur augmente.

### III- 5- 2- 2 Analyse et comparaison des thermogrammes

Les thermogrammes sont présentés figure III-19. Contrairement au cas des copolymères à groupements cyclotriphosphazène pendants, les deux copolymères cyclolinéaires synthétisés présentent un début de dégradation similaire à celui du polyuréthane organique **21**. L'introduction du cycle inorganique au sein de la chaîne (pour les teneurs en **13** choisies), ne modifie donc que peu la vitesse de coupure de la chaîne polyuréthane. La seule différence notable est une augmentation de la masse résiduelle en fin de décomposition.

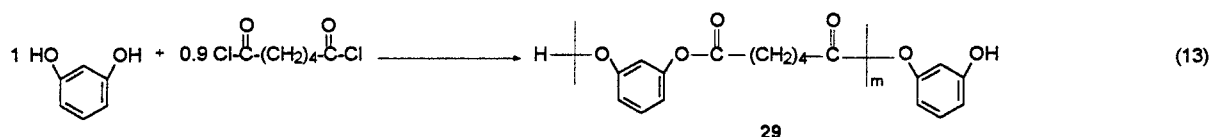
## III- 6 COPOLYMERES A BLOCS POLYESTER-POLYURETHANE

### III- 6- 1 Réactions et caractérisations

Pour synthétiser ces copolymères, nous avons choisi la méthode à deux prépolymères. Pour cela, nous avons préparé séparément les prépolymères, chacun portant des groupes fonctionnels appropriés (antagonistes) à ses extrémités de chaîne, puis provoqué leur polycondensation par réaction des groupements terminaux les uns sur les autres. Dans notre cas, ce polymère à blocs polyuréthane-bloc-polyester a été préparé à partir des deux prépolymères suivants : un polyuréthane de type **17** terminé par des groupements isocyanate et un polyester type **23** terminé par des groupements hydroxyle.

#### III- 6- 1- 1 Prépolymère polyester

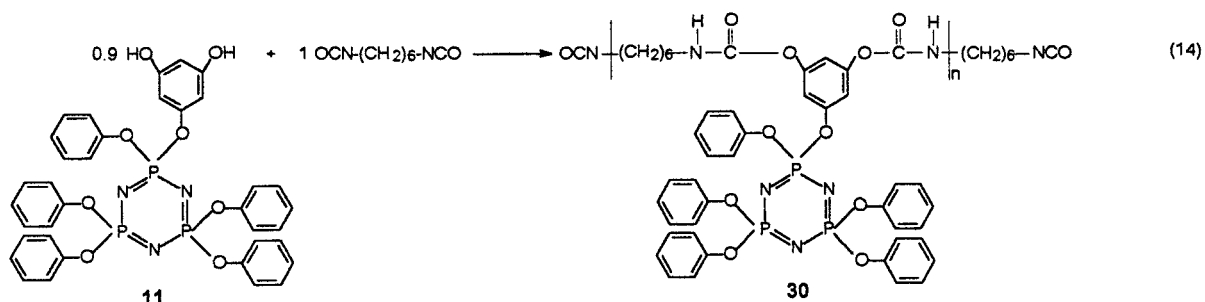
Il est préparé par réaction sur un équivalent de résorcinol de 0,9 équivalent de chlorure de l'acide adipique dans le nitrobenzène à 130 °C. Le prépolymère est ensuite récupéré par précipitation dans le méthanol. (Réaction (13))



La synthèse de **29** est confirmée en Infrarouge par l'apparition de la bande à  $\nu = 1760 \text{ cm}^{-1}$  correspondant aux groupements carbonyle. Les fonctions hydroxyle de bout de chaîne sont également mises en évidence par la large bande à  $\nu = 3446 \text{ cm}^{-1}$  (figure III- 20).

#### III- 6- 1- 2 Prépolymère polyuréthane

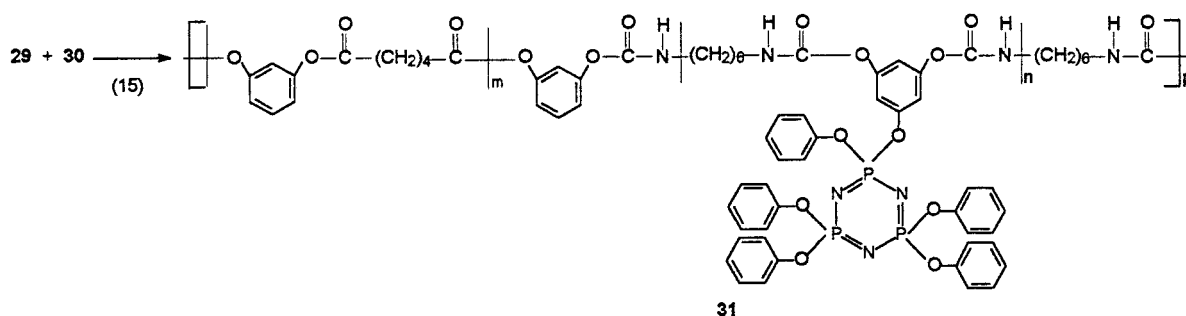
Il est préparé par réaction sur 0,9 équivalent de **11** de un équivalent d'hexaméthylène diisocyanate dans le diméthylformamide à 80°C . Le prépolymère est récupéré par précipitation dans le méthanol. (Réaction 14).



La synthèse de **30** est confirmée par l'apparition en Infrarouge des bandes caractéristiques des vibrations d'élongation des groupements carbonyle et NH respectivement à  $\nu = 1751 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu = 3420$  et  $3346 \text{ cm}^{-1}$ . La présence des groupements terminaux isocyanates est mise en évidence par la bande à  $\nu = 2269 \text{ cm}^{-1}$  (figure III- 20).

### III- 6- 1- 3 Copolymère à blocs

Les deux prépolymères fonctionnalisés, ainsi préparés, sont ensuite polycondensés. La réaction se déroule dans le diméthylformamide à  $80^\circ\text{C}$  (réaction 15).



La synthèse de **31** est mise en évidence :

- en spectrométrie Infrarouge, par la disparition des bandes correspondant aux groupements isocyanate et hydroxyle (figure III-20).

- en RMN  $^{31}\text{P}$ , par la présence du singulet à  $\delta = 8,8 \text{ ppm}$ , caractéristique de l'atome de phosphore dans le cyclotriphosphazène

- enfin, par mesure, en GPC, de la masse moléculaire ; la valeur trouvée :  $M_w = 45000$ ,  $M_w/M_n = 7$ , est nettement supérieure à celle des



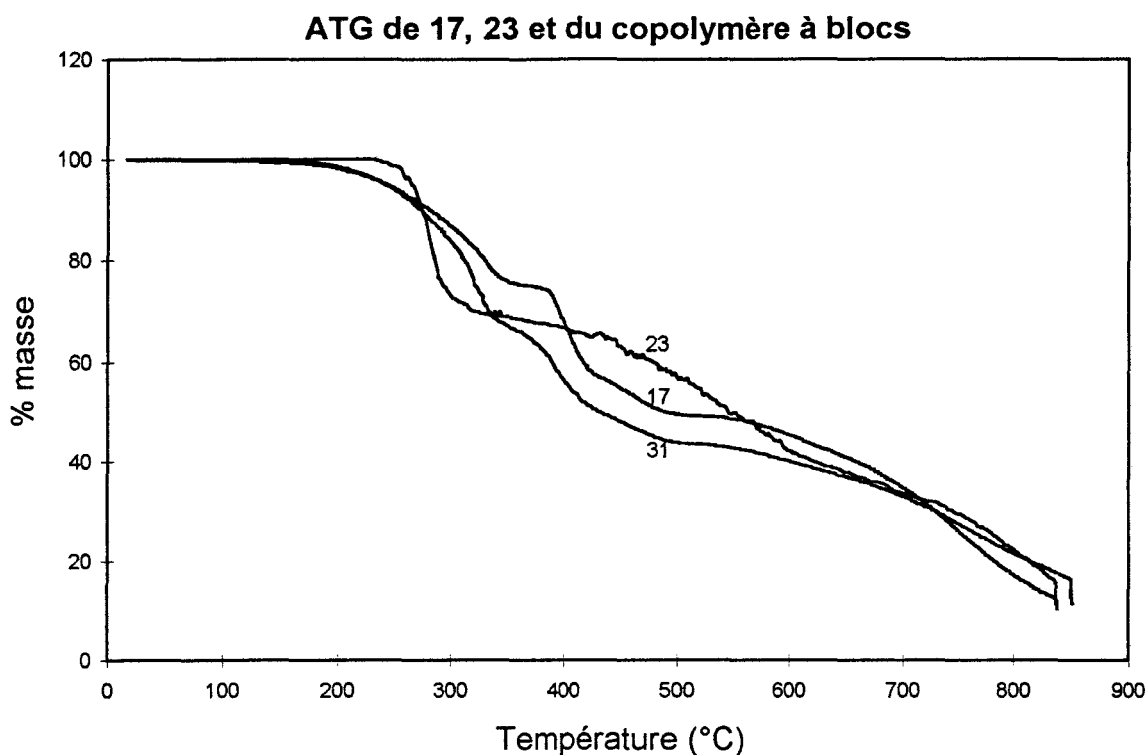


figure III- 21

Le dibloc **31** présente un comportement thermique similaire à celui des deux homopolymères: Son  $T_{10}$  est de  $277^{\circ}\text{C}$  alors que le  $T_{10}$  de **17** et **23** sont respectivement de  $280^{\circ}\text{C}$  et  $270^{\circ}\text{C}$ . A  $500^{\circ}\text{C}$ , le pourcentage de masse restant est de 44% pour le bloc et respectivement de 50% et 57 % pour **17** et **23**.

### III- 7 CONCLUSION

Nous avons montré , dans ce chapitre, qu'il est possible de synthétiser des nouveaux polyuréthanes, polyesters et polyméthacrylates hybrides organiques-inorganiques à partir d'organocyclotriphosphazènes fonctionnalisés.

Les polyuréthanes et les polyesters sont préparés par réaction de polycondensation entre un cyclotriphosphazène contenant deux fonctions hydroxyle et un diisocyanate ou un dichlorure d'acide.

Les polyméthacrylates sont obtenus par polymérisation radicalaire d'un cyclotriphosphazène porteur d'une fonction méthacrylate.

Dans le cas des polyuréthanes, deux types de polymères ont été préparés :

- des polymères, dans lesquels le cycle phosphazène est présent en tant que groupement pendent , il s'agit des polymères **17** et **18**
- des polymères cyclolinéaires, dans lesquels un atome de phosphore du cycle inorganique est introduit dans la chaîne, il s'agit du polymère **20**.

Les polyesters et polyméthacrylates appartiennent à la première catégorie (polymères **22** et **24**).

La stabilité thermique étant une des caractéristiques des organocyclotriphosphazènes, nous avons choisi ce critère, afin de juger de l'intérêt que peut présenter leur introduction, dans un polymère organique conventionnel.

Pour cela, nous avons préparé, dans chaque cas, des polymères organiques (polymères **19**, **21**, **23** et **26**), ne se différenciant des précédents que par l'absence du cycle, puis comparé leur courbe de décomposition thermique sous air.

Cela nous a permis de montrer :

- que la présence du cyclotriphosphazène permet d'améliorer la stabilité thermique des polyuréthanes ; celle d'un polymère cyclolinéaire étant légèrement supérieure à celle d'un polymère à groupements cyclotriphosphazène pendants,

- que cette amélioration est plus importante dans le cas des polyméthacrylates à cycles pendants

Dans tous les cas, la présence de résidus importants à des températures correspondant à une dégradation totale des analogues organiques, laisse présager, pour ces polymères, de bonnes propriétés de retardateur de flammes,

- enfin, que la présence de ces cycles n'améliore que très peu la stabilité thermique des polyesters.

Des polyuréthanes copolymères aléatoires, cyclolinéaires ou à groupements cyclotriphosphazène pendants ont également été synthétisés. La comparaison des

courbes ATG montre que, même si l'homopolymère cyclolinéaire est plus stable, les copolymères correspondants, à faible teneur en séquences inorganiques, présentent des vitesses de début de décomposition analogues à celle d'un polyuréthane organique de structure comparable.

Par contre, dans le cas des copolymères à groupements pendants, la stabilité thermique croît sur tout le domaine de température étudié, avec le pourcentage de cycle inorganique introduit.

Nous avons enfin montré, que s'il est possible de préparer des copolymères à deux blocs polyester-polyuréthane (polymère **31**), à partir de deux prépolymères fonctionnalisés, la stabilité thermique du dibloc ainsi formé est peu différente de celle des homopolymères polyesters et polyuréthanes correspondants.

..

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) Odian G.; *La Polymérisation, Principe et Application*; Polytechnica, 1994
- (2) Kajiwara M., Saito H.; *J. Macromol. Sci. Chem.*, A16(4), 873, 1981
- (3) Allcock H.R., Kwon S.; *Macromolecules*, **21**, 1980, 1988
- (4) Delprato C., De Jaeger R., Houalla D., Potin Ph.; *Macromolecules*, **28**, 2500, 1995
- (5) Duncan A.B.F., Gordy W., Jones N.R., Matsen F.A., Sandorly C., West W.; *Chemical Applications of Spectroscopy; Technique of Organic Chemistry Volume IX*; Interscience Publishers LTD, London, 1956
- (6) Thomas L.C.; *Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds*, (Heyden, London, New York and Rheine, 1974)
- (7) Allen C.W., Ramachadran K., Brown D.E. ; *Inorganic Synthesis* (H.R. Allcock, Ed.), **25**, 74, 1989
- (8) Allcock H.R., *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, (Academic Press, New York and London, 1972)
- (9) Lee J.B., Kato T., Ujiie S., Imura K., Uryu T.; *Macromolecules*, **28**, 2165, 1995
- (10) Sorenson W.R., Campbell T.W.; *Preparative Methods of Polymer Chemistry*; Interscience Publishers, Second Edition, 1968
- (11) Inoue K., Kaneyuki S., Tanigaki T.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*; **30**, 145, 1992

..



## **CHAPITRE IV**

**GREFFAGE DE POLYURETHANES ET DE  
POLY METHACRYLATES A GROUPEMENTS  
CYCLOTRI PHOSPHAZENE PENDANTS A LA SURFACE DE  
FILMS DE POLYETHYLENE ET DE POLY(VINYLAALCOOL)**

## IV- 1 INTRODUCTION

Nous avons vu précédemment (chapitre I), qu'il était facile en jouant sur la nature des substituants portés par les atomes de phosphore dans le cyclotriphosphazène, de modifier ses propriétés, et par contrecoup celle des polymères au sein desquels il est introduit.

Il était intéressant d'essayer de tirer parti de cette possibilité en les utilisant pour modifier superficiellement des polymères conventionnels de grande diffusion, et ainsi remédier à certaines de leurs faiblesses.

En effet, même si dans la plupart des cas, le choix d'un polymère pour une application donnée est déterminé par ses propriétés de masse (propriétés mécaniques, stabilité thermique et résistance à la flamme, solubilité...), il n'en est pas moins vrai que ses propriétés de surface peuvent s'avérer extrêmement importantes. C'est le cas, par exemple, lorsque l'on souhaite modifier la mouillabilité, les propriétés d'adhésivité, d'impression ou de teinture, la friction ou encore la biocompatibilité.

Ces deux types de propriétés (massiques et superficielles) étant assez rarement réunies, il est donc important de pouvoir améliorer les unes sans altérer les autres.

Deux voies sont possibles pour réaliser une association polymère-substrat:

- un greffage par voie radicalaire qui suppose que le polymère et le substrat soient porteurs de fonctions susceptibles, en présence d'initiateur, de fournir des radicaux libres.

- un greffage par voie purement chimique, qui suppose que les deux composants soient fonctionnalisés par des groupements susceptibles de réagir entre eux.

La première voie a été choisie, et nous avons tenté de greffer un polyuréthane et un polyméthacrylate tous deux modifiés par le cyclotriphosphazène, en surface de films de polyéthylène (PE) et de poly(vinylalcool) (PVA) respectivement.

L'association Polyuréthane-PE a été choisie en raison des bonnes propriétés des polyuréthanes en ce qui concerne, par exemple, la résistance chimique (hydrocarbures, huiles), la résistance à l'abrasion et à la déchirure, l'adhésivité....

L'association Polyacrylique/PVA pour la possibilité qu'elle offre de rendre hydrophobe un polymère qui, en atmosphère humide, a tendance à perdre ses excellentes propriétés « barrières » aux gaz, en raison du caractère hydrophile qu'il présente<sup>(1)</sup>.

Pour rendre ce greffage possible, il a donc fallu introduire dans les polymères des groupements contenant des fonctions susceptibles de donner des radicaux libres. Par analogie aux études déjà réalisées au laboratoire concernant le greffage de polyorganophosphazènes à la surface des mêmes substrats, nous avons choisi les fonctions allyliques d'une part et les fonctions éthyle d'autre part<sup>(2,3)</sup>.

Ces fonctions doivent être introduites lors de la synthèse du précurseur de polymérisation.

Pour le greffage polyuréthane/polyéthylène, nous avons synthétisé un cyclotriphosphazène de type **14** contenant des fonctions allyliques et pour le greffage polyméthacrylate/PVA, un cyclotriphosphazène de type **16** contenant des fonctions éthyle.

Pour mettre en évidence la réaction de greffage, nous avons utilisé la spectrométrie Infrarouge de surface (ATR), la spectroscopie des photoélectrons induits par rayon X (XPS), et la détermination des angles de contact. Le rôle des fonctions allyliques et éthyle a été évalué en comparant nos résultats à ceux obtenus en réalisant les mêmes réactions à partir des polymères non modifiés **17** et **24**.

Pour simplifier la lecture de ce chapitre, nous utiliserons les abréviations suivantes :

- PU(CPZ) : polyuréthane à groupements cyclotriphosphazène pendants

- PmA(CPZ) : polyméthacrylate à groupements cyclotriphosphazène pendants

- PE: polyéthylène

- PVA: poly(vinylalcohol)

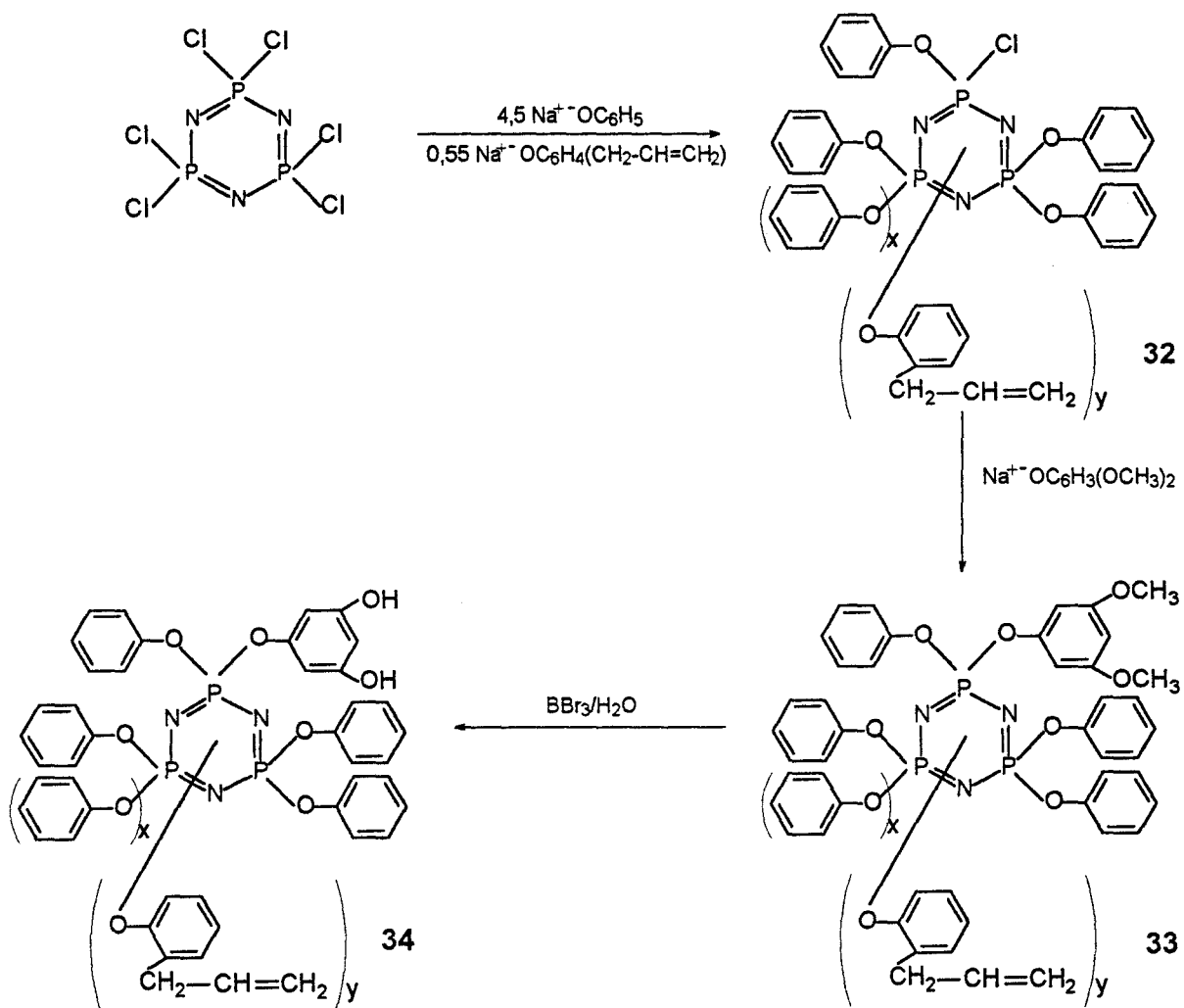
## **IV- 2 GREFFAGE D'UN POLYURÉTHANE MODIFIÉ CYCLOTRIPHOSPHAZÈNE (PU(CPZ)) A LA SURFACE D'UN FILM DE POLYETHYLENE**

### **IV- 2- 1 Synthèse d'un PU(CPZ) porteur de fonctions allyliques**

#### **IV- 2- 1- 1 Synthèse et caractérisation du précurseur**

La fonction allylique nécessaire au greffage est introduite lors de la synthèse du dérivé chloré **32** par réaction sur un équivalent  $N_3P_3Cl_6$  de 4,5 équivalents de phénol et 0,55 équivalent de o-allylphénol en présence de NaH dans le THF à 0°C (schéma IV-1).

Le passage de **32** au dérivé hydroxylé **34** se fait comme précédemment pour **11**, c'est à dire substitution du chlore résiduel par réaction de **32** sur un équivalent 3,5-diméthoxyphénol en présence de NaH dans le THF au reflux, puis déprotection des fonctions hydroxyle par réaction sur **33** de  $BBr_3$  suivie d'une hydrolyse.



Ces étapes réactionnelles ont été suivies en RMN  $^{31}\text{P}$ .

Les dérivés de type **32** sont caractérisés par un ensemble de doublets et de triplets (principalement deux) centrés respectivement sur  $\delta = 7,02$  ppm et  $6,87$  ppm (d) et  $\delta = 22,34$  ppm et  $\delta = 22,21$  ppm (t). Il leur correspond une constante de couplage unique  $J = 82$  Hz.

Cette multiplicité des signaux est liée à la présence des groupements allyliques, qui induit la formation d'isomères.

Elle se retrouve également au niveau du signal à  $\delta = 8,9$  ppm représentatif du phosphore dans le dérivé hexasubstitué.

Un calcul du nombre d'atomes de phosphore correspondant aux différents signaux montre qu'il s'est formé 80% de dérivés monochlorés de type **32**.

Spectres de masse de 32 (a) et 33 (b)

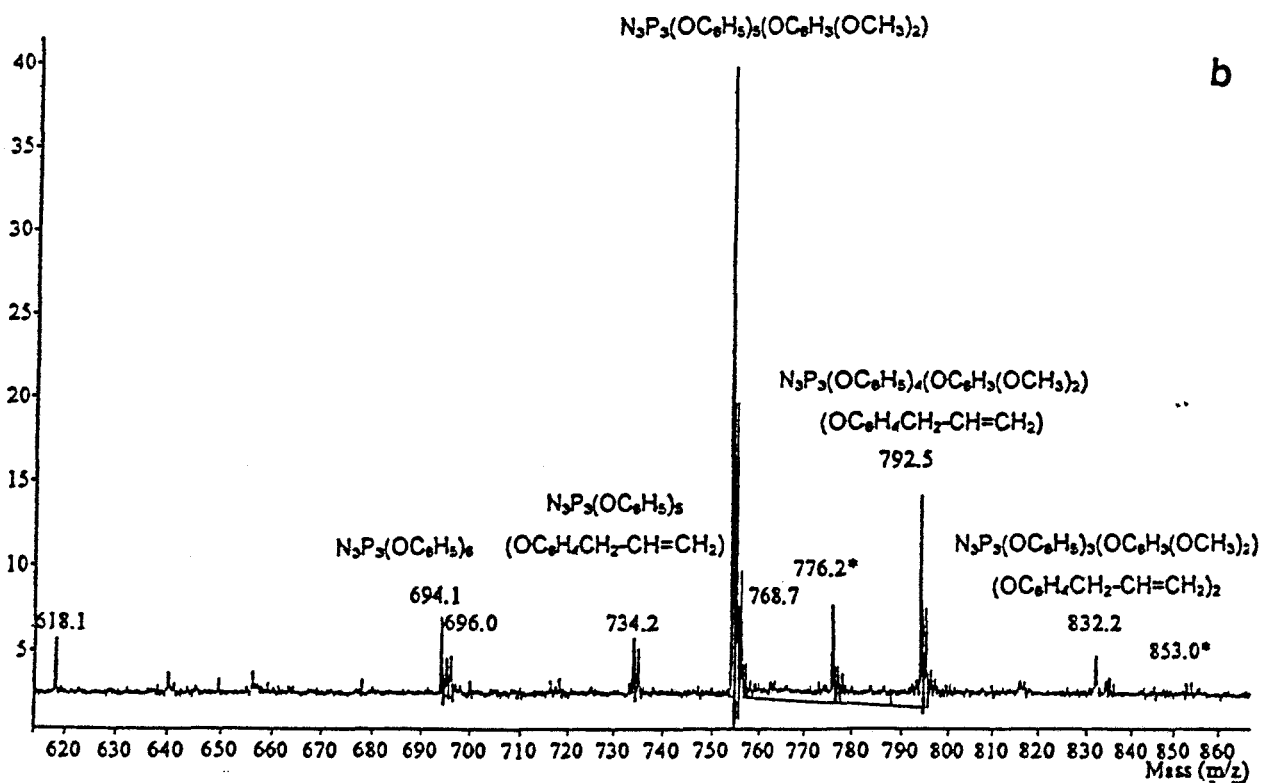
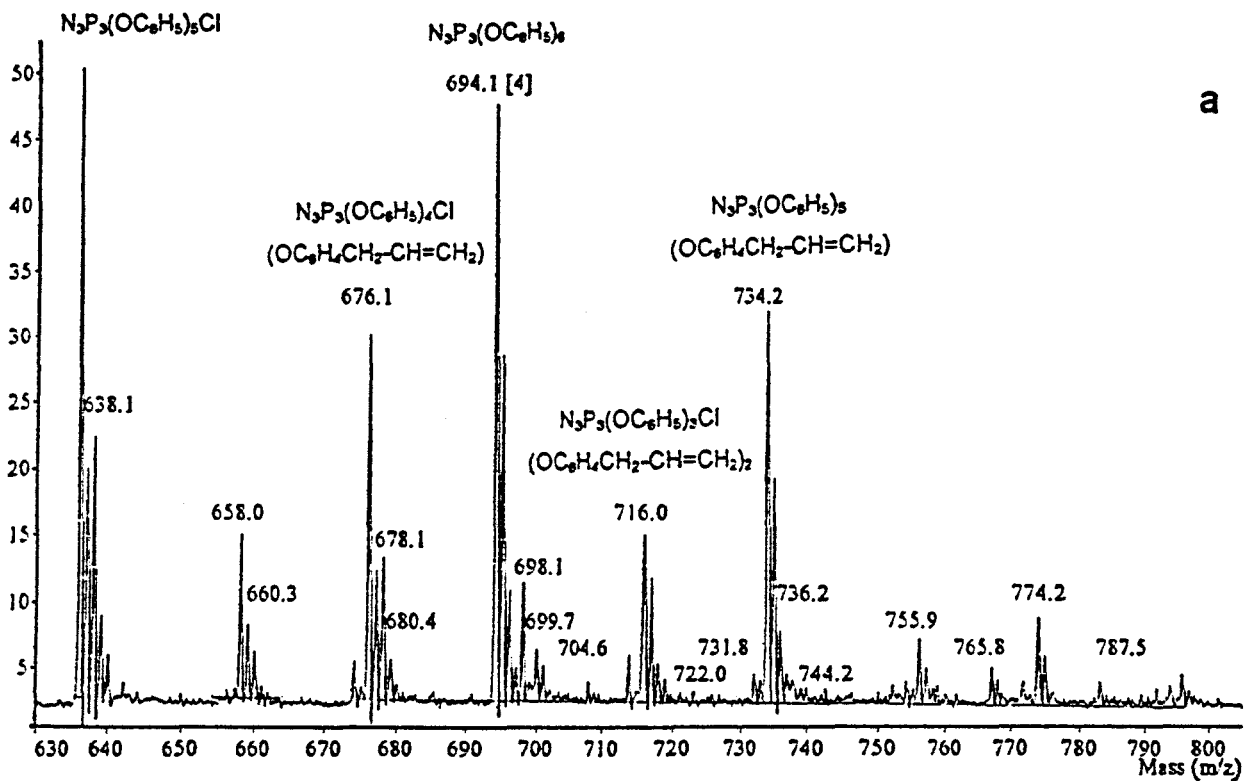
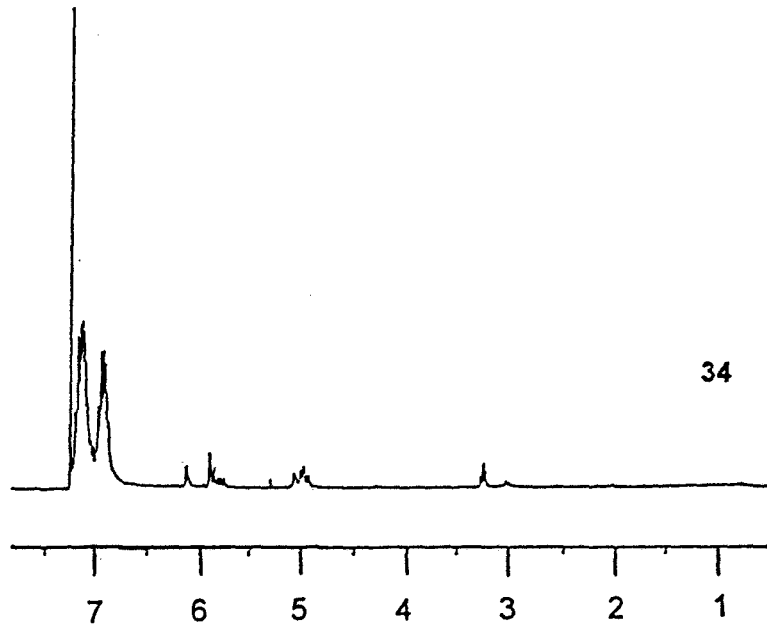
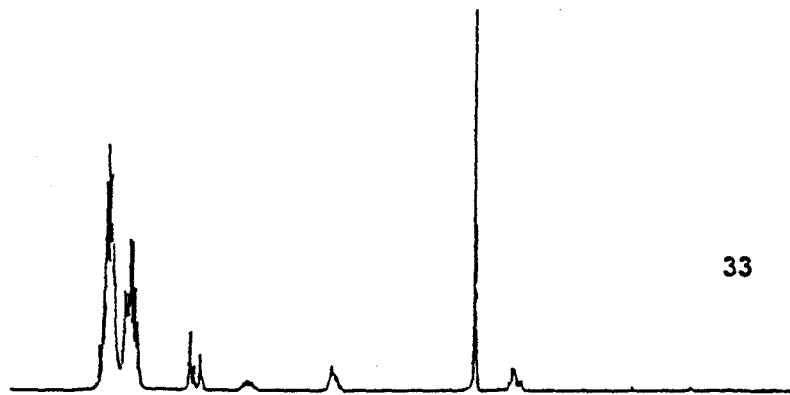
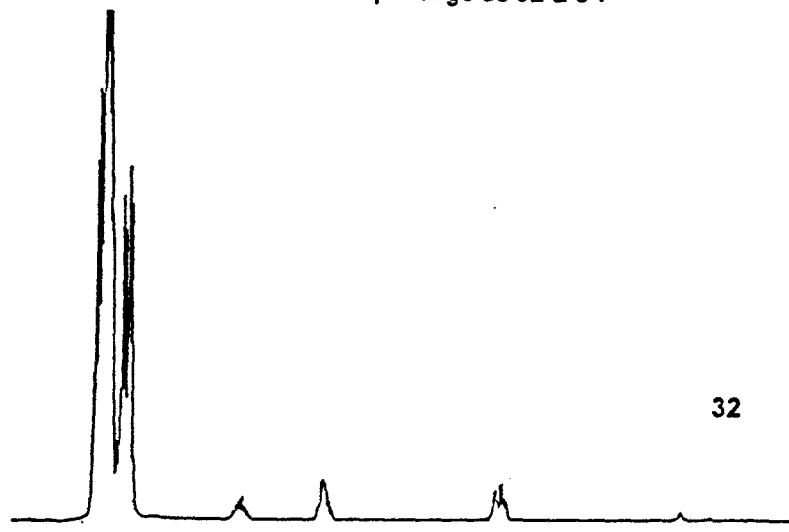


figure IV-1



ppm

figure IV-2

La spectrométrie de masse précise cette interprétation en permettant la mise en évidence des composés suivants (figure IV-1a):

- $N_3P_3(OC_6H_5)_5Cl$  : 636  $[MH]^+$
- $N_3P_3(OC_6H_5)_4(OC_6H_4CH_2-CH=CH_2)Cl$  : 676  $[MH]^+$
- $N_3P_3(OC_6H_5)_6$  : 694  $[MH]^+$
- $N_3P_3(OC_6H_5)_3(OC_6H_4CH_2-CH=CH_2)_2Cl$  : 716  $[MH]^+$
- $N_3P_3(OC_6H_5)_5(OC_6H_4CH_2-CH=CH_2)$  : 734  $[MH]^+$

Le spectre RMN  $^1H$  (figure IV-2) présente les signaux correspondant aux groupements phénoxy (6,8 ppm <  $\delta$  < 7,4 ppm) et aux groupements o-allylphénoxy- à  $\delta = 3,3$  ppm ( $-CH_2-$ ),  $\delta = 5$  ppm ( $=CH_2$ ) et  $\delta = 5,9$  ppm ( $-CH=$ )<sup>(4)</sup>.

La synthèse de **33** est mise en évidence en RMN  $^{31}P$  par l'apparition d'un multiplet centré à  $\delta = 8,74$  ppm, indiquant une complète substitution du chlore résiduel par le groupement diméthoxyphénoxy. De plus, le spectre RMN  $^1H$  présente un singulet à  $\delta = 3,63$  ppm caractéristique des protons dans les groupements méthoxy.

Le spectre de masse de **33** met en évidence la présence des composés suivants (figure IV-1b) :

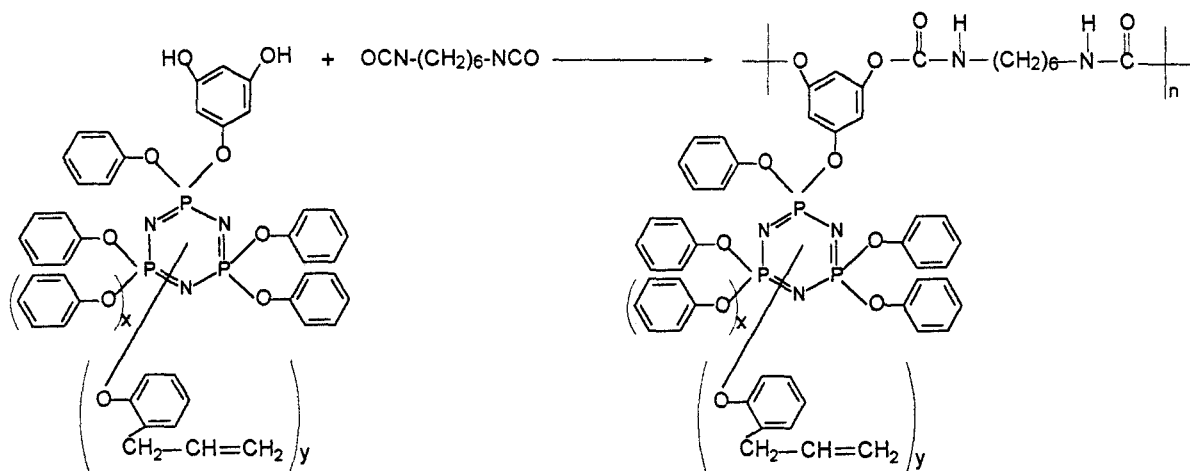
- $N_3P_3(OC_6H_5)_6$  : 694  $[MH]^+$
- $N_3P_3(OC_6H_5)_5(OC_6H_4CH_2-CH=CH_2)$  : 734  $[MH]^+$
- $N_3P_3(OC_6H_5)_5(OC_6H_3(OCH_3)_2)$  : 754  $[MH]^+$
- $N_3P_3(OC_6H_5)_4(OC_6H_4CH_2-CH=CH_2)(OC_6H_3(OCH_3)_2)$  : 792  $[MH]^+$
- $N_3P_3(OC_6H_5)_3(OC_6H_4CH_2-CH=CH_2)_2(OC_6H_3(OCH_3)_2)$  : 832  $[MH]^+$  ..

La déprotection complète des groupements hydroxyle est mise en évidence dans le spectre RMN  $^1H$  de **34** par la disparition du signal à  $\delta = 3,63$  ppm et en spectrométrie Infrarouge par la présence d'une large bande à  $\nu = 3272$   $cm^{-1}$  représentative de la vibration d'élongation OH (figure IV-3).



## 2-1-2 Synthèse et caractérisation du polymère

Le polymère est synthétisé par réaction sur un équivalent de **34**, de un équivalent d'hexaméthylène diisocyanate dans le benzène en présence de 4-diméthylaminopyridine à 70°C selon la réaction (1). (La proportion de **34** dans le produit issu des réactions du schéma IV-1 est déterminée à partir du spectre RMN  $^{31}\text{P}$  du dérivé **32**)



Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de **35** présente un singulet à  $\delta = 9,46$  ppm indiquant la préservation du cycle inorganique.

La synthèse de **35** est mise en évidence en RMN  $^1\text{H}$  par l'apparition du signal à  $\delta = 9,97$  ppm caractéristique des groupements NH dans la fonction uréthane. Les signaux présents, correspondant aux fonctions allyliques, montrent que ces dernières sont bien préservées. Le spectre présente enfin les signaux caractéristiques des fonctions méthylène dans -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NH-centrés sur  $\delta = 3,03$  ppm et  $\delta = 1,33$  ppm.

En spectrométrie IR, les fonctions hydroxyle présentes dans **34** disparaissent au profit des signaux correspondant aux fonctions NH uréthane à  $\nu = 3338$  cm<sup>-1</sup> et aux groupements carbonyle à  $\nu = 1738$  cm<sup>-1</sup> (figure IV-3).

Spectres IR de 34 et 35

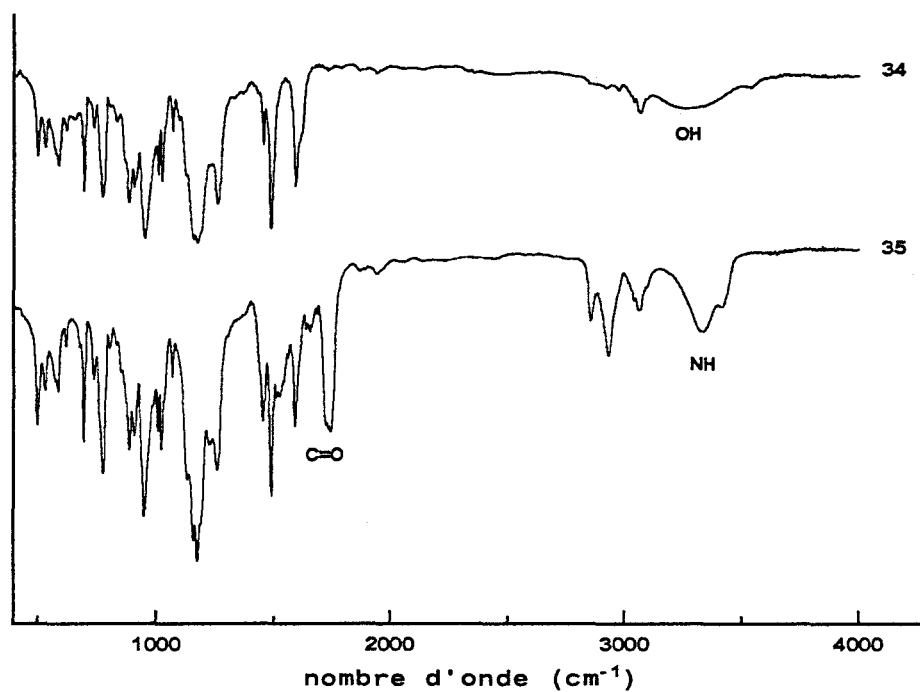


figure IV-3

La masse moléculaire a été déterminée par GPC :  $M_w = 22000$ ,  $M_w/M_n = 2$ .

Le polymère **35** présente une stabilité thermique similaire à celle du polymère **17** avec un  $T_{10} = 300$  °C et une masse résiduelle à 500 °C de 50% (figure IV- 4). Sa température de transition vitreuse déterminée par DSC est  $T_g = 51$ °C.

..

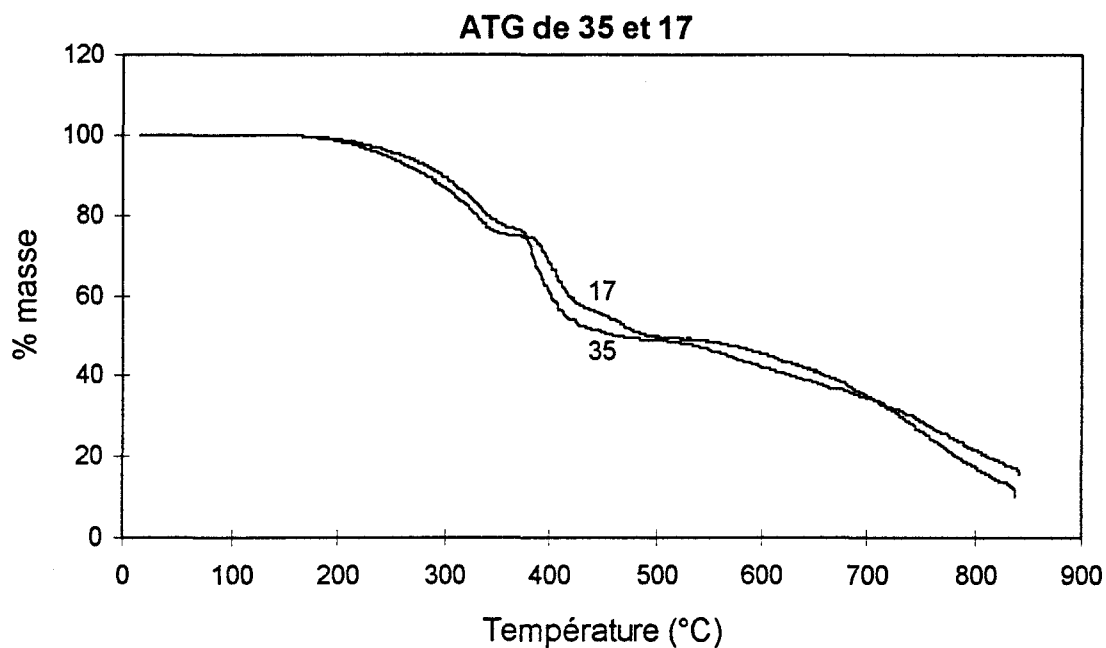
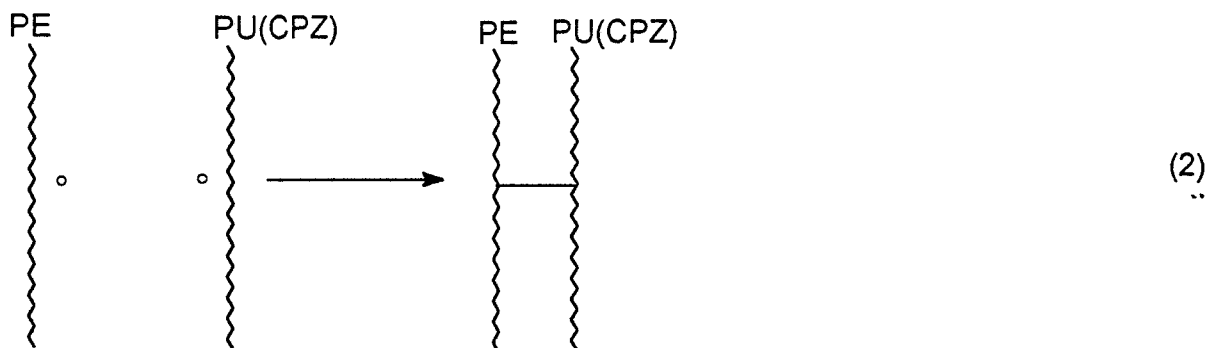


figure IV-4

## IV- 2- 2 Réaction de greffage polyuréthane (CPZ)-Polyéthylène

### IV- 2- 2- 1 Mécanisme

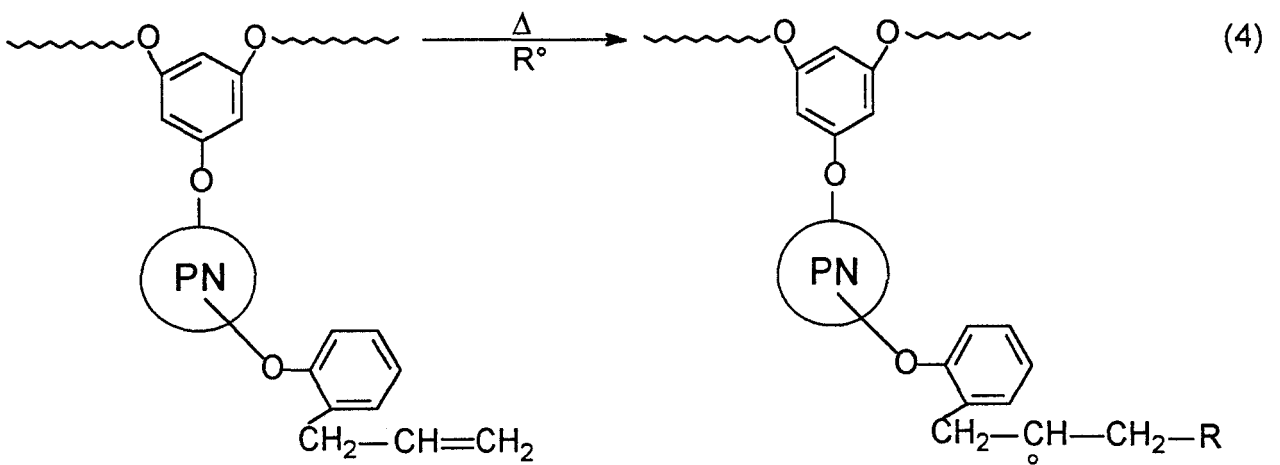
Le principe retenu pour ce greffage repose sur la réaction possible entre macroradicaux de type polyéthylène (PE) et PU(CPZ) (selon la réaction (2)).



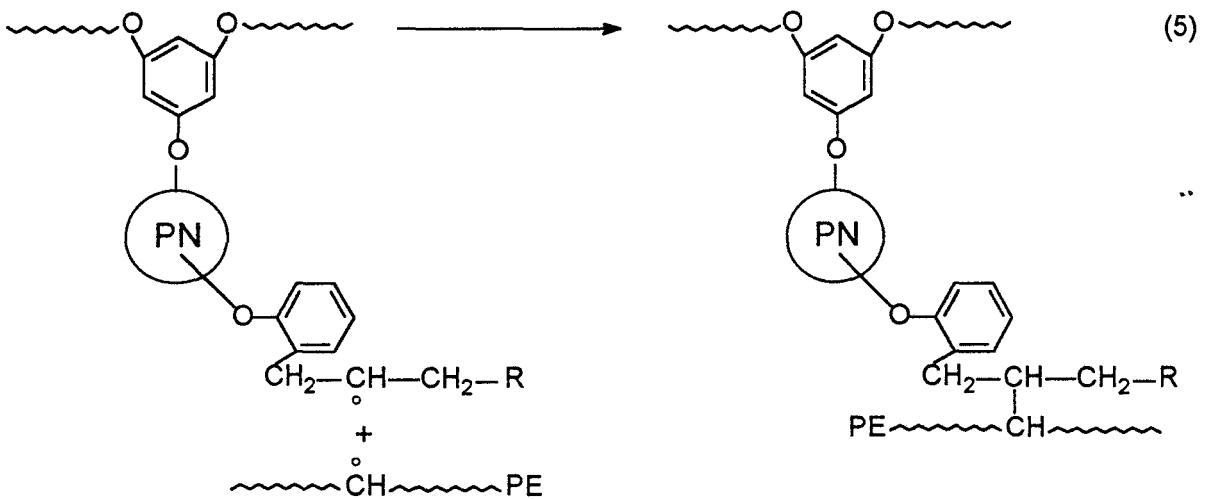
Pour obtenir ces macroradicaux, nous avons choisi de soumettre des films de polyéthylène à l'action d'un mélange peroxyde de dibenzoyle-polymère **35**.

Le schéma réactionnel supposé repose sur trois réactions:

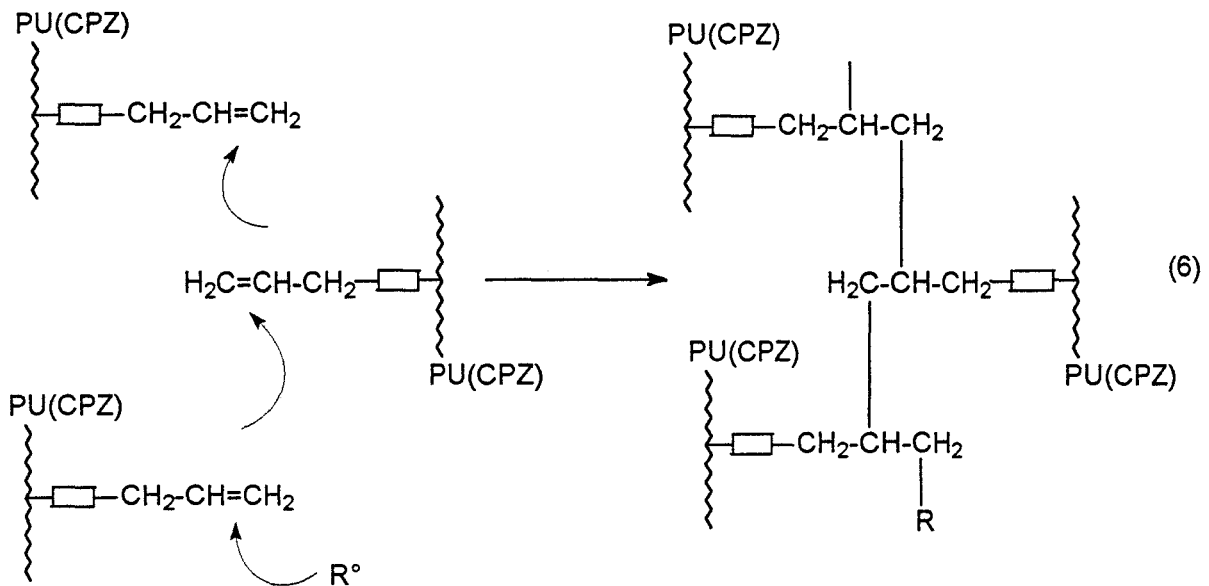
- la formation des macroradicaux PE° et PU(CPZ)° selon (3) et (4)<sup>(5)</sup>



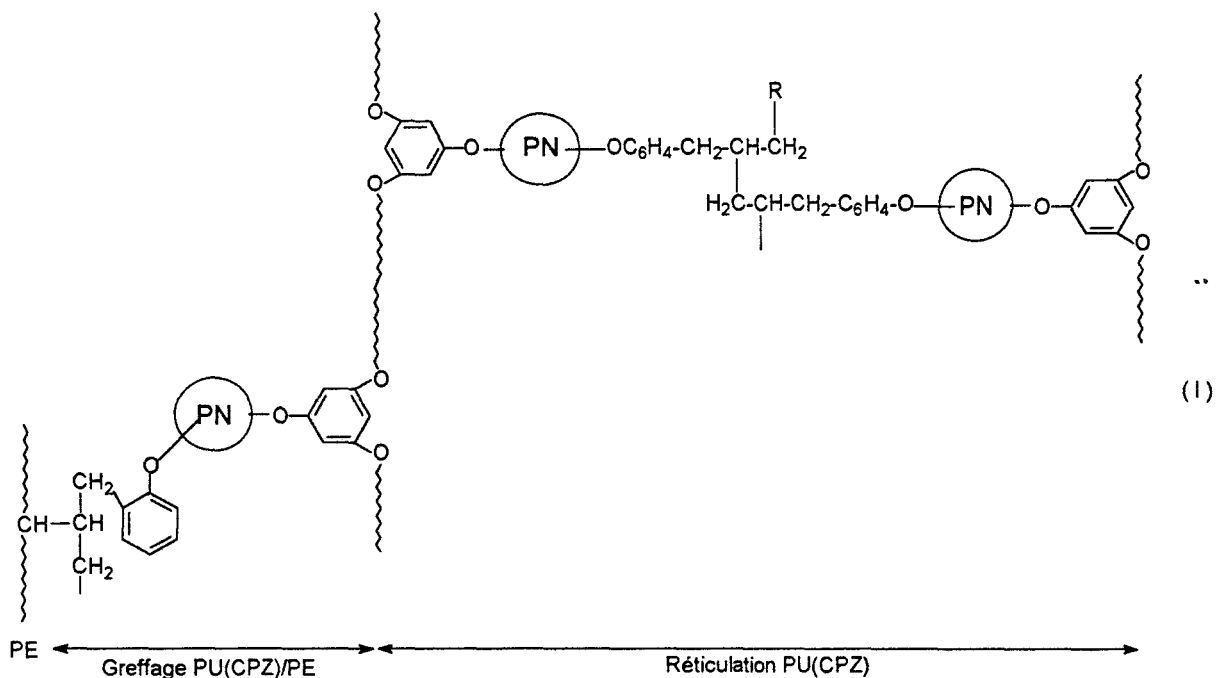
- la réaction de greffage PE°-PU(CPZ)° selon (5)



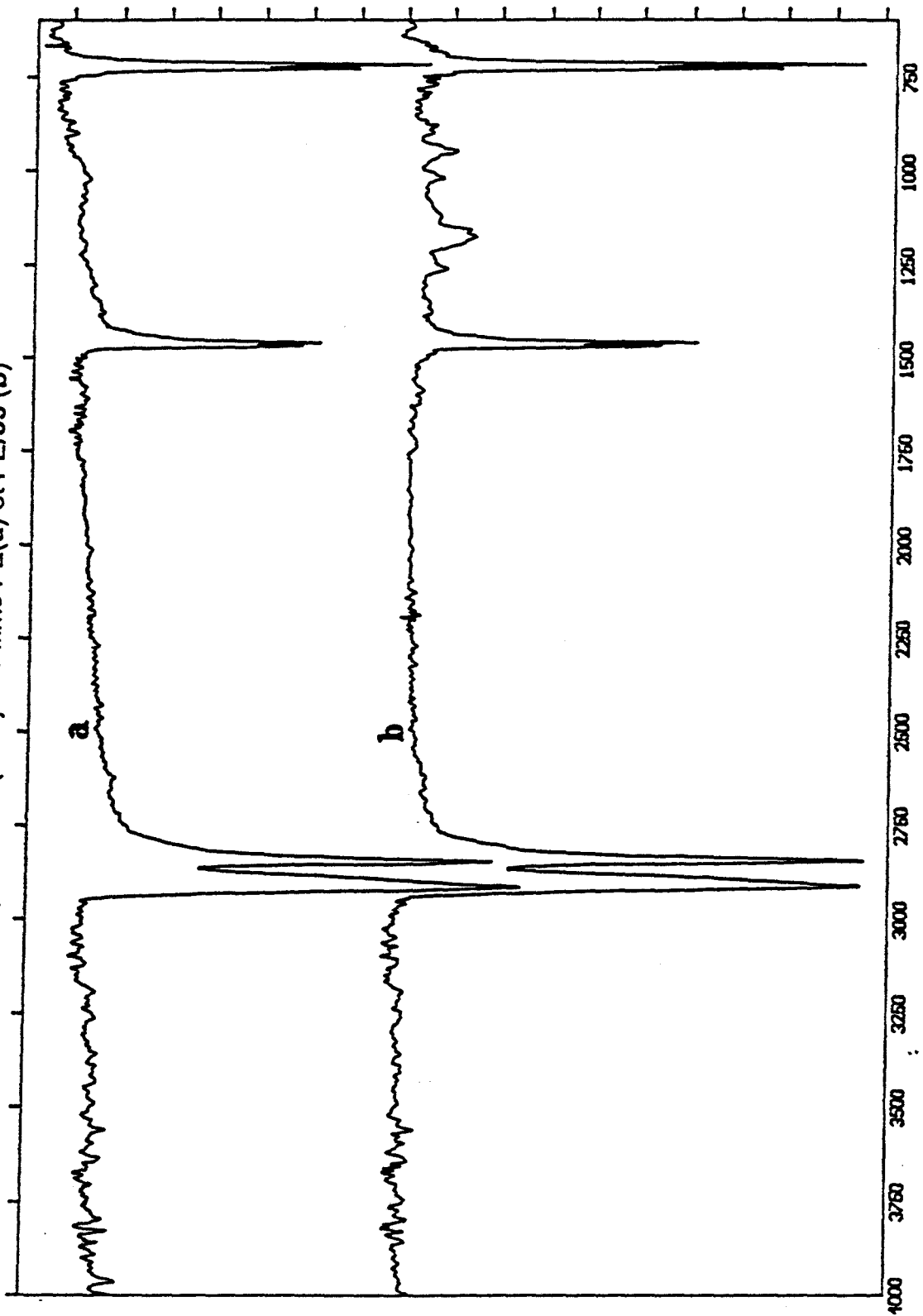
Cette dernière réaction, qui permet la formation d'une liaison covalente entre le PE et le PU(CPZ), ne peut être dissociée de celle qui fait intervenir deux macroradicaux PU(CPZ)<sup>°</sup> et qui provoque donc la réticulation du PU(CPZ) à la surface du polyéthylène selon (6).



Ces deux dernières réactions nous conduisent donc à supposer une structure de type (I) pour l'interface existant entre la couche de PU(CPZ) et le PE.



Spectres IR(ATR) des films PE(a) et PE/35 (b)



nombre d'onde (cm<sup>-1</sup>)

figure IV-5

#### IV- 2- 2- 2 Mode opératoire

Après un séchage à 110 °C pendant deux heures, les films de polyéthylène sont imprégnés à température ambiante pendant 3 heures dans une solution à 30 g/l de **35** dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) contenant du peroxyde de dibenzoyle à 3% en masse par rapport à **35**.

Après imprégnation, ils sont introduits dans une étuve maintenue à 110 °C pendant 7 heures, puis lavés dans le DMSO pendant 20 heures pour éliminer l'excès d'initiateur et le PU(CPZ) non greffé. Ils sont finalement séchés à 110 °C pendant 2 heures.

Un film de PE a été traité de manière identique avec une solution à 30 g/l du polyuréthane **17** qui se différencie de **35** par l'absence de la fonction allylique.

Les films ainsi traités ont été analysés par spectrométrie IR(ATR), mesures d'angles de contact et analyse XPS.

#### IV- 2- 2- 3 Spectroscopie Infrarouge

Nous avons représenté dans la figure IV-5 les spectres en IR (ATR) d'un polyéthylène de référence (a) et d'un polyéthylène traité par une solution du polyuréthane **35** (b).

Sur le spectre b, on constate la présence de bandes de faibles intensités à  $\nu = 1260 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1180 \text{ cm}^{-1}$  et  $950 \text{ cm}^{-1}$ , fréquences caractéristiques des bandes les plus intenses du polymères **35** et auxquelles correspondent les vibrations d'élongation P=N, (P)-O-C et P-O-(C).

Si la présence de ces bandes semble prouver la réalité du greffage, leur faible intensité montre cependant que l'épaisseur de la couche superficielle de PU(CPZ) doit être très faible, ce qui nous a conduit à utiliser des techniques de caractérisation plus sensibles : la mesure des angles de contact et l'analyse XPS.

Spectre photoélectronique global du film de PE

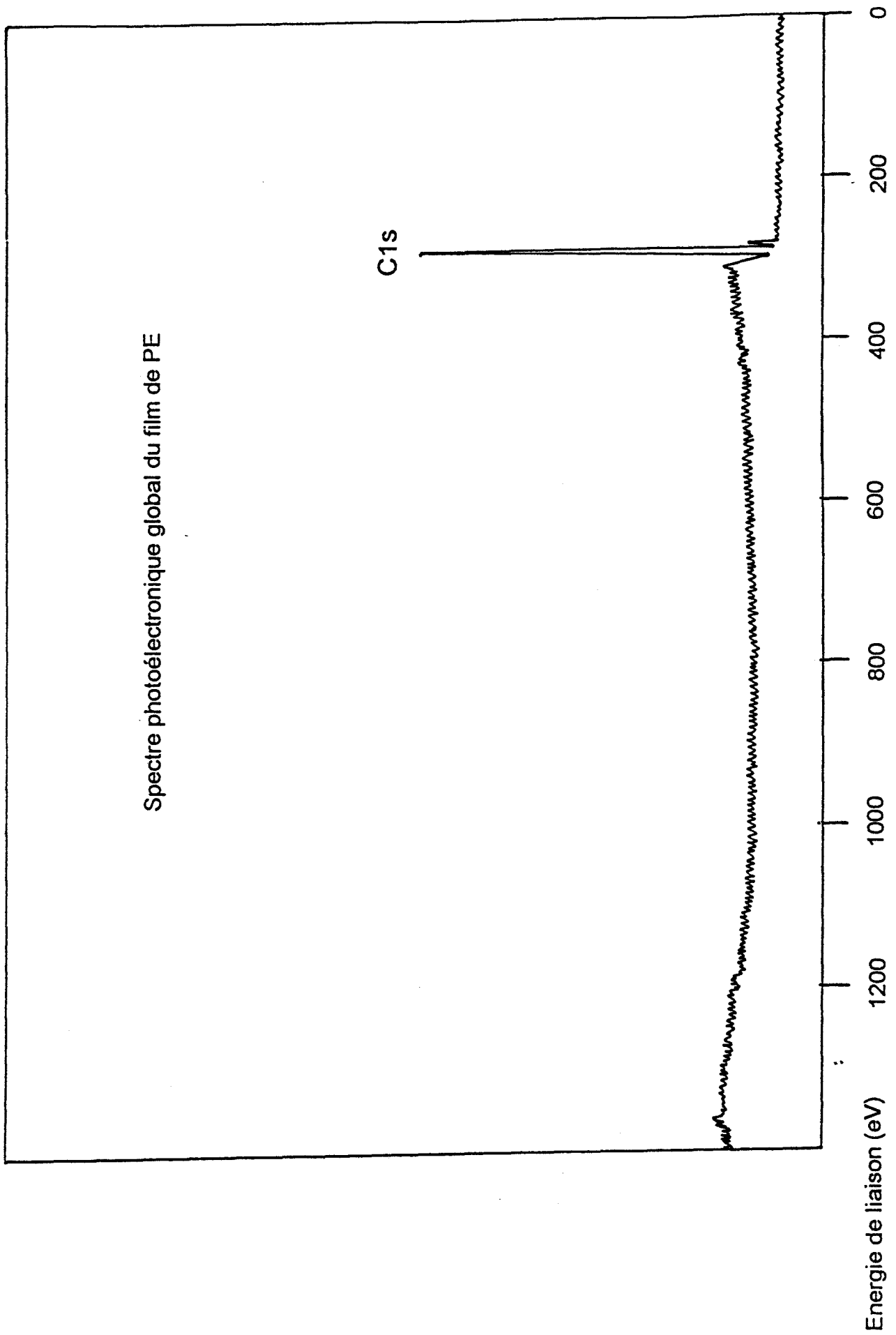


figure IV-6



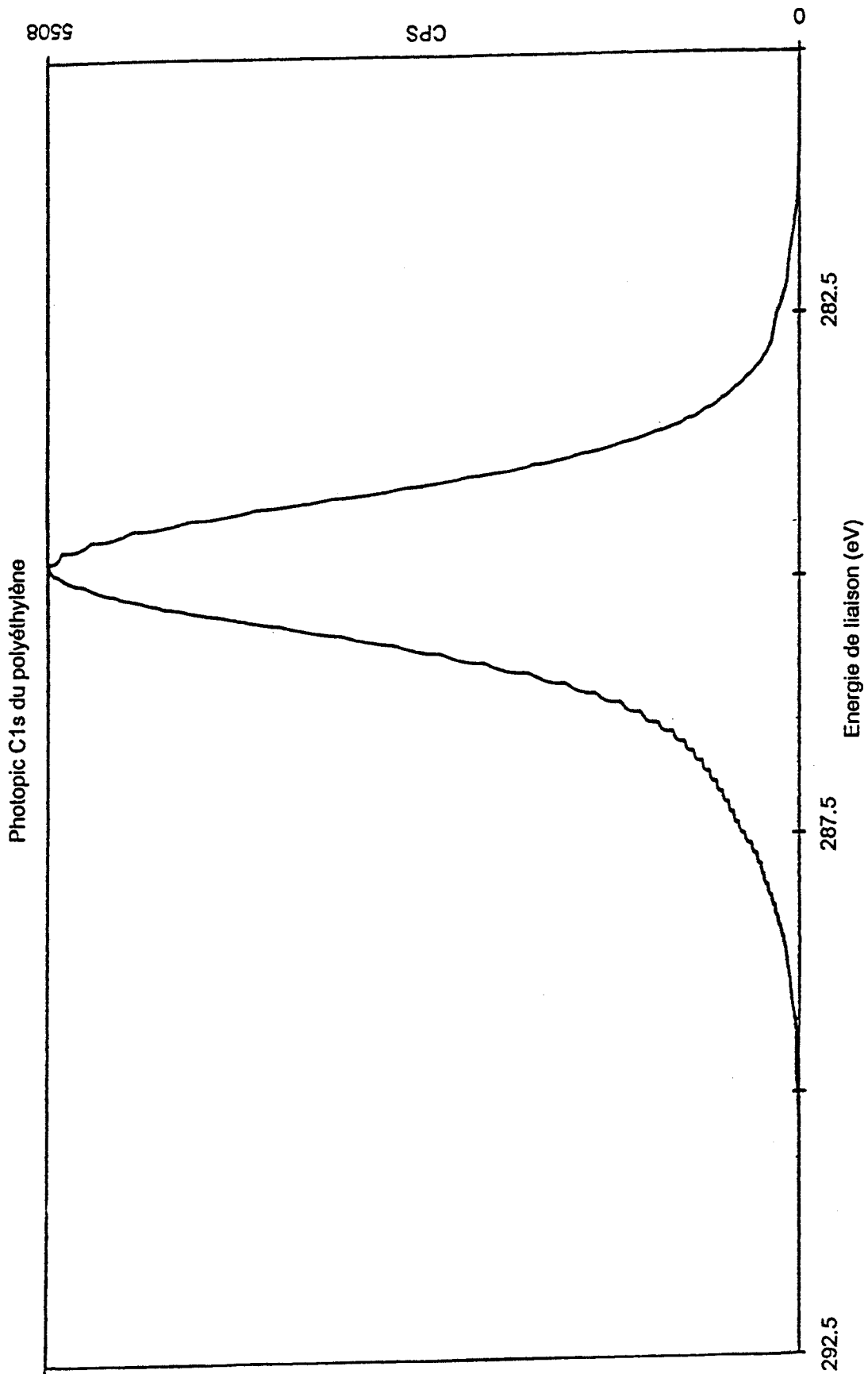


figure IV-7

#### IV- 2- 2- 4 Angles de contact

Dix mesures, en des endroits différents des films, ont été systématiquement réalisées. La valeur moyenne des angles trouvés est de 97° pour le polyéthylène et 102° pour le film traité par **35** (écart type  $\pm 4^\circ$ ). Le polyéthylène étant déjà hydrophobe par nature, cette valeur d'angle n'apparaît pas très significative. Elle permet cependant, par sa reproductibilité, de montrer que si greffage il y a, ce dernier est uniforme sur la surface du film de polyéthylène.

#### IV- 2- 2- 5 Analyses XPS

Pour cette étude, nous avons successivement :

- réalisé l'analyse des films support de PE ainsi que celle des films de PU(CPZ) **35**
- analysé les films de PE après greffage

##### *IV- 2- 2- 5- 1 Caractérisation du support PE*

Nous avons reporté figure IV-6, le spectre photoélectronique global obtenu avec le PE non traité.

On n'y relève que le signal centré à 285 eV en énergie de liaison correspondant aux photoélectrons C1s (figure IV-7).

Son profil est asymétrique vers les hautes énergies de liaison. Cette asymétrie a été attribuée à l'excitation de la vibration C-H au cours du processus de photoionisation du niveau 1s <sup>(6)</sup> .

Les défauts superficiels de polymérisation pourraient également être à l'origine de cette asymétrie.

##### *IV- 2- 2- 5- 2 Caractérisation du support PU(CPZ) **35***

Les caractéristiques photoélectroniques propres à **35** (photopics P2p, C1s, O1s et N1s) ont été obtenues à partir d'un film infiniment épais (pour l'analyse XPS) déposé

Photopics O1s (a) et N1s (b) du PU(CPZ)

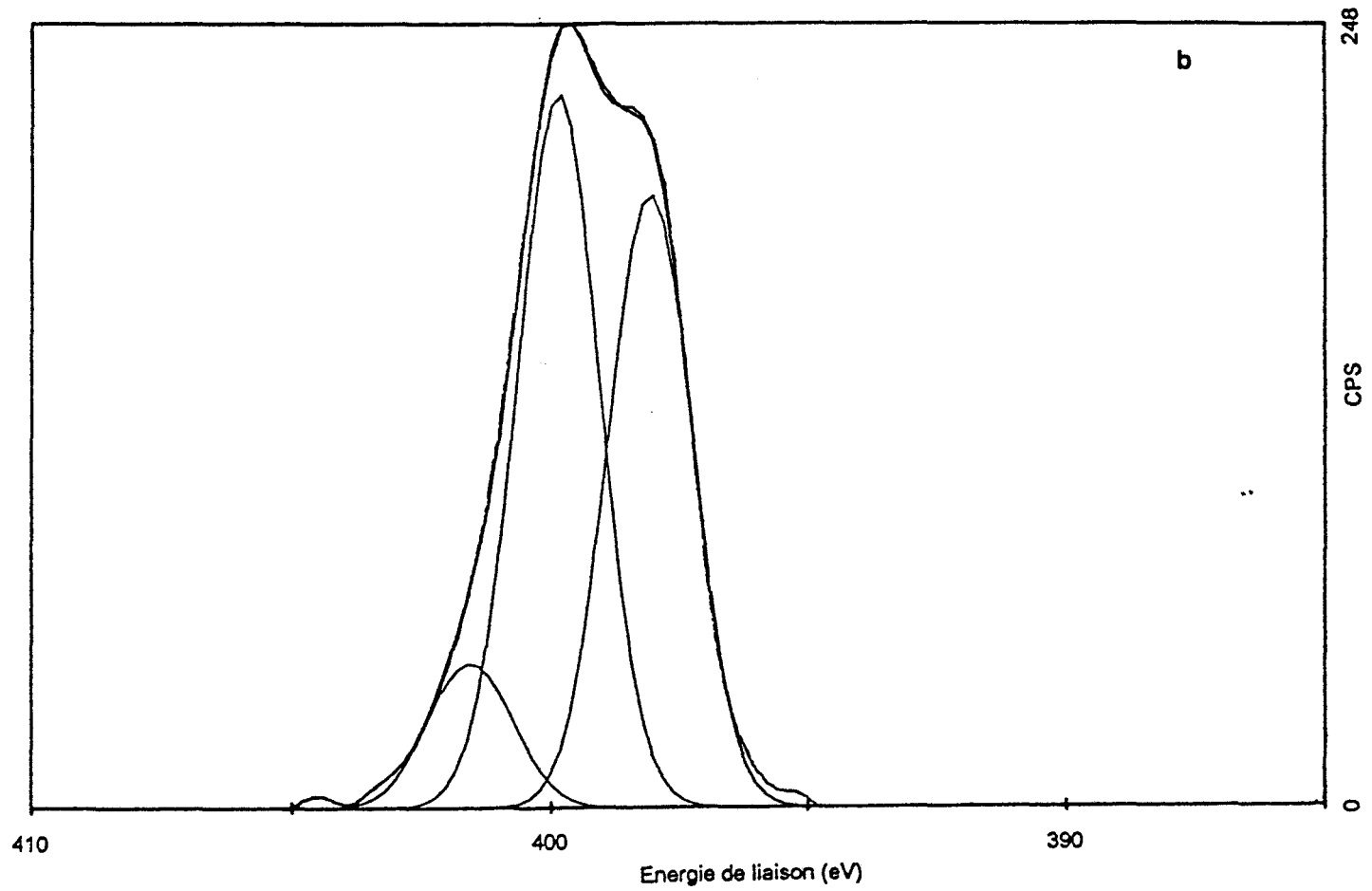
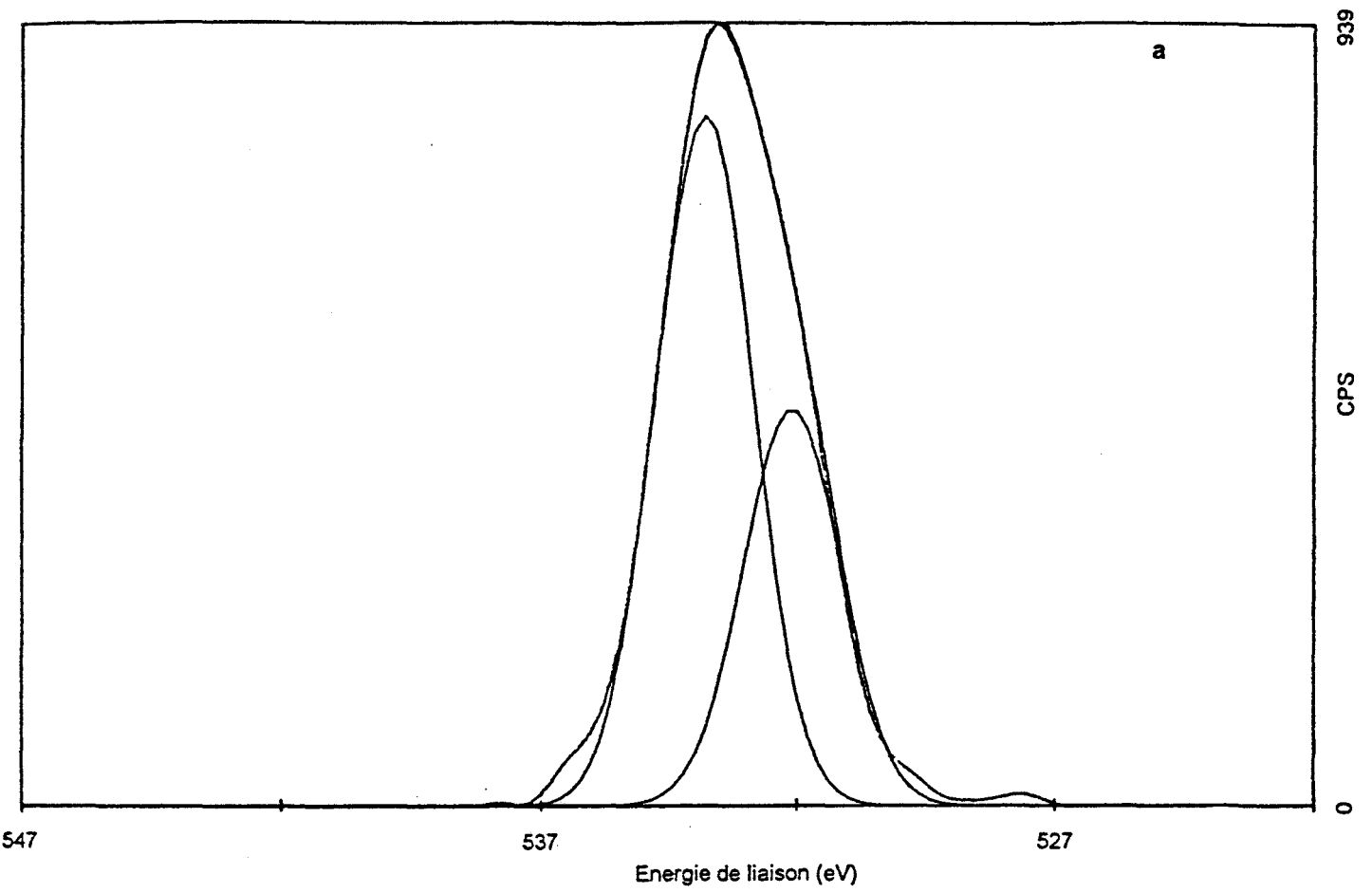


figure IV-8

sur feuille d'or. Ce film est fait à partir d'une solution de **35**, dans le DMSO, de concentration 30 g/l.

Nous avons reporté, dans le tableau 1, la répartition des différentes fonctions, ainsi que les stoechiométries atomiques.

	Pic		Stoechiométries atomiques de surface	Stoechiométries atomiques massiques*
	Energie de liaison ( ± 0,2 eV)			
<b>C(1s)</b>	285,1	nO/nC	$27 \times 10^{-2}$	$21 \times 10^{-2}$
<b>O(1s)</b>	533,7	nN/nC	$11 \times 10^{-2}$	$12 \times 10^{-2}$
	532	nP/nC	$6,5 \times 10^{-2}$	$5,9 \times 10^{-2}$
<b>N(1s)</b>	401,6	nP/nN	0,59	0,47
	399,8			
	398,1			
<b>P(2p)</b>	134,4			

\* déterminées à partir de l'analyse élémentaire de **35**

**Tableau 1**

L'examen du tableau permet les remarques suivantes:

- le photopic O1s présente un profil à deux composantes (figure IV-8a). Nous attribuons la composante à 533,7 eV aux atomes d'oxygène de type C-O-P et celle à 532 eV aux atomes d'oxygène des groupements carbonyle. Pemberton<sup>(3)</sup> signale pour l'énergie de liaison de O1s (C-O-P) dans un poly(phénoxy)(p-éthylphénoxy)phosphazène la valeur 533,6 eV.

- Le photopic N1s présente un profil à trois composantes (figure IV-8b). A celle à 398,1 eV, nous attribuons les atomes d'azote de type -N=P-N= dans le cyclotriphosphazène; à celle à 399,8 eV, les atomes d'azote de type uréthane -NH-C(O)-; et enfin à celle à 401,6 eV, les atomes d'azote impliqués dans les liaisons hydrogène<sup>(7)</sup>.

- L'énergie de liaison correspondant aux atomes de phosphore P2p est de 134,4 eV.

Ces attributions N1s et P2p sont en accord avec les travaux de Fewell<sup>(8)</sup> qui attribue à l'atome d'azote et de phosphore dans le motif =P-N=P- des polyorganophosphazènes respectivement les valeurs 398 eV et 134,5 eV. En ce qui concerne la composante de N1s à 400,5 eV, une valeur équivalente est trouvée par Pemberton dans le cas de polyorganophosphazènes dans lesquels l'atome d'azote est partiellement protoné<sup>(9)</sup>.

Les stoechiométries atomiques de surface sont légèrement différentes des stoechiométries massiques. En ce qui concerne le rapport nP/nN, il est en accord à la structure de **35**.

#### *IV- 2- 2- 5- 3 Analyse des films de PE après traitement avec **35** et **17***

Pour cette étude, les films de PE ont été traités selon le procédé de greffage décrit en IV- 2- 2- 2, avec des solutions de **35** et **17** dans le DMSO à la concentration de 30 g/l. Rappelons que **17** se différencie de **35** par l'absence de fonctions allyliques.

Le spectre global de **17/PE** ne présente pas les photopics P2p, N1s qui permettraient de conclure au greffage. **17** ne se greffe donc pas sur le PE.

Par contre, le spectre global de **35/PE** de par la présence des photopics P2p et N1s, confirme la présence superficielle de **35**. Les données de l'analyse XPS sont reportées dans le tableau 2.

Pic		Stoechiométries atomiques de surface	Stoechiométries atomiques massiques	
Energie de liaison ( $\pm 0,2$ eV)				
C(1s)	285,4	nO/nC	$17,5 \times 10^{-2}$	$21 \times 10^{-2}$
O(1s)	532,8	nN/nC	$5 \times 10^{-2}$	$12 \times 10^{-2}$
N(1s)	401,7	nP/nC	$2 \times 10^{-2}$	$5,9 \times 10^{-2}$
	399,9	nP/nN	0,37	0,47
	398,3			
P(2p)	134,1			

Tableau 2

Cette fois les rapports stoechiométriques nN/nC, nP/nC sont très nettement inférieurs à ceux correspondant à une couche épaisse (pour l'XPS) de PU(CPZ), ce qui est en accord avec l'accessibilité du substrat à l'analyse XPS, donc à une couche de PU(CPZ) d'épaisseur effectivement très faible (inférieure à 100Å). On note également une diminution du rapport nP/nN (0,47 à 0,37). Cette diminution est à rapprocher de celle observée dans le cas du greffage d'un polyorganophosphazène sur le copolymère éthylène-alcool vinylique<sup>(9)</sup>. Cette décroissance pourrait être attribuée à une dégradation partielle du cycle phosphazène analogue à celle observée par Neilson dans le cas de chaînes phosphazène protonées sur l'atome d'azote<sup>(10)</sup>.

#### IV- 3 GREFFAGE D'UN POLYMETHACRYLATE MODIFIE CYCLOTRIPHOSPHAZENE (PmA(CPZ)) A LA SURFACE D'UN FILM DE POLY(VINYLAALCOOL)

##### IV- 3- 1 Synthèse et caractérisation du précurseur

La synthèse du précurseur 39 a été conduite de manière identique à celle de

16, le phénol étant remplacé par le 4-éthylphénol selon le schéma IV-2.

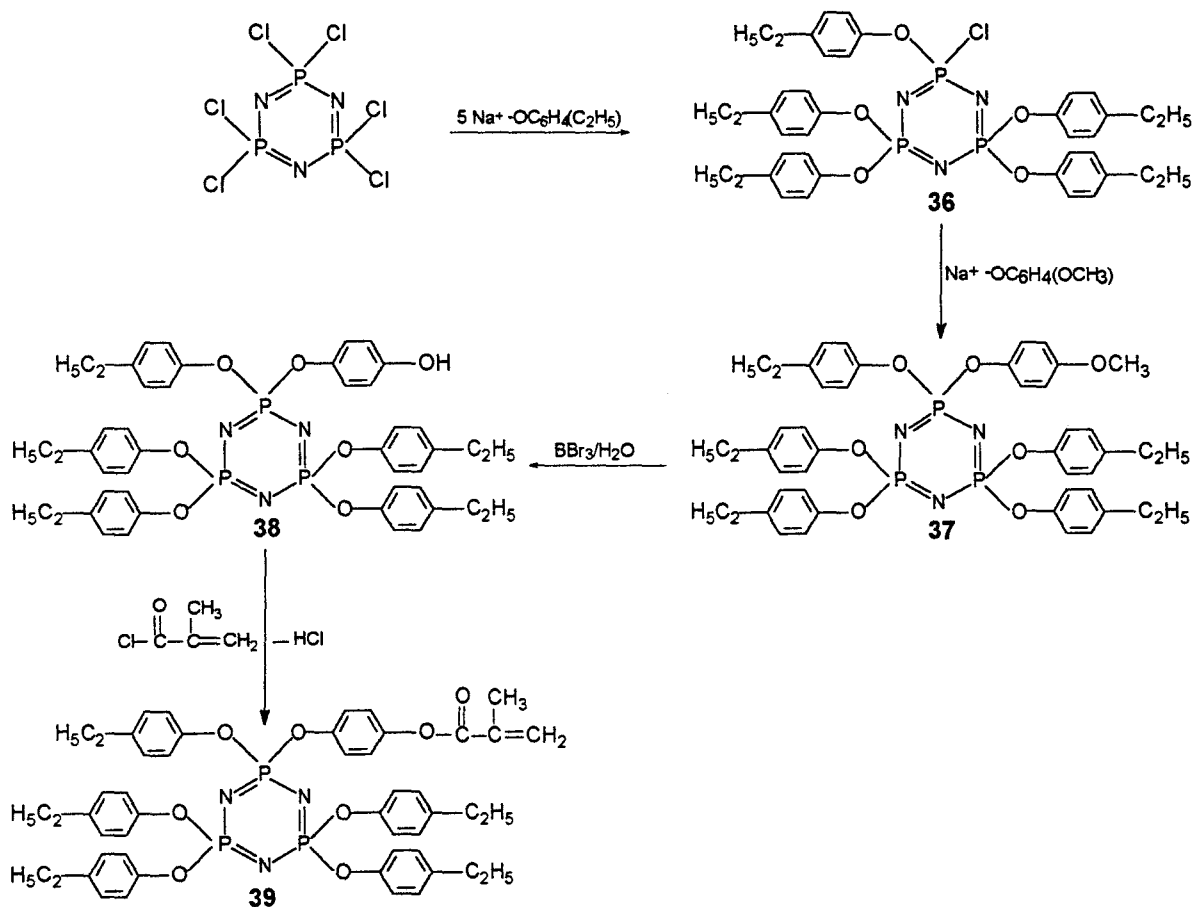


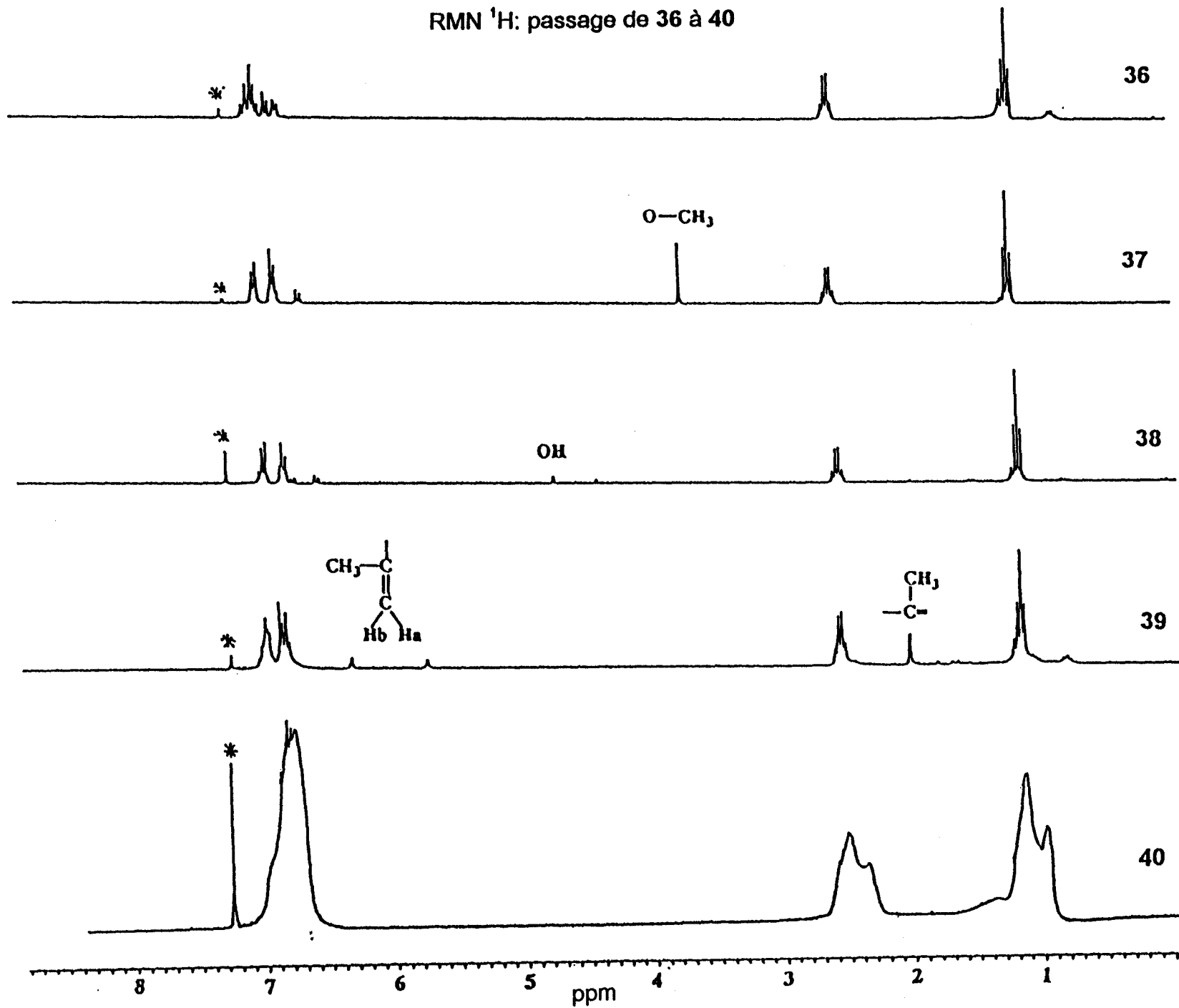
Schéma IV-2

Le spectre RMN <sup>31</sup>P de **36** est identique à celui de **5** avec un triplet à δ= 22,47 ppm et un doublet à δ= 7,3 ppm (J= 82,5 Hz) attribués aux atomes de phosphore de **36**, ainsi qu'un singulet à δ= 9,3 ppm correspondant aux atomes de phosphore du composé totalement substitué.

Un calcul du nombre d'atome de phosphore, correspondant aux différents signaux, montre qu'il s'est formé 84% de **36**.

Le spectre RMN <sup>1</sup>H (figure IV- 9) de **37** présente un singulet à δ= 3,8 ppm correspondant aux groupements méthoxy. Les intensités relatives des signaux sont en accord avec la structure moléculaire avec H<sub>méthoxy</sub>/H<sub>arom</sub> = 3/24 .

RMN <sup>1</sup>H: passage de 36 à 40



\* CHCl<sub>3</sub> résiduel

figure IV-9



La déméthylation de **37** est mise en évidence en RMN  $^1\text{H}$  par la disparition du signal à  $\delta = 3,8$  ppm au profit du signal à  $\delta = 4,76$  ppm correspondant aux groupements hydroxyle propres à **38**. Ces derniers sont également mis en évidence en IR par une large bande à  $\nu = 3250 \text{ cm}^{-1}$  (figure IV- 10).

La synthèse de **39** est prouvée, en RMN  $^1\text{H}$  (figure IV-9), par la présence des signaux caractéristiques de la fonction méthacrylate à  $\delta = 2,01$  ppm (s,  $-\text{CH}_3$ ),  $\delta = 5,75$  ppm (s,  $-(\text{Ha}, \text{Hb})\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ ) et  $\delta = 6,33$  ppm (s,  $-(\text{Ha}, \text{Hb})\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ )<sup>(11)</sup>.

Le spectre IR montre qu'il y a disparition de la large bande à  $\nu = 3250 \text{ cm}^{-1}$  au profit de la bande à  $\nu = 1738 \text{ cm}^{-1}$  attribuée aux fonctions carbonyle (figure IV-10).

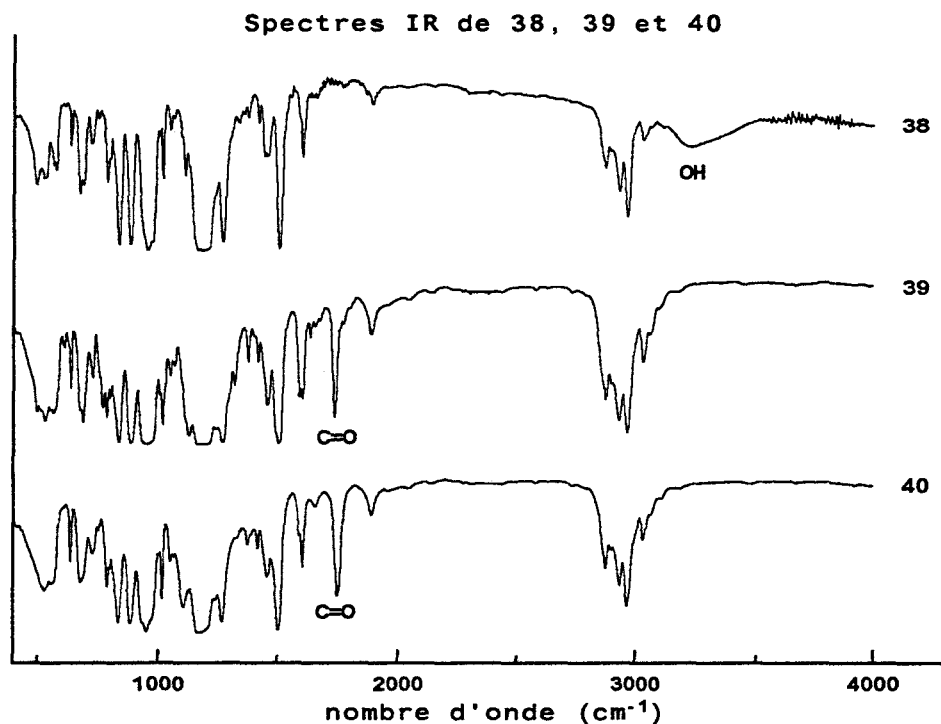
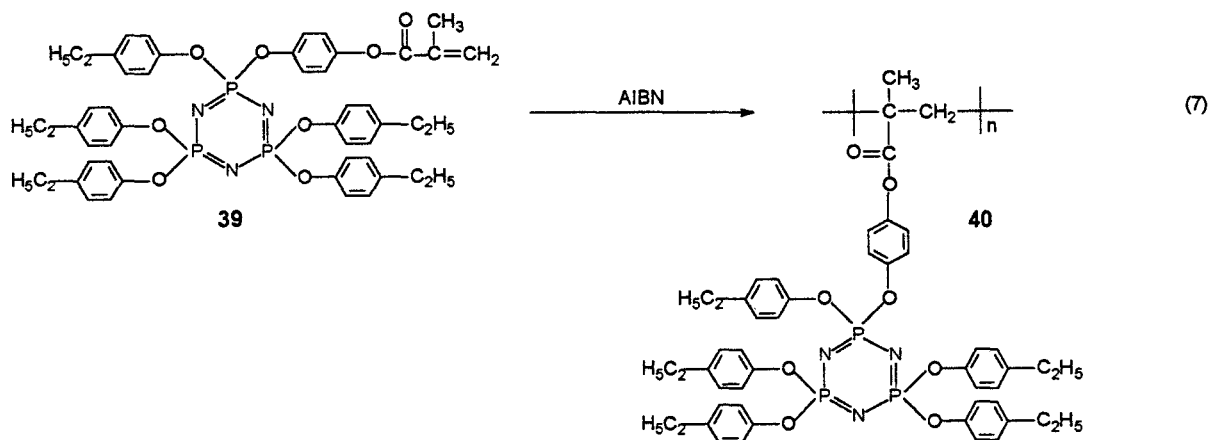


figure IV-10

La structure de **39** est enfin confirmée en spectrométrie de masse par le pic moléculaire  $[\text{MH}^+] = 918$ .

## IV- 3- 2 Synthèse et caractérisation du polymère

La polymérisation de **39** est conduite de la même façon que celle de **16** selon la réaction (7).



**40** présente en RMN  $^{31}\text{P}$  un singulet à  $\delta = 9,30$  ppm indiquant la préservation du cycle inorganique.

La RMN  $^1\text{H}$  confirme la synthèse avec:

- la disparition des deux signaux correspondant aux protons éthyléniques
- et la substitution des signaux à  $\delta = 2,01$  ppm,  $\delta = 1,2$  ppm et  $\delta = 2,6$  ppm représentatifs dans **39** des protons méthyl et méthylène propres respectivement aux groupements méthacrylate et ethyle, par deux multiplets centrés à  $\delta = 1,1$  ppm ( $\text{CH}_3$ ) et  $\delta = 2,5$  ppm ( $\text{CH}_2$ ) avec un rapport d'intensité relative 18/12 (figure IV-9).

En Infrarouge, la bande correspondant aux groupements carbonyle est légèrement déplacée vers les hautes fréquences passant de  $\nu = 1738 \text{ cm}^{-1}$  pour **39** à  $\nu = 1751 \text{ cm}^{-1}$  pour **40** (figure IV-10).

La masse moléculaire de **40** a été déterminé en GPC :  $M_w = 31000$ ,  
 $M_w/M_n = 2$ .

**40** présente une stabilité thermique similaire à celle du polymère **24** avec un  $T_{10} = 395$  °C, et une masse résiduelle à 500 °C de 43% (figure IV-11).

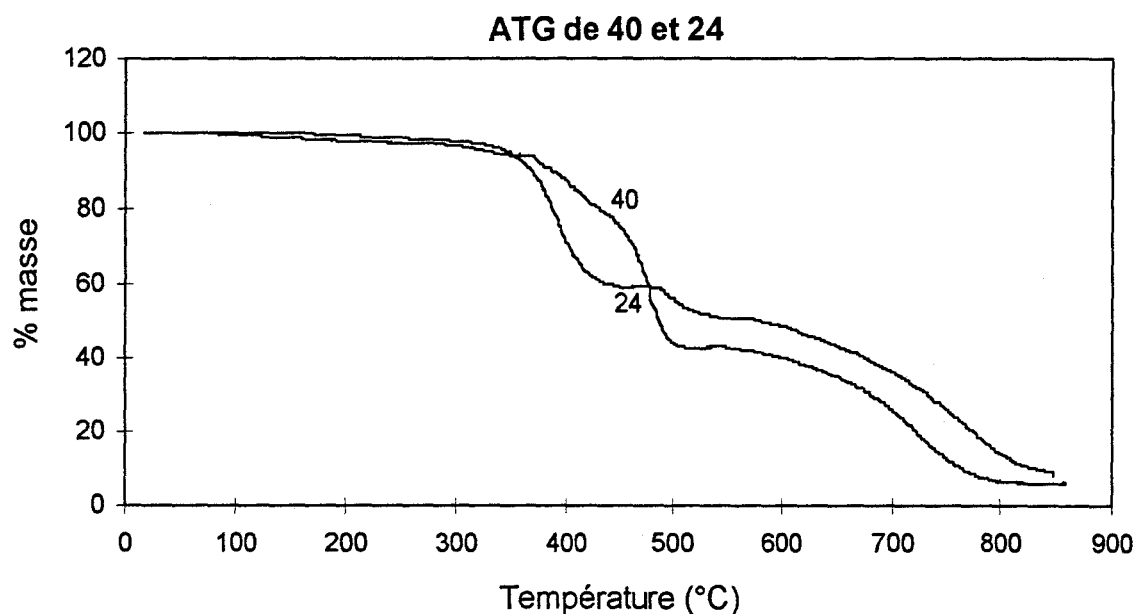


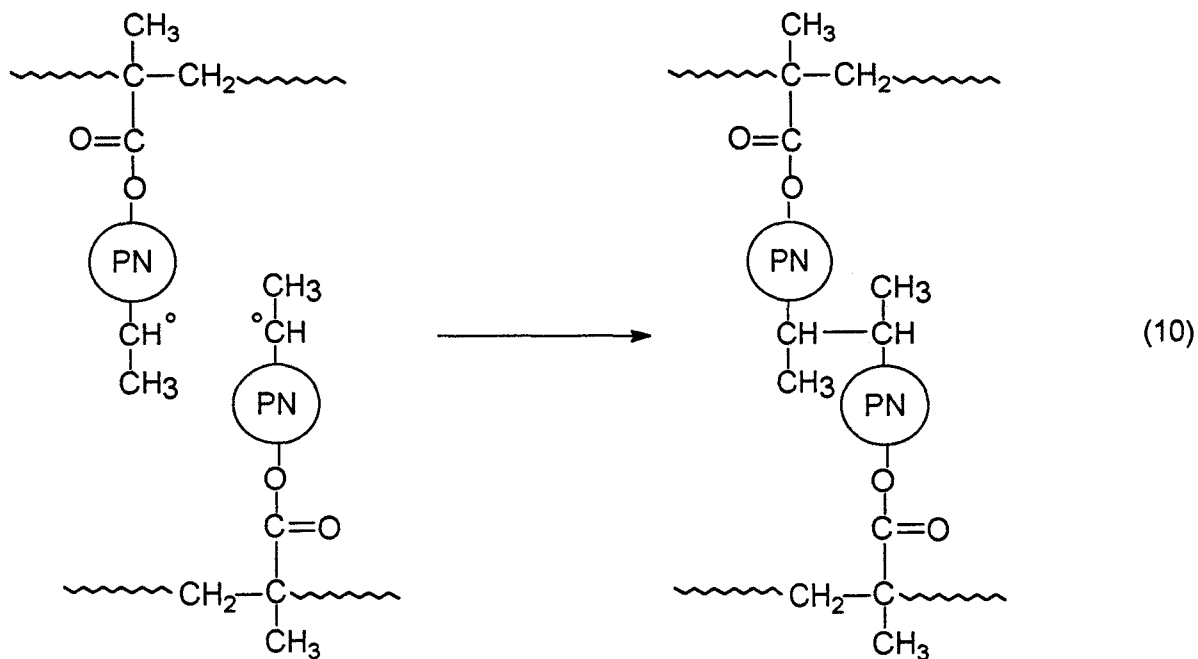
figure IV-11

### IV- 3- 3 Réaction de greffage polyméthacrylate PmA(CPZ)- poly(vinylalcool)

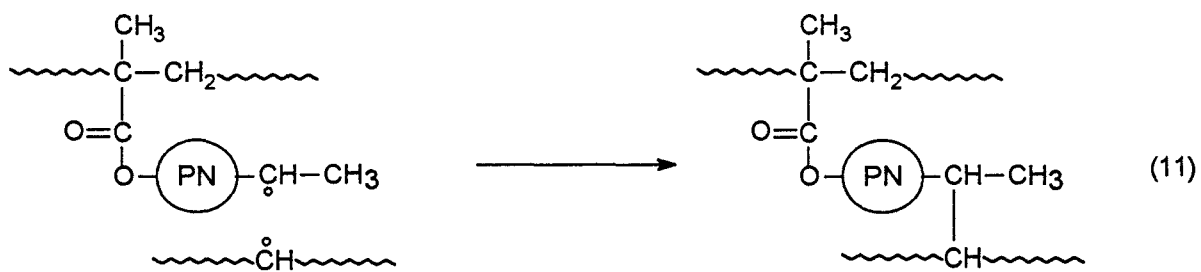
#### IV- 3- 3- 1 Mécanisme

La réaction de greffage nécessite la formation de macroradicaux polyméthacrylate et poly(vinylalcool) (PVA) initiée par la décomposition du peroxyde de dibenzoyle. Ceux-ci peuvent être de type II à V.

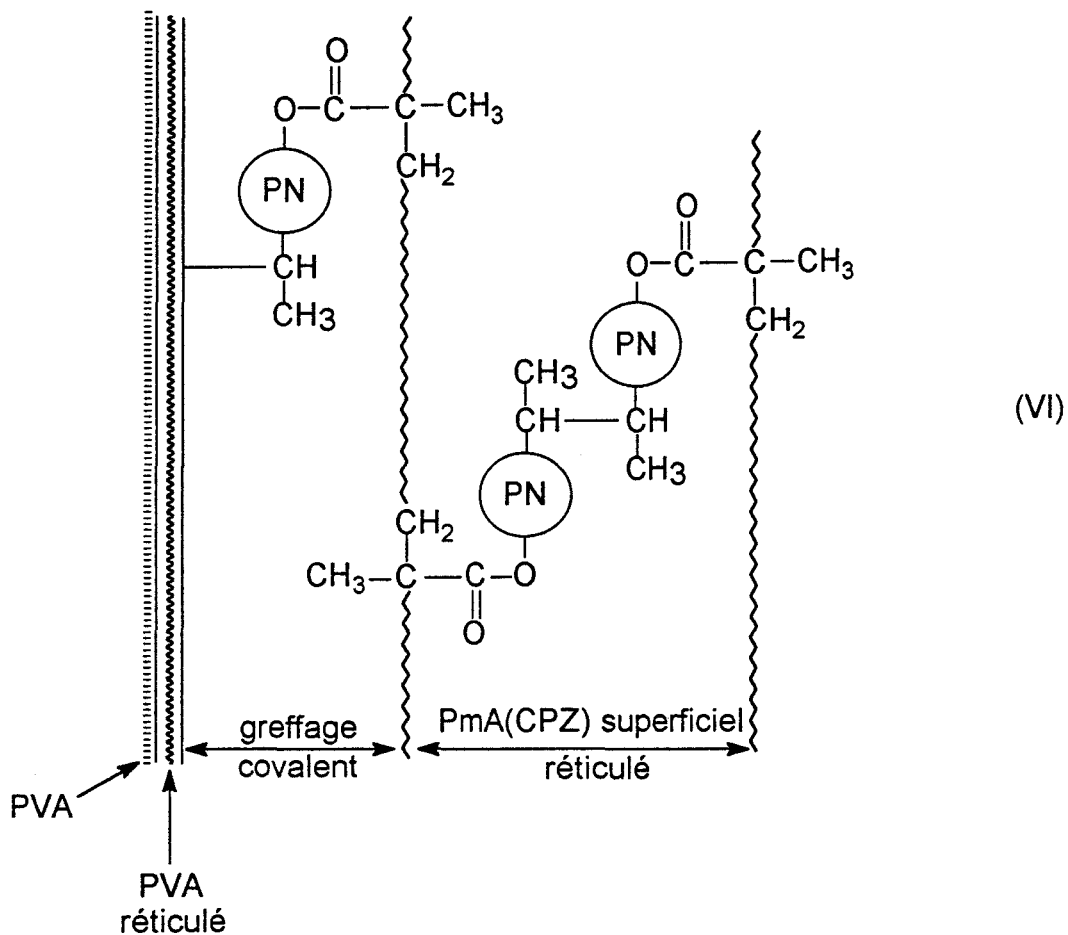




- Un greffage covalent PMA(CPZ)/PVA résultant de la réaction d'un radical PVA sur le radical PMA(CPZ) selon par exemple (11)



Ces trois réactions conduisent à supposer une structure de type (VI) pour l'interface PMA(CPZ)/substrat PVA.



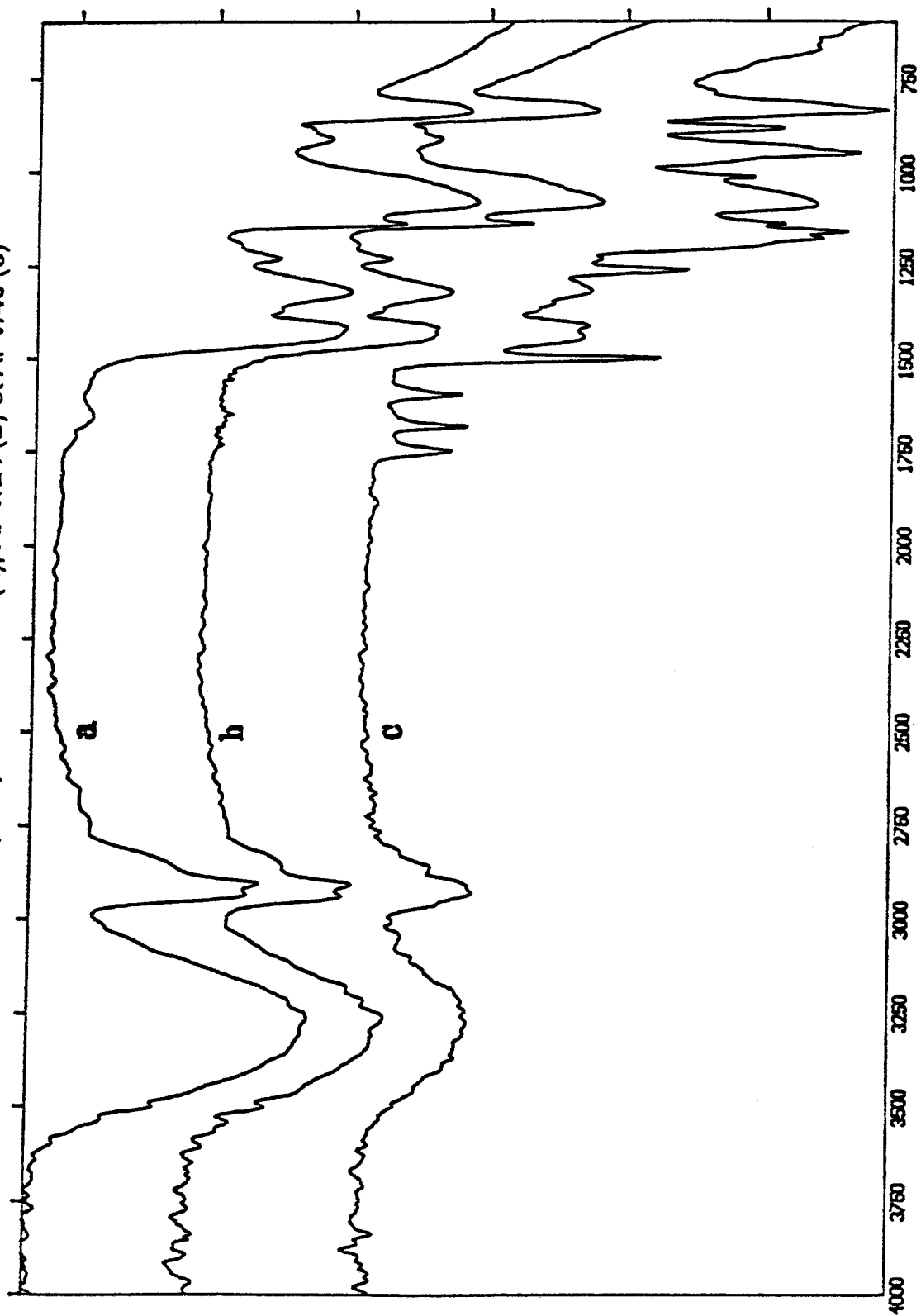
#### IV- 3- 3- 2 Mode opératoire

Après séchage des films à 110 °C pendant 2 heures, ils sont imprégnés à température ambiante pendant 15 heures dans une solution de PmA(CPZ) 40 à 50 g/l dans le xylène contenant du peroxyde de dibenzoyle à 3% en masse par rapport à 40.

Après imprégnation, les films sont introduits dans une étuve maintenue à 135 °C pendant 7 heures, puis lavés dans le xylène pendant 20 heures pour éliminer l'excès d'initiateur et de PmA(CPZ) non greffé. Ils sont finalement séchés à 110 °C pendant 2 heures.

Pour évaluer le rôle des fonctions éthyle dans le greffage, un film de PVA a été traité avec une solution à 50 g/l du PmA(CPZ) 24, qui en est dépourvu, en présence d'initiateur.

Specires IR(ATR) des films APV(a), APV/24 (b) et APV/40 (c)



nombre d'onde (cm<sup>-1</sup>)

figure IV-12

Comme précédemment, les films traités ont été analysés par spectrométrie Infrarouge (ATR), mesure d'angles de contact et analyse XPS.

#### IV- 3- 3- 3 Spectroscopie Infrarouge

Nous avons représenté dans la figure IV-12 , les spectres obtenus en IR (ATR) de films traités par des solutions de polyméthacrylates **40** et **24** à la même concentration.

On remarque que :

- le film traité avec **24** présente un spectre similaire à celui du film de PVA non traité.

- le spectre du film traité avec **40** présente les bandes caractéristiques du cyclotriphosphazène substitué. Le greffage de **40** a donc bien eu lieu ce qui est confirmé par une mesure du taux de greffage qui est de 7,4%.

#### IV- 3- 3- 4 Angles de contact

La surface du poly(vinyl alcool) étant hydrophile et celle du polyméthacrylate hydrophobe (de par la nature des substituants du cyclotriphosphazène), le recouvrement des films de PVA peut être mis en évidence par la modification des angles de contact vis à vis de l'eau.

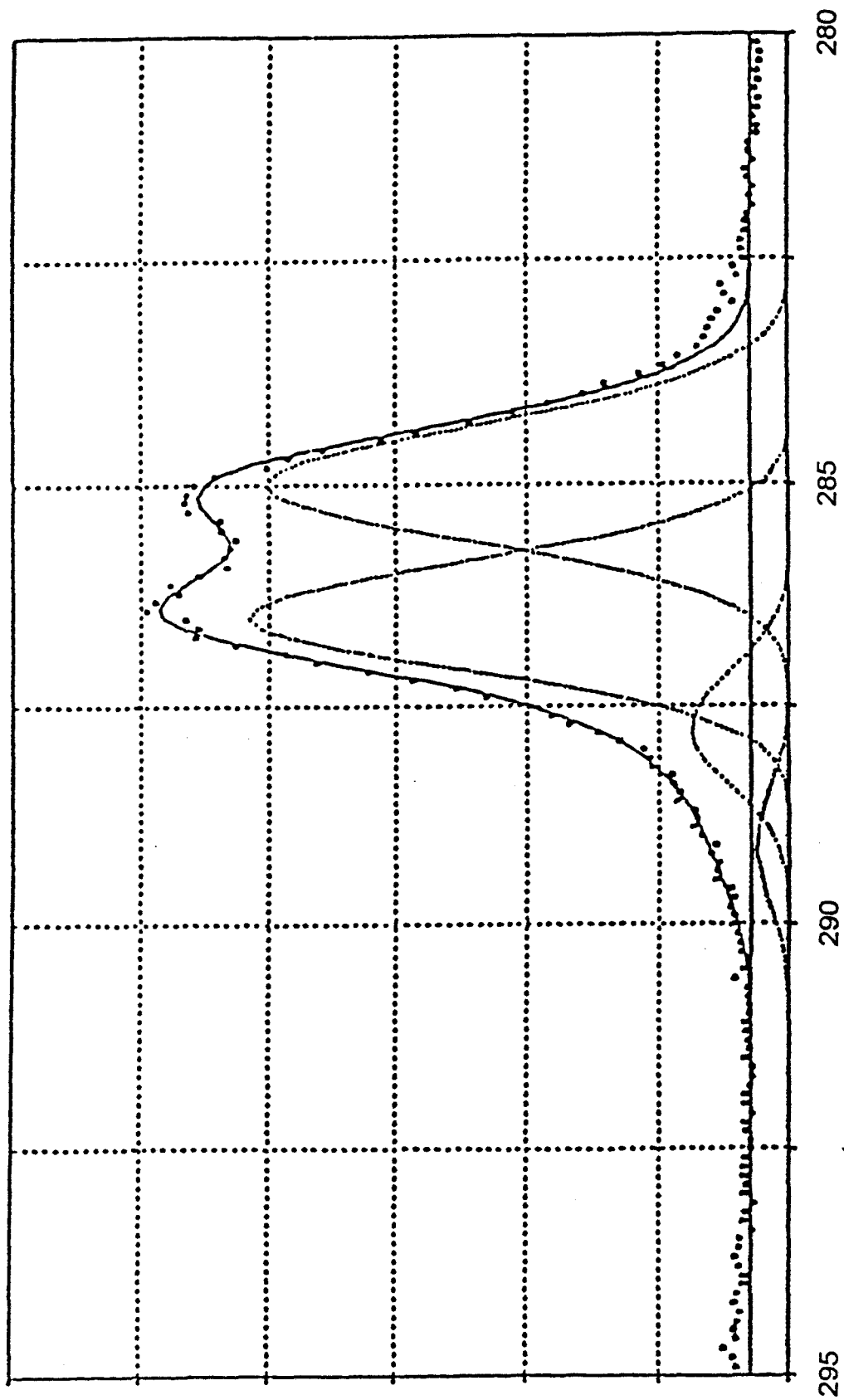
Chacun des films traités par les solutions de **40** et de **24** ont donc été analysés par dix mesures d'angle.

Les résultats mettent en évidence une augmentation d'un angle moyen de 44° pour le film de PVA non traité à 96° pour le film traité avec **40**. Cette augmentation est moins importante dans le cas du film traité avec le **24** (de 44° à 79°). Les mesures faites pour chacun des deux polymères sont identiques à  $\pm 3^\circ$  près, ce qui prouve un recouvrement uniforme des films de PVA.

Si la spectroscopie Infrarouge (ATR) ne permet pas de mettre en évidence la présence superficielle de **24**, ce qui peut se justifier par l'absence dans ce dernier des fonctions éthyle, la variation constatée dans les angles de contact prouve cependant une modification de la surface du PVA.



Photopic C1s du PVA



Energie de liaison (eV)

figure IV-13

Pour confirmer ces premiers résultats, nous avons fait appel à l'analyse XPS plus sensible.

#### IV- 3- 3- 5 Analyses XPS

Pour cette étude, nous avons successivement :

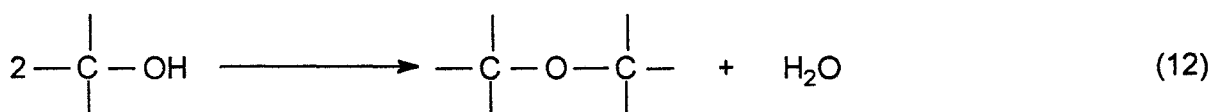
- réalisé l'analyse des films supports de PVA
- analysé les films de PVA après greffage

##### *IV- 3- 3- 5- 1 Caractérisation du support PVA*

Les spectres photoélectronique C1s expérimentaux et simulés du support PVA sont représentés figure IV-13.

Le spectre comprend quatre composantes. La première à 285 eV est attribuée au groupement  $-CH_2-$  et la deuxième à 286,5 eV au carbone de la fonction alcool  $-CHOH-$ <sup>(16,17)</sup>. Les troisième et quatrième composantes à 287,7 eV et 289 eV sont de plus faible amplitude et peuvent être attribuées à des fonctions cétone et acide ou ester respectivement. (La somme de leurs intensités relatives est de 11%).

Elles pourraient provenir d'une dégradation des fonctions alcool sous l'action de la source de rayon X<sup>(18)</sup>. Cela est cependant peu vraisemblable puisqu'il a été vérifié que leurs intensités relatives n'évoluaient pas en fonction de la durée d'exposition (de 5 à 120 min.). Le seul fait marquant, lors de cette exposition prolongée, est une sensible diminution d'intensité de la composante à 286,5 eV ( $-CHOH$ ) liée vraisemblablement à une réaction d'élimination selon (12) à laquelle peut correspondre une réticulation superficielle.



En fait, la présence de ces deux composantes minoritaires est certainement liée, en partie, à l'existence des groupements acétate résiduels, le PVA résultant du polyvinylacetate.

Le pic O1s du PVA est positionné à 532,8 eV, valeur conforme à celle donnée dans la bibliographie pour la fonction alcool<sup>(19)</sup>. Il présente un profil étroit (largeur à mi-hauteur 1,8-2 eV), et seule une légère asymétrie peut être relevée à sa base vers 534 eV probablement liée à la présence de l'oxygène dans la fonction acide ou ester -C(O)OH(R) ou dans l'eau physisorbée.

La répartition des différentes fonctions présentes dans les couches accessibles à l'analyse XPS ainsi que les rapports stoechiométriques nO/nC sont reportés dans le tableau 3. Les valeurs obtenues sont en accord avec la structure du PVA.

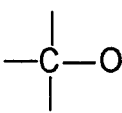
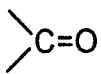
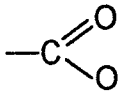
PVA				
	Pic	Energie de liaison (± 0,2 eV)	Aire %	nO/nC
C1s ←	—CH <sub>2</sub> —	285	44	0,49
		286,5	45	
		287,7	7	
		289	4	
O1s		532,8		

Tableau 3

IV- 3- 3- 5- 2 Analyse des films de PVA après greffage du PmA(CPZ)

Pour cette étude, des films ont été traités avec des solutions de PmA(CPZ) 40 et 24 à 50 g/l selon le procédé décrit précédemment.

Dans tous les cas, les spectres globaux, de par la présence des photopics P2p et N1s, prouvent la présence superficielle de polyméthacrylate. Les données de l'analyse XPS sont reportées dans les tableaux 4 et 5.

Pic	Energie de liaison		
	PVA (±0,2 eV)	PVA/40 (±0,2 eV)	PVA/24 (±0,2 eV)
C(1s)	285 286,5	285	285
O(1s)	532,8	533,6	533,6
N(1s)		398,2	398,3
P(2p)		134,3	134,2

Tableau 4

	Stoechiométries atomiques de surface			Stoechiométries atomiques massiques	
	PVA	PVA/40	PVA/24	40	24
nO/nC	49x10 <sup>-2</sup>	18,6x10 <sup>-2</sup>	22,9x10 <sup>-2</sup>	16,4x10 <sup>-2</sup>	19,4x10 <sup>-2</sup>
nN/nC		6,1x10 <sup>-2</sup>	6,7x10 <sup>-2</sup>	6,0x10 <sup>-2</sup>	7,2x10 <sup>-2</sup>
nP/nC		6,6x10 <sup>-2</sup>	7,2x10 <sup>-2</sup>	5,96x10 <sup>-2</sup>	7,15x10 <sup>-2</sup>
nP/nN		1,08	1,07	0,99	0,99

Tableau 5

Specire photoélectronique global du film de PVA traité avec 40

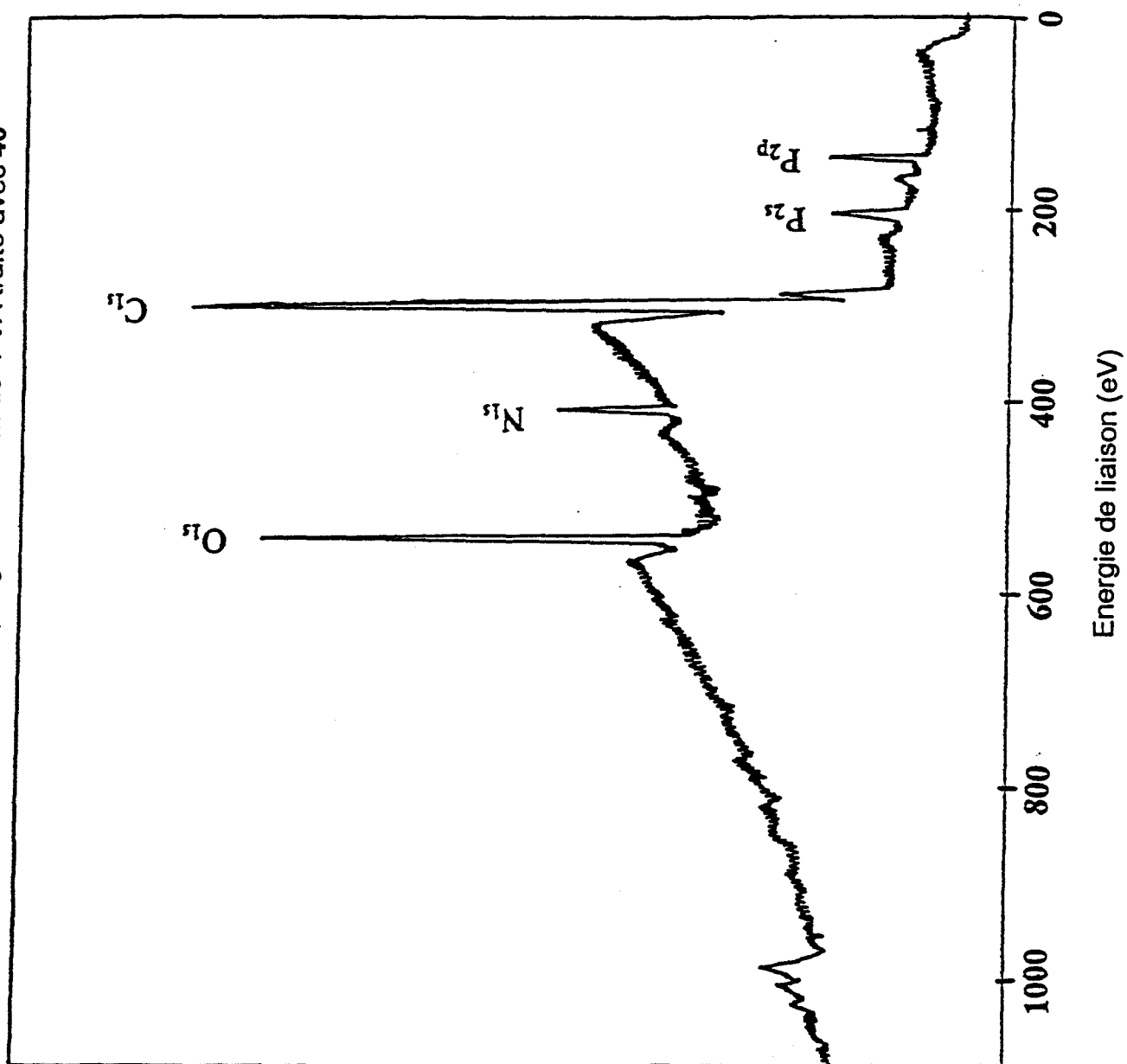


figure IV-14

L'étude des photopics C1s, qu'il s'agisse du PVA ou PVA/40 ou de PVA/24, montre que les énergies de liaisons sont équivalentes. Donc seule la détection des photopics P2p et N1s qui correspondent au cycle inorganique atteste de la présence du polyméthacrylate à la surface des films.

Le spectre du film traité avec **40** est présenté figure IV- 14.

L'examen des rapports stoechiométriques de surface nP/nC et nN/nC respectivement de  $6,6 \times 10^{-2}$  et  $6,1 \times 10^{-2}$  pour les films traités par **40**,  $7,2 \times 10^{-2}$  et  $6,7 \times 10^{-2}$  pour ceux traités par **24** conduisent à des rapports nP/nN= 1,08 et 1,07 légèrement supérieurs aux rapports stoechiométriques massiques de **40** et **24**. Dans les deux cas, les rapports stoechiométriques de surface et massique sont sensiblement équivalents, ce qui nous permet de supposer que l'épaisseur de la couche déposée est au moins égale à la profondeur analysée par XPS.

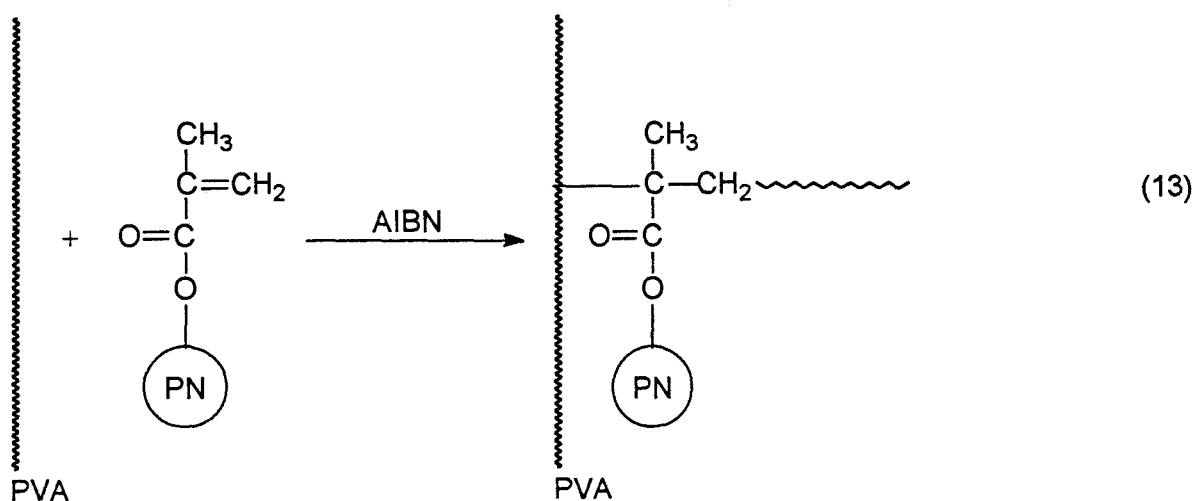
Les résultats obtenus, à la fois en Infrarouge et en analyse XPS, sont en accord avec la probabilité plus grande que présente **40** d'être greffé et réticulé, ceci en raison de la présence des fonctions éthyle.

#### **IV- 4 POLYMERISATION ET GREFFAGE DU PRECURSEUR METHACRYLATE 39 EN SURFACE DU POLY(VINYL)ALCOOL**

##### **IV- 4-1 Greffage par voie thermique**

###### **IV- 4- 1- 1 Mécanisme**

L'avantage de cette méthode est qu'elle permet deux réactions simultanées : la polymérisation de **39** et son greffage sur le film de PVA selon (13):



Ici, étant donné le type d'initiateur (AIBN) et la température utilisée, les fonctions éthyle du cycle inorganique sont inopérantes dans le greffage, et seule ne peut intervenir que la fonction méthacrylate.

#### IV- 4- 1- 2 Mode opératoire

Après séchage des films de PVA à 110 °C pendant 2 heures, ils sont imprégnés à température ambiante pendant 15 heures dans une solution de **39** à 60 g/l dans le THF contenant de l'AIBN à 2% en masse par rapport à **39**.

Après imprégnation, les films sont introduits dans une étuve maintenue à 70°C pendant 7 heures, puis lavés dans le THF pendant 20 heures pour éliminer l'excès d'initiateur, de **39** et de polymère non greffé. Ils sont finalement séchés à 70 °C pendant 2 heures, puis caractérisés.

#### IV- 4- 1- 3 Spectroscopie Infrarouge

Comme précédemment pour le polymère **24**, la technique Infrarouge (ATR) ne permet pas de mettre en évidence un recouvrement du film de PVA.

En effet, le film traité avec le monomère acrylique **39** présente un spectre similaire à celui d'un film de PVA non traité.

Ceci peut s'expliquer par le mode opératoire utilisé pour cette réaction. En effet, polymérisation et greffage se font dans une étuve à l'air, ce qui implique que la présence d'oxygène doit inhiber, en partie, la réaction de polymérisation<sup>(20-21)</sup>.

Les films traités ont néanmoins été soumis à la mesure des angles de contact et à l'analyse XPS.

#### IV- 4- 1- 4 Angles de contact

Les films traités par la solution **39** ont été analysés chacun par dix mesures d'angle. Les résultats présentent une augmentation de l'angle, de  $44^\circ \pm 4^\circ$  pour le film de PVA non traité à  $76^\circ \pm 6^\circ$  pour le film traité. Même si cette augmentation est moins importante que dans le cas d'un traitement du film par le polymère **40**, mais elle montre néanmoins une diminution de l'hydrophilie des films.

#### IV- 4- 1- 5 Analyses XPS

L'étude XPS du film support de PVA a été réalisée précédemment. Nous ne reportons ci-dessous, que les résultats de l'analyse d'un film de PVA après traitement dans la solution de **39** à 60 g/l (tableau 6).

Pic			Stoechiométrie	Stoechiométrie	Stoechiométrie
Energie de liaison ( $\pm 0.2$ eV)			atomique de surface	atomique massique de <b>39</b>	atomique massique de <b>40</b>
C1s	285	nO/nC	$38,5 \times 10^{-2}$	$14,8 \times 10^{-2}$	$16,4 \times 10^{-2}$
O1s	532,8	nN/nC	$2,3 \times 10^{-2}$	$5,9 \times 10^{-2}$	$6,0 \times 10^{-2}$
N1s	398	nP/nC	$2,2 \times 10^{-2}$	$5,45 \times 10^{-2}$	$5,96 \times 10^{-2}$
P2p	134,2	nP/nN	0,97	0,92	0,99 ..

**Tableau 6**

La détection des photopics P2p et N1s avec des proportions stoechiométriques proches de un, atteste de la présence du polymère à la surface du film et confirme ainsi les résultats obtenus en mesure d'angles de contact.



Par contre les rapports stoechiométriques  $nN/nC$  et  $nP/nC$  sont très inférieurs aux rapports massiques de **39** et **40**. Ils montrent que l'épaisseur de la couche déposée est nettement inférieure à la profondeur analysée par XPS, la faiblesse de ces rapports étant due à l'intervention des atomes de carbone propres au substrat PVA.

Cela confirme que le mode opératoire utilisé, pour ce type de greffage, est incorrect.

Un recouvrement du PVA à partir de **39** par voie radiative a donc été testé en vue d'augmenter cette épaisseur.

#### **V- 4- 2 Greffage par voie radiative**

Des films de PVA ont été recouverts d'un mélange du précurseur **39** avec le photoamorceur DAROCUR à 2,55 % en masse par rapport à **39**, à une épaisseur de 25  $\mu\text{m}$ , puis exposés au rayonnement d'une lampe UV, d'une puissance de 700  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . Les films ainsi exposés ont été lavés dans le THF pendant 20 heures, séchés, puis analysés à l'aide des techniques précédentes.

##### IV- 4- 2- 1 Spectroscopie Infrarouge

Le spectre obtenu en Infrarouge (ATR) du film traité présente les bandes caractéristiques du cyclotriphosphazène, notamment les bandes à  $\nu = 1240 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu = 1140 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu = 960 \text{ cm}^{-1}$ .

##### IV- 4- 2- 2 Angles de contact

Le film traité par **39** présente un angle de  $84,5^\circ$  pour une valeur de  $44^\circ$  pour le film PVA. Les mesures faites pour chacun des deux films sont identiques à  $\pm 4^\circ$ . Ceci confirme un recouvrement uniforme du film de PVA par le polyméthacrylate.

##### IV- 4- 2- 3 Analyses XPS

Les résultats obtenus en analyse XPS d'un film de PVA après traitement, sont reportés dans le tableau 7.

Pic			Stoechiométrie	Stoechiométrie	Stoechiométrie
Energie de liaison ( $\pm 0,2$ eV)			atomique de surface	atomique massique de <b>39</b>	atomique massique de <b>40</b>
C1s	285	nO/nC	$18,3 \times 10^{-2}$	$14,8 \times 10^{-2}$	$16,4 \times 10^{-2}$
O1s	533,7	nN/nC	$5,9 \times 10^{-2}$	$5,9 \times 10^{-2}$	$6,0 \times 10^{-2}$
N1s	398,3	nP/nC	$6,5 \times 10^{-2}$	$5,45 \times 10^{-2}$	$5,96 \times 10^{-2}$
P2p	134,3	nP/nN	1,1	0,92	0,99

**Tableau 7**

La détection des photopics P2p et N1s dans des proportions stoechiométriques proches de un, atteste de la présence du polymère à la surface du film.

L'examen des rapports stoechiométriques de surface nP/nC et nN/nC respectivement de  $6,5 \times 10^{-2}$  et  $5,9 \times 10^{-2}$  sont directement comparables à ceux du polymère **40** respectivement de  $5,96 \times 10^{-2}$  et  $6 \times 10^{-2}$ . Ces valeurs conduisent à un rapport nP/nN= 1,1, légèrement supérieur à celui calculé pour le polymère **40**. Cela nous permet de supposer que, par cette méthode, l'épaisseur déposée en polyméthacrylate **40** est au moins égale à la profondeur analysée par XPS.

Nous obtenons donc ici les caractéristiques d'un film de **40** infiniment épais (pour l'analyse XPS).

#### **IV-5 CONCLUSION**

Nous avons montré, dans ce chapitre, qu'il est possible de greffer des polyuréthanes et des polyméthacrylates modifiés cyclotriphosphazène en surface de films de polymères organiques, en l'occurrence, le polyéthylène dans le premier cas, et le poly(vinylalcool) dans le second.

Pour cela, les polymères greffons, ont été préparés à partir de cyclotriphosphazènes porteurs de fonctions allyliques pour les polyuréthanes, et éthyle pour les polyméthacrylates ; la réaction de greffage se faisant dans les deux cas, par voie radicalaire en présence d'un initiateur de radicaux.

La modification superficielle des films a été mise en évidence par spectrométrie Infrarouge (ATR), mesure d'angles de contact et analyses XPS.

Le rôle joué par les substituants du cycle inorganique a été démontré.

L'épaisseur déposée, dans le cas du polyméthacrylate étant importante, nous avons tenté de simplifier la technique mise en œuvre, en polymérisant le cyclotriphosphazène méthacrylique directement en surface d'un film de poly(vinylalcool). Deux méthodes ont été testées :

- Une par voie radicalaire, en présence d'AIBN comme initiateur. Dans ce cas, la quantité greffée est très faible, vraisemblablement en raison du rôle d'inhibiteur de polymérisation joué par l'oxygène.

- Une par voie radiative (UV), en présence d'un photoamorceur qui donne des résultats équivalents à ceux obtenus à partir du polyméthacrylate.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) Mark H.F., Fitzpatrick R.J., Salvati L; Chem. Mat., **4**, 775, 1992
- (2) Doyer V. ; Thèse ; Université des Sciences et Technologies de Lille, 1995
- (3) Pemberton L. ; Thèse ; Université des Sciences et Technologies de Lille, 1996
- (4) Pemberton L, De Jaeger R. ; Chem. Mater., **8**(7), 1391, 1996
- (5) Odian G.; La Polymérisation, Principe et Application; Polytechnica, 1994
- (6) Beamson G., Clark D.T., Kendrick J., Briggs D. ; J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **57**, 79, 1991
- (7) Dillingham R.G., Boerio F.J. ; J. adhesion, **24**, 315, 1987
- (8) Fewell L.L. ; J. Appl. Polym. Sci., **41**, 391, 1990
- (9) Pemberton L., De Jaeger R. ; Polymer (à paraître)
- (10) Neilson R.H., Wisiam-Neilson P. ; Chem. Rev., **88**, 541, 1988
- (11) Coquillaud X. ; Thèse ; Université des Sciences et Technologies de Lille, 1995
- (12) Handbook of chemistry and physics ; R.C. Weast, S.M. Selby Eds, CRC Press, Cleveland, 1974
- (13) Scechter N., Barker H.C. ; J. Org. Chem., **21**, 1473, 1956
- (14) Gleria M., Minto F., Fontana G., Bertani R., Facchin G. ; Macromolécules, **28**, 4399, 1995
- (15) Pritchard J.G. ; Poly(vinyl alcool) Basic properties and uses, Mac Donald & Co. (publishers) Ltd London, p.86, 1970
- (16) Lopez G.P., Castner D.G., Ratner B.D. ; Surf. Interface Analysis, **17**, 267, 1991
- (17) Boulanger P., Magermans C., Verbist J.J., Delhalle J., Urch D.S. ; Macromolécules, **24**, 2757, 1991
- (18) Akhter S., Allan K., Buchanan D., Cook J.A., Campion A., White J.M. ; Appl: Surf. Sci., **35**, 241 (1988-1989)
- (19) Hu S., Horii F., Odani H. ; Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., **69**, 2, 1991
- (20) Schulz G.V., Henrici G. ; Makromol. Chem., **18/19**, 473, 1956
- (21) Mayo F.R. and Miller A.A., J. Am. Chem. Soc., **80**, 2493, 1956

## **CHAPITRE V**

### **PARTIE EXPERIMENTALE**

Toutes les expériences ont été effectuées sous atmosphère d'azote sec.

Les solvants sont séchés et distillés avant usage :

- tétrahydrofurane (distillé sur sodium, recueilli sur tamis 4Å)
- dichlorométhane (distillé, recueilli sur tamis 4Å)
- ether diéthylique (distillé, recueilli sur tamis 4Å)

## **APPAREILLAGE**

### **Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire**

Les spectres RMN des noyaux  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  ont été réalisés sur un spectromètre Bruker WP 300.

Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport à l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%) pour la RMN  $^{31}\text{P}$  et au tétraméthylsilane pour la RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ .

Les abréviations suivantes ont été utilisés : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet)

### **Spectrométrie Infrarouge**

Les spectres en Infrarouge ont été réalisés sur un spectromètre Bomem MB-100.

Les films de PVA et PE greffés ou non greffés, sont analysés selon la technique de réflexion totale atténuée (ATR) sur un spectromètre Bruker IFS 48. L'accessoire ATR à angle variable (Graseby Specac) est équipé d'un cristal de KRS-5, l'angle d'incidence utilisé étant de  $45^\circ$ .

### **Etude cristallographique**

Les structures cristallographiques ont été obtenues au "Laboratorium für Anorganische Chemie", Eidgenössische Technische Hochschule (ETH), Zürich.

### **Spectrométrie de masse**

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectromètre Nermag R10-10B (techniques FAB) et un spectromètre vision 2000 MALDI-TOF apparatus Finnigan Mat (Bremen) en mode réflexion ( $\text{N}_2$  laser 337 nm).

### **Masse Moléculaire**

Les mesures de masse moléculaire ont été obtenues par chromatographie par perméation de gel (GPC), à l'aide d'un chromatographe Waters Millipore équipé d'un réfractomètre et de colonnes Shodex à microgarnissage organique styrène-divinylbenzène. L'éluant était le THF. La calibration est établie à partir du polystyrène.

### **Spectrométrie des photoélectrons induits par rayons X (XPS)**

Les analyses XPS ont été obtenues à partir d'un spectromètre Leybold AG LSH 10 équipé d'une source RX utilisant la radiation  $AlK\alpha$  (1486,6 eV) et opérant à 13 KV et 10 mA. Les photopics Au  $4f_{7/2}$  (84 eV), Ag  $3d_{5/2}$  (368,2 eV), Cu  $2p_{3/2}$  (932,7 eV), et C1s (285 eV) sont utilisés pour la calibration en énergie de liaison.

Les échantillons sont soumis à un vide de  $10^{-8}$  mbar et l'analyseur opère dans le mode FRR (Fixed Retarding Ratio) ( $\Delta E/E=30$ ).

### **Mesures des angles de contact**

Le système de mesure utilisé est un système manuel (goniomètre Kruss) muni d'un éclairage à lumière froide et d'une microburette délivrant des micro-gouttes d'eau en surface des films. Les angles sont mesurés à l'aide d'un oculaire de chaque côté de la goutte à température ambiante. Toutes les valeurs rapportées dans le texte sont la moyenne d'au moins dix mesures prises à différents endroits de la surface des films.

### **Analyses thermogravimétriques**

Les mesures thermogravimétriques sont réalisées sous air en utilisant une microbalance Setaram NTB10-8. La vitesse de montée en température est de  $8^{\circ}C/mn$ .

## V- 1 PARTIE EXPERIMENTALE DU CHAPITRE II

### V- 1- 1 Synthèse des dérivés chlorés

#### V- 1- 1- 1 le chloro(pentaphénoxy)cyclotriphosphazène 5

Dans un réacteur tricol contenant une solution de  $N_3P_3Cl_6$  (8,8g, 25,2 mmol) dans le THF et de l'hydrure de sodium (3,1g, 128,8 mmol), est ajoutée goutte à goutte une solution de phénol (12,14g, 128,8 mmol) dans le même solvant. Le réacteur est maintenu à  $-10^\circ C$  à l'aide d'un cryostat durant l'ajout. Le mélange réactionnel est ensuite agité pendant 20h à température ambiante, puis centrifugé pour éliminer le chlorure de sodium formé. Après évaporation sous pression réduite du THF, le résidu obtenu est ressolubilisé dans  $CH_2Cl_2$ , lavé trois fois à l'eau, puis séché sur  $Na_2SO_4$ . Après avoir évaporé le  $CH_2Cl_2$  sur rotavapeur, l'hexa(phénoxy)cyclotriphosphazène **7** formé est cristallisé à partir d'un mélange diéthyl ether/ ether de pétrole à  $4^\circ C$ . Le solide est enfin filtré et le filtrat évaporé sur rotavapor. On obtient **5**, sous la forme d'une pâte jaunâtre (12g,  $\eta = 75\%$ )

RMN  $^{31}P$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  ppm= 22,2 (t); 6,9 (d); J= 85,0 Hz

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  ppm= 6,83-7,25 (m, 25H, arom.)

RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  ppm= 121,3 (m); 125,4 (m); 129,7 (s); 151,0 (m)

IR (KBr): 1177, 947  $cm^{-1}$  ( $\nu$  P-O-Ar); 1270  $cm^{-1}$  ( $\nu$  P=N); 1588, 1487, 1470  $cm^{-1}$  ( $\nu$  =C-C=C-, arom.); 3050  $cm^{-1}$  ( $\nu$  C-H, arom.) ..

Masse: 636  $[MH]^+$

Analyses pour  $C_{30}H_{25}ClN_3O_5P_3$

calculées:	C 56,6	H 3,9	Cl 5,6	N 6,6	P 14,6
trouvées:	C 56,8	H 4,0	Cl 5,4	N 6,6	P 14,0



V- 1- 1- 2 le 2,2-dichloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1'' biphénylyl)]  
cyclotriphosphazène 9

A une solution de  $N_3P_3Cl_6$  (5g, 14,3 mmol) dans 50 ml de chlorobenzène, sont ajoutés 5,35 g de 2,2'-dihydroxy-1,1'-biphényl (28,7 mmol), 2,26 g d'hydroxyde de sodium (57,4 mmol), du bromure de tétrabutylammonium (0,46g, 14,3 mmol) et 100 ml d'eau. Le mélange est agité vivement à température ambiante pendant 3h, puis chauffé 3h à 70°C. Les solvants sont ensuite évaporés sous pression réduite. Le résidu brun obtenu est lavé avec du chlorobenzène et de l'acétone. **9** se présente sous la forme d'une poudre blanche (6,5g,  $\eta$ = 79%).

**RMN  $^{31}P$**  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  ppm= 29,4 (t); 19,7 (d); J= 86,1 Hz

**RMN  $^1H$**  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  ppm= 7,30-7,55 (m)

**RMN  $^{13}C$**  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  ppm= 121,8 (m); 126,5 (m); 128,5 (m); 129,7 (m); 129,9 (m); 147,3 (m)

**IR** (KBr): 1172, 967  $cm^{-1}$  ( $\nu$  P-O-Ar); 1227  $cm^{-1}$  ( $\nu$  P=N); 1607, 1501, 1476  $cm^{-1}$  ( $\nu$  =C-C=C, arom.); 3066  $cm^{-1}$  ( $\nu$  C-H, arom.)

**Masse:** 575  $[MH]^+$

**Analyses** pour  $C_{24}H_{16}N_3O_4P_3Cl_2$

calculées: C 50,2 H 2,3 N 7,3 O 11,1 P 16,2 Cl 12,4

trouvées: C 50,9 H 2,9 N 7,1 O 10,9 P 16,1 Cl 12,4 ..

## V- 1- 2 Synthèses des précurseurs de polymères 11, 13 et 16

### V- 1- 2- 1 le 3,5-(diméthoxyphénoxy)(pentaphénoxy) cyclotriphosphazène 10

Une solution de 3,5-diméthoxyphénolate de sodium est préparée par réaction du 3,5-diméthoxyphénol (1,99g, 12,9 mmol) avec un excès de sodium (3g, 130mmol) dans le THF (100ml). Cette solution est ajoutée goutte à goutte à une solution de **5** (8,22 g, 12,9 mmol) en présence de bromure de tétrabutylammonium (0,5g) dans le THF. Le mélange est chauffé à 70°C pendant 48h, puis refroidi à température ambiante; enfin le THF est évaporé sous pression réduite. Le résidu obtenu est ressolubilisé dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, lavé deux fois avec une solution de soude (10%), trois fois à l'eau, puis séché sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Après avoir évaporé le solvant sur rotavapor, on obtient **10** sous forme d'une poudre blanche (6,96g, η= 72%)

**RMN <sup>31</sup>P** (CDCl<sub>3</sub>): δ= 8,76 ppm (s)

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 3,65 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 6,17 (t, 1H, arom.); 6,27 (d, 2H, arom.); 6,85-7,20 (m, 25H, arom.)

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 53,8 (s, OCH<sub>3</sub>); 98,0 (s, arom.); 99,5 (s, arom.); 121,0 (d, arom.); 124,9 (s, arom.); 129,4 (d, arom.); 150,5 (m, arom.); 153 (s, arom.); 161 (d, arom.)

**IR** (KBr): 2833 cm<sup>-1</sup> (ν C-H, OCH<sub>3</sub>); 1181, 973 cm<sup>-1</sup> (ν P-O-Ar); 1275 cm<sup>-1</sup> (ν P=N); 1614, 1588, 1488 cm<sup>-1</sup> (ν =C-C=C-, arom.); 2990 cm<sup>-1</sup> (ν C-H, arom.)

**Masse:** 754 [MH]<sup>+</sup>

**Analyses** pour C<sub>38</sub>H<sub>34</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub>P<sub>3</sub>

calculées: C 60,5    H 4,5    N 5,6    P 12,3

trouvées: C 59,9    H 4,7    N 5,4    P 11,7

V- 1- 2- 2 le 3,5-(dihydroxyphénoxy)(pentaphénoxy)  
cyclotriphosphazène 11

Une solution de tribromure de bore (3,85g, 15mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre (30ml) est ajoutée goutte à goutte dans une solution de **10** (5,8g, 7,71mmol) dans le même solvant (50ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 3h, puis transvasé dans un 50ml d'eau. Le précipité obtenu est solubilisé dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, lavé trois fois à l'eau, puis séché sur tamis moléculaire 4Å. Le solvant est évaporé sur rotavapor. On obtient un solide blanc (2,5g, η=45%).

RMN <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 8,79 (s)

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 5,95 (s, 2H, arom.); 6,15 (s, 1H, arom.); 6,85-7,20 (m, 25H, arom.)

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 100,0 (s); 101,0 (s); 121,0 (s); 125,0 (d); 129,5 (d); 150,5 (m); 152,0 (s); 157,4 (s)

IR (KBr): 3300 cm<sup>-1</sup> (ν O-H); 1179, 951 cm<sup>-1</sup> (ν P-O-Ar); 1263 cm<sup>-1</sup> (ν P=N); 1608, 1591, 1489 cm<sup>-1</sup> (ν =C-C=C-, arom.); 3040 cm<sup>-1</sup> (ν C-H, arom.)

Masse: 726 [MH]<sup>+</sup>

Analyses pour C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub>P<sub>3</sub>

calculées: C 59,6 H 4,1 N 5,8 P 12,8

trouvées: C 59,0 H 4,0 N 5,5 P 12,0

V- 1- 2- 3 le 2,2-bis(4'-méthoxyphénoxy)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioxo-  
1',1'' biphénylyl)]cyclotriphosphazène 12

Une solution de 4-méthoxyphénol (2,35g, 18,9mmol) dans le THF est ajoutée goutte à goutte à une solution de **9** (5,44g, 9,46mmol) dans le même solvant en présence d'hydruure de sodium en excès (0,48g, 20mmol). Le mélange est chauffé à 70°C pendant 24h, puis refroidi à température ambiante, et centrifugé pour éliminer

le chlorure de sodium formé ainsi que l'hydrure de sodium en excès. Le THF est évaporé et le résidu obtenu ressolubilisé dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, lavé deux fois avec une solution de soude (10%), trois fois à l'eau, puis séché sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Après évaporation du solvant, on obtient une poudre blanche (6g, η= 85%).

**RMN <sup>31</sup>P** (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 25,9 (d); 10,8 (t); J= 93,3 Hz

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 3,80 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>); 6,90 (d, 4H, arom.); 7,10 (d, 4H, arom.); 7,25-7,55 (m, 16H, arom.)

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 55,5 (s, OCH<sub>3</sub>); 114,4 (m, arom.); 122,2 (m, arom.); 122,6 (m, arom.); 125,9 (m, arom.); 128,0 (m, arom.); 129,5 (m, arom.); 129,6 (m, arom.); 146,0 (m, arom.); 147,0 (m, arom.); 155,5 (m, arom.)

**IR** (KBr): 2836 cm<sup>-1</sup> (ν C-H, OCH<sub>3</sub>); 948, 1173 cm<sup>-1</sup> (ν P-O-Ar); 1231 cm<sup>-1</sup> (ν P=N); 1607, 1503, 1476 cm<sup>-1</sup> (ν =C-C=C-, arom.); 3067 cm<sup>-1</sup> (ν C-H, arom.)

**Masse:** 750 [MH]<sup>+</sup>

**Analyses** pour C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub>P<sub>3</sub>

calculées: C 60,9 H 4,0 N 5,6 O 17,1 P 12,4

trouvées: C 60,4 H 4,1 N 5,4 O 16,8 P 12,2

V- 1- 2- 4 le 2,2-bis(4'-hydroxyphénoxy)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''- dioxy-1',1'' biphénylyl)]cyclotriphosphazène 13 ..

Une solution de BBr<sub>3</sub> (3,35g, 13,4 mmol) dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30ml) est ajoutée goutte à goutte à une solution de **12** (5g, 6,7mmol) dans le même solvant (50ml). La solution est agitée 3h à température ambiante, puis introduite dans 50ml d'eau et agitée pendant 1h. Le résidu obtenu est ressolubilisé dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, lavé deux fois à l'eau, et séché sur tamis 4Å. Après évaporation de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sous pression réduite, on obtient **13** sous forme d'une poudre blanche (3,3g, η= 68%).

**RMN <sup>31</sup>P** (acétone d<sub>6</sub>): δ ppm= 27,4 (d); 12,7 (t); J= 90,4 Hz

**RMN <sup>1</sup>H** (acétone d<sub>6</sub>): δ ppm= 6,8 (d, 4H, arom.); 7,6 (d, 4H, arom.); 6,9-7,3 (m, 16H, arom.); 8,3 (s, 2H, OH)

**RMN <sup>13</sup>C** (acétone d<sub>6</sub>): δ ppm= 116,8 (m); 122,7 (m); 122,8 (m); 122,9 (m); 127,1 (m); 129,4 (m); 130,7 (m); 143,0 (m); 148,9 (m); 155,2 (m)

**IR** (KBr): 3358 cm<sup>-1</sup> (ν OH); 951, 1175 cm<sup>-1</sup> (ν P-O-Ar); 1232 cm<sup>-1</sup> (ν P=N=); 1604, 1505, 1476 cm<sup>-1</sup> (ν =C-C=C-, arom.); 3068 cm<sup>-1</sup> (ν C-H, arom.)

**Masse:** 722 [MH]<sup>+</sup>

**Analyse** pour C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub>P<sub>3</sub>

calculées: C 59,9 H 3,6 N 5,8 O 17,7 P 12,9

trouvées: C 59,7 H 3,8 N 5,6 O 16,9 P 12,7

V- 1- 2- 5 le 4-(méthoxyphénoxy)(pentaphénoxy)cyclotriphosphazène

14

Une solution de 4-méthoxyphénol (1,62g, 13,05mmol) dans le THF est ajoutée goutte à goutte à une solution de **5** (8,30g, 13,05mmol) dans le THF en présence d'hydrure de sodium en excès (0,33g, 13,55mmol). Le mélange est chauffé à 70°C pendant 24h, refroidi à température ambiante, puis centrifugé pour éliminer le chlorure de sodium formé et l'hydrure en excès. Le THF est éliminé sous pression réduite. Le résidu obtenu est dissout dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, lavé deux fois avec une solution de soude (10%), trois fois à l'eau, puis séché sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Après évaporation de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, on obtient un solide blanc (6,7g, η= 71%).

**RMN <sup>31</sup>P** (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 9,63 (s)

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 3,80 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 6,65 (d, 2H, arom.); 6,85 (d, 2H, arom.); 6,95 (m, 10H, arom.); 7,15 (m, 15H, arom.)

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 57,0 (s, OCH<sub>3</sub>); 114,3 (s, arom.); 121,0 (s, arom.); 122,0 (s, arom.); 124,8 (s, arom.); 129,4 (s, arom.); 150,5 (m, arom.); 157,0 (m, arom.)

**IR** (KBr): 2870 cm<sup>-1</sup> (ν C-H, OCH<sub>3</sub>); 949, 1175 cm<sup>-1</sup> (ν P-O-Ar); 1265 cm<sup>-1</sup> (ν P=N); 1591, 1500, 1455 cm<sup>-1</sup> (ν =C-C=C-, arom.); 3068 cm<sup>-1</sup> (ν C-H, arom.)

**Masse:** 724 [MH]<sup>+</sup>

**Analyses** pour C<sub>37</sub>H<sub>32</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>P<sub>3</sub>

calculées: C 61,4 H 4,4 N 5,8 O 15,5 P 12,9

trouvées: C 61,6 H 4,5 N 6,1 O 15,0 P 13,1

V- 1- 2- 6 le 4-(hydroxyphénoxy)(pentaphénoxy)cyclotriphosphazène

**15**

Une solution de BBr<sub>3</sub> (2,21g, 8,85mmol) dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20ml) est ajoutée goutte à goutte à une solution de **14** (6,4g, 8,85mmol) dans le même solvant (30ml). Le mélange est agité 3h à température ambiante, puis transvasé dans un bécher d'eau distillée (50ml). La phase organique est recueillie, puis lavée trois fois à l'eau, et séchée sur tamis moléculaire 4Å. Le solvant est enfin évaporé pour obtenir **15** qui se présente sous la forme d'une poudre beige (4,75g, η= 75,7%).

**RMN <sup>31</sup>P** (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 9,16 (s)

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 5,25 (s, 1H, OH); 6,65-6,75 (m, 4H, arom.); 6,80-7,00 (m, 10H, arom.); 7,05-7,25 (m, 15H, arom.)

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 116,1 (s); 121,0 (s); 121,9 (s); 124,9 (s); 129,5 (s); 150,6 (m); 153,0 (m)

**IR** (KBr): 3277 cm<sup>-1</sup> (ν O-H); 1175, 950 cm<sup>-1</sup> (ν P-O-Ar); 1264 cm<sup>-1</sup> (ν P=N); 1591, 1501, 1455 cm<sup>-1</sup> (ν =C-C=C-, arom.); 3070 cm<sup>-1</sup> (ν C-H, arom.)

**Masse:** 710 [MH]<sup>+</sup>

**Analyses** pour C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>P<sub>3</sub>

calculées: C 60,9 H 4,2 N 5,9 O 15,8 P 13,1

trouvées: C 60,5 H 4,3 N 6,0 O 15,0 P 13,2

V- 1- 2- 7 le 4-(méthacryloyloxy-phénoxy)(pentaphénoxy)

cyclotriphosphazène 16

Une solution de chlorure de l'acide méthacrylique (0,66g, 6,35mmol) dans le THF est ajoutée goutte à goutte à une solution de **15** (4,5g, 6,35mmol) et de triéthylamine (0,64g, 6,35mmol) dans le même solvant. Après une agitation de 5h, le chlorhydrate de triéthylamine est éliminé par filtration, et le solvant évaporé sous pression réduite. Le résidu est dissout dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, lavé trois fois à l'eau, puis séché sur tamis moléculaire 4Å. Après évaporation du solvant, **16** se présente sous forme d'une graisse brune (3g, η= 61%).

**RMN** <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 8,98 (s)

**RMN** <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 2,10 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>); 5,75 (s, 1H, =CH<sub>2</sub>); 6,35 (s, 1H, =CH<sub>2</sub>); 6,80-7,00 (m, 10H, arom.); 7,05-7,25 (m, 15H, arom.)

**RMN** <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 19,1 (s, CH<sub>3</sub>); 101,0 (s, arom.); 107,8 (s, arom.); 121,1 (s, arom.); 121,8 (s, arom.); 122,3 (s, arom.); 124,9 (s, arom.); 127,0 (m, =CH<sub>2</sub>); 129,0 (m, arom.); 135,0 (m, >C=); 150,0 (s, arom.) ..

**IR** (KBr): 1737 cm<sup>-1</sup> (ν C=O); 1175, 949 cm<sup>-1</sup> (ν P-O-Ar); 1267 cm<sup>-1</sup> (ν P=N); 1595, 1492, 1455 cm<sup>-1</sup> (ν =C-C=C-, arom.); 3069,5 cm<sup>-1</sup> (ν C-H, arom.)

**Masse:** 778 [MH]<sup>+</sup>

**Analyses** pour C<sub>40</sub>H<sub>34</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub>P<sub>3</sub>

calculées: C 61,8 H 4,4 N 5,4 O 16,5 P 12,0

trouvées: C 61,0 H 4,4 N 5,0 O 16,0 P 11,2

## V- 2 PARTIE EXPERIMENTALE DU CHAPITRE III

### V- 2- 1 Synthèses des polyuréthanes

#### V- 2- 1- 1 Polyuréthanes à groupements cyclotriphosphazène pendants 17 et 18 et polyuréthane organique correspondant 19

La procédure de préparation est la suivante: Une solution, dans le benzène de **11** ou de résorcinol, de HDI ou TDI (proportion molaire diol/diisocyanate=1), et de 4-diméthylaminopyridine (0,05mol par mole de diol) est portée à reflux pendant 24h. Pendant cette période, le polymère précipite. Le mélange réactionnel est ensuite refroidi, puis centrifugé pour séparer la phase liquide de la phase solide. Le solide est lavé plusieurs fois avec du benzène, puis séché sous pression réduite. On obtient un solide blanc soluble dans le DMSO, le DMF et le THF dans le cas de **17** et **18**; et soluble dans le DMSO et le DMF dans le cas de **19**.

**RMN <sup>31</sup>P** (DMSO d<sub>6</sub>): δ ppm= 9,52 (s) **17**

δ ppm= 9,54 (s) **18**

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO d<sub>6</sub>): **17**: δ ppm= 1,4 (large, -CH<sub>2</sub>-); 1,5 (large, -CH<sub>2</sub>-), 3,0 (large, -CH<sub>2</sub>-); 6,6-6,8 (m, arom.); 7,2-7,3 (m, arom.); 10,0 (s, NH)

**18**: δ ppm= 2,1 (s, -CH<sub>3</sub>); 6,7-7,2 (m, arom.); 9,6 (s, NH); 10,3 (s; NH)

**19**: δ ppm= 1,3 (large, -CH<sub>2</sub>-); 1,5 (large, -CH<sub>2</sub>-); 6,8-7,0 (m, arom.); 7,2-7,4 (t, arom.)

**IR** (KBr): **17**: 1720 cm<sup>-1</sup> (ν C=O); 3420, 3320 cm<sup>-1</sup> (ν N-H); 1179, 948 cm<sup>-1</sup> (ν P-O-Ar); 1260 cm<sup>-1</sup> (ν P=N); 1591, 1529, 1489 cm<sup>-1</sup> (ν =C-C=C-, arom.); 2950 cm<sup>-1</sup> (ν C-H, -CH<sub>2</sub>-); 3008 cm<sup>-1</sup> (ν C-H, arom.)



**18:** 1710  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=O); 3390, 3240  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  N-H); 1178, 947  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  P-O-Ar); 1262  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  P=N); 1591, 1529, 1489  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  =C-C=C-, arom.); 2850  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-H, -CH<sub>3</sub>)

**19:** 1717  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=O); 3330  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  N-H); 2933, 2850  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-H, -CH<sub>2</sub>-); 1601, 1533, 1480  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  =C-C=C-, arom.)

**Analyses** pour C<sub>44</sub>H<sub>42</sub>N<sub>5</sub>O<sub>10</sub>P<sub>3</sub> (**17**)

calculées: C 59,1 H 4,7 N 7,8 P 10,4

trouvées: C 58,5 H 4,7 N 7,3 P 8,6

**Analyses** pour C<sub>45</sub>H<sub>36</sub>N<sub>5</sub>O<sub>10</sub>P<sub>3</sub> (**18**)

calculées: C 60,0 H 4,0 N 7,8 P 10,3

trouvées: C: 55,2 H 4,3 N 6,4 P 9,2

**Analyses** pour C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (**19**)

calculées: C 60,4 H 6,5 N 10,1 O 23,0

trouvées: C 62,7 H 6,6 N 10,0 O 22,9

V- 2- 1- 2 Polyuréthane cyclolinéaire **20** et polyuréthane organique correspondant **21**

Une solution de 0,77g (4,57mmol) de HDI dans du DMF sec (10ml) est ajoutée goutte à goutte à une solution de **13** dans le même solvant (10ml). Le mélange réactionnel est agité à 80°C pendant 48h, puis transvasé dans du méthanol froid. Le précipité ainsi obtenu est séché sous vide à 100°C pendant 12h.

On obtient 2,3g de **20** ( $\eta = 57\%$ ) soluble dans le DMSO, le DMF et le THF.

La même procédure est suivie pour la synthèse de **21**, en remplaçant **13** par le 3,3'-(éthylènedioxy)diphénol.

RMN <sup>31</sup>P (DMSO d<sub>6</sub>):  $\delta$  ppm= 26,2 (d); 11,4 (t); J= 89,8 Hz (**20**)

RMN <sup>1</sup>H (DMSO d<sub>6</sub>): **20**:  $\delta$  ppm= 1,31 (large, -CH<sub>2</sub>-); 1,46 (large, -CH<sub>2</sub>-); 3,05 (large, -CH<sub>2</sub>-); 7,11-7,62 (m, arom.); 9,53 (s, NH)

**21:**  $\delta$  ppm= 1,30 (large, -CH<sub>2</sub>-); 1,45 (large, -CH<sub>2</sub>-); 3,00 (large, -CH<sub>2</sub>-); 4,25 (s, -CH<sub>2</sub>-); 6,35 (m, arom.); 7,05 (t, arom.); 9,40 (s, NH)

**IR (KBr): 20:** 1745 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C=O); 3300-3425 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  N-H); 646, 1171 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  P-O-Ar); 1230 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  P=N); 1604, 1496 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  =C-C=C-, arom.); 3066 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C-H, arom.)

**21:** 1720 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C=O); 3331 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  N-H); 2934, 2857 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C-H, -CH<sub>2</sub>-); 1596, 1527, 1487 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  =C-C=C-, arom.)

#### **Analyses pour C<sub>44</sub>H<sub>36</sub>N<sub>5</sub>O<sub>10</sub>P<sub>3</sub> (20)**

calculées: C 59,4 H 4,3 N 7,9 O 18,0 P 10,5

trouvées: C 58,6 H 4,5 N 8,2 O 18,1 P 10,6

#### **V- 2- 2 Synthèses des polyesters 22 et 23**

La procédure de préparation des polyesters est la suivante: Une solution, dans le nitrobenzène de **11** ou de résorcinol, et de chlorure d'acide adipique (proportion molaire diol/chlorure d'acide=1), est portée à 130°C pendant 24h, puis à 140°C pendant 3h (ne pas dépasser 150°C). Le mélange est refroidi, puis le nitrobenzène est évaporé sous vide à 100°C. Le résidu est dissout dans CHCl<sub>3</sub>, et le polymère recueilli par précipitation dans le méthanol froid, puis séché sous pression réduite. Ces polymères qui sont de consistance caoutchoutique et marrons, sont solubles dans CHCl<sub>3</sub> et le THF.

**RMN <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  ppm= 8,74 (s) (**22**)

..

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 22:**  $\delta$  ppm= 1,8 (s, -CH<sub>2</sub>-); 2,5 (s, -CH<sub>2</sub>-); 6,7-7,2 (m, arom.)

**23:**  $\delta$  ppm= 1,7 (s, -CH<sub>2</sub>-); 2,6 (s, -CH<sub>2</sub>-); 6,8-7,0 (m, arom.); 7,4 (t, arom.)

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 22:**  $\delta$  ppm= 24,0 (s, -CH<sub>2</sub>-); 34,0 (s, -CH<sub>2</sub>-); 112,5 (m, arom.); 120,9 (s, arom.); 124,9 (d, arom.); 129,4 (s, arom.); 151,4 (m, arom.); 150,5 (m, arom.); 170,5 (m, -C(O)O-)

**23:**  $\delta$  ppm= 24,2 (s, -CH<sub>2</sub>-); 33,9 (s, -CH<sub>2</sub>-); 115,4 (s, arom.); 118,9 (s, arom.); 129,7 (s, arom.); 151,1 (s, arom.); 171,3 (s, -C(O)O-)

**IR (KBr): 22:** 1765 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C=O); 947, 1178 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  P-O-Ar); 1266 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  P=N); 1593, 1489, 1452 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  =C-C=C-, arom.); 3075 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C-H; arom.); 2946 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C-H, -CH<sub>2</sub>-)

**23:** 1764 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C=O); 2946 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C-H, -CH<sub>2</sub>-); 1600, 1484 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  =C-C=C-, arom.)

### Analyses pour C<sub>42</sub>H<sub>36</sub>N<sub>3</sub>O<sub>10</sub>P<sub>3</sub> (22)

calculées: C 60,4 H 4,3 N 5,0 O 19,2 P 11,1

trouvées: C 60,7 H 4,4 N 5,0 O 19,3 P 11,1

## V- 2- 3 Synthèses des polyméthacrylates

### V- 2- 3- 1 Polyméthacrylate à groupements cyclotriphosphazène pendants 24

Dans un tube, on introduit les quantités adéquates de **16**, AIBN et THF de façon à obtenir les concentrations suivantes: [**16**]= 0,9 mol/l et [AIBN]= 9 mmol/l. Après élimination de l'oxygène dissout, le tube est scellé sous vide. La polymérisation est conduite dans un bain thermostaté à 70°C pendant 3h. Après ouverture du tube, le polymère est précipité dans l'hexane, puis séché sous vide à 60°C. **24** se présente sous forme d'un solide jaunâtre ( $\eta$ = 55%).

**RMN <sup>31</sup>P** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  ppm= 9,00 (s) ..

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  ppm= 1,2-1,8 (large, -CH<sub>2</sub>- et -CH<sub>3</sub>); 6,6-7,2 (m, arom.)

**IR (KBr):**  $\delta$ = 1752 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C=O); 1177, 951 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  P-O-Ar); 1266 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  P=N); 1595, 1489; 1455 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  =C-C=C-, arom.); 3069 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C-H, arom.); 2960 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C-H, -CH<sub>2</sub>-); 2992 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C-H, -CH<sub>3</sub>)

**Analyses** pour  $C_{40}H_{34}N_3O_8P_3$ 

calculées: C 61,8 H 4,4 N 5,4 O 16,5 P 12,0

trouvées: C 61,8 H 4,4 N 5,2 O 16,0 P 11,4

V- 2- 3- 2 Polyméthacrylate organique correspondant 26*V- 2- 3- 2- 1 Le phénylméthacrylate 25*

Une solution de chlorure de l'acide méthacrylique (7,7g, 74,7mmol) dans le THF est ajoutée goutte à goutte à une solution de phénol (7,0g, 74,1mmol) et de triéthylamine (7,5g, 74,7mmol) dans le même solvant. Après une agitation de 5h, le chlorhydrate de triéthylamine est éliminé par filtration, et le solvant évaporé sous pression réduite. on obtient une graisse blanchâtre (9,8g,  $\eta = 81\%$ ).

**RMN<sup>1</sup>H** ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  ppm= 2,15 (s, 3H,  $-CH_3$ ); 5,75 (s, 1H,  $=CH_2$ ); 6,45 (s, 1H,  $=CH_2$ ); 7,15 (d, 2H, arom.); 7,20 (d, 1H, arom.); 7,40 (t, 2H, arom.)

**IR** (KBr):  $1738\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=O);  $1638\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$   $-C=C-$ ,  $-CH=CH_2$ );  $1592, 1495, 1457\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$   $=C-C=C-$ , arom.);  $2984, 2929\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-H;  $-CH_3$ );  $3065\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-H, arom.)

**Masse:** 163 [MH]<sup>+</sup>

**Analyses** de  $C_{10}H_{10}O_2$ 

calculées: C 74,3 H 6,2 O 19,8

trouvées: C 73,9 H 6,5 O 19,8

*V- 2- 3- 2- 2 Synthèse de 26*

La procédure de polymérisation est la même que celle suivie dans le cas de **24** ( $\eta = 45\%$ ).

**RMN<sup>1</sup>H** ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  ppm= 1,3-1,7 (large,  $-CH_3$ ); 2,2-2,6 (large,  $-CH_2-$ ); 6,9-7,4 (m, arom.)

IR (KBr): 1752  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=O); 2871, 2981  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-H, -CH<sub>3</sub>); 2871, 2930  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-H, -CH<sub>2</sub>-); 1591, 1494, 1457  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  =C-C=C-, arom.); 3066  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-H, arom.)

#### **Analyses pour C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>**

calculées: C 74,3    H 6,2    O 19,8

trouvées: C 72,1    H 6,3    O 19,5

### **V- 2- 4 Synthèses des copolymères aléatoires**

#### V- 2- 4- 1 Copolymères à groupements cyclotriphosphazène pendants

##### 27

La procédure est la même que celle utilisée pour la synthèse de **20**, **13** étant remplacé par des mélanges **11**-résorcinol en proportion molaire x et 1-x respectivement ; x variant de 0,1 à 0,5.

Les copolymères présentent les mêmes caractéristiques spectroscopiques que celles des homopolymères **17** et **19**.

#### V- 2- 4- 2 Copolymères cyclolinéaires 28

La réaction est conduite de la même façon que précédemment, en utilisant des mélanges **13**/3,3'-(ethylenedioxy)diphénol en proportions molaires x et 1-x (x= 0,1 et 0,3).

Ces copolymères présentent les mêmes caractéristiques spectroscopiques que celles des homopolymères **20** et **21**.

..

### **V- 2- 5 Synthèse du copolymère à blocs**

#### V- 2- 5- 1 Prépolymère polyester 29

Le mode opératoire est le même que celui utilisé pour la synthèse de **23**, en utilisant un rapport molaire résorcinol/chlorure de l'acide adipique: 1/0,9.

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  ppm= 1,85 (s,  $-\text{CH}_2-$ ); 2,60 (s,  $-\text{CH}_2-$ ); 6,15 (large, OH); 6,95 (m, arom.); 7,35 (t, arom.)

**IR** (KBr): 3446  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  O-H); 1760  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=O); 2945, 2872  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1600, 1485, 1447  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  =C-C=C-, arom.); 3074  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-H, arom.)

#### V- 2- 5- 2 Prépolymère polyuréthane 30

Le mode opératoire est le même que celui utilisé pour la synthèse de pour la synthèse de **20**, en utilisant un rapport molaire **11**/HDI: 0,9/1.

**RMN  $^{31}\text{P}$**  ( $\text{DMSO } d_6$ ):  $\delta$  ppm= 9,4 (s)

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{DMSO } d_6$ ):  $\delta$  ppm= 1,15 (large,  $-\text{CH}_2-$ ); 1,55 (large,  $-\text{CH}_2-$ ); 2,95 (large,  $-\text{CH}_2-$ ); 6,65-6,85 (m, arom.); 7,05-7,25 (m, arom.)

**IR** (KBr): 3420, 3346  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  N-H); 1751  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=O); 2269  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  NCO); 954, 1178  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  P-O-Ar); 1266  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  P=N); 2931, 2857  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1593, 1488, 1454  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  =C-C=C-, arom.); 3065  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-H, arom.)

#### V- 2- 5- 3 Copolymère à blocs 31

La synthèse est conduite en mélangeant les deux prépolymères **30** et **29** dans les proportions 1/1 dans le nitrobenzène à 80°C pendant 24h. Après évaporation du solvant, le résidu est dissout dans le  $\text{CHCl}_3$ , puis le polymère récupéré par précipitation dans l'ether de pétrole.

**RMN  $^{31}\text{P}$**  ( $\text{DMSO } d_6$ ):  $\delta$  ppm= 8,78 (s)

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{DMSO } d_6$ ):  $\delta$  ppm= 1,30 (large,  $-\text{CH}_2-$ ); 1,65 (large,  $-\text{CH}_2-$ ); 2,55 (large,  $-\text{CH}_2-$ ); 3,00 (large,  $-\text{CH}_2-$ ); 6,40-7,30 (large, arom.)

**IR** (KBr): 1784  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=O); 3334  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  N-H); 1177, 948  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  P-O-Ar); 1261  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  P=N); 1594, 1487, 1455  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  =C-C=C-, arom.); 2934, 2860  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-H,

-CH<sub>2</sub>-); 3066 cm<sup>-1</sup> (ν C-H, arom.)

## V- 3 PARTIE EXPERIMENTALE DU CHAPITRE IV

### V- 3- 1 Synthèse d'un PU(CPZ) porteur de fonctions allyliques

#### V- 3- 1- 1 Synthèse du précurseur de polymérisation

##### *V- 3- 1- 1- 1 Dérivé chloré 32*

La synthèse est conduite de la même façon que celle de **5**, en faisant réagir sur N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub> un mélange phénol/o-allylphénol dans les proportions molaires, N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>/Phénol/ o-allylphénol = 1/4,5/0,55. η= 45%.

**RMN <sup>31</sup>P** (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 7,02 (d); 6,87 (d); 22,34 (t); 22,21 (t); J= 82Hz

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 3,3 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 5,0 (m, 2H, =CH<sub>2</sub>); 5,8 (m, 1H, -CH=); 7,4-6,8 (m, arom.)

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 37 (s, -CH<sub>2</sub>-); 117 (m, -CH=); 121 (m, arom.); 125 (m, arom.); 125 (s, arom.); 128 (m, arom.); 129 (s, arom.); 129 (s, arom.); 133 (s, =CH<sub>2</sub>); 137 (s, arom.); 150 (m, arom.); 151 (m, arom.)

**IR** (KBr): 952, 1177 cm<sup>-1</sup> (ν P-O-Ar); 1267 cm<sup>-1</sup> (ν P=N); 1590, 1488, 1455 cm<sup>-1</sup> (ν =C-C=C-, arom.); 3066 cm<sup>-1</sup> (ν C-H, arom.)

**Analyse élémentaire trouvée:** C 59,7    H 4,2    N 6,2    O 12,3    P 13,5    Cl 4,5

##### *V- 3- 1- 1- 2 Dérivé méthoxylé 33*

Elle est conduite à partir de **32** de la même façon que pour **10**. η= 66%.

**RMN <sup>31</sup>P** (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 8,74 ppm (m)

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 3,2 (m, -CH<sub>2</sub>-); 3,7 (s, OCH<sub>3</sub>); 5,0 (m, =CH<sub>2</sub>); 5,8 (m, -CH=); 6,2-6,4 (m, arom.); 6,8-7,2 (m, arom.)

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 33 (s, -CH<sub>2</sub>-); 55 (s, OCH<sub>3</sub>); 98 (s, arom.); 100 (s, arom.); 117 (m, -CH=); 121 (m, arom.); 125 (m, arom.); 127 (s, arom.); 129 (m, arom.); 130 (m, =CH<sub>2</sub>); 137 (m, arom.); 150 (s, arom.); 153 (m, arom.); 161 (s, arom.)

**IR** (KBr): 2842 cm<sup>-1</sup> (ν C-H, OCH<sub>3</sub>); 949, 1177 cm<sup>-1</sup> (ν P-O-Ar); 1263 cm<sup>-1</sup> (ν P=N); 1590, 1488, 1455 cm<sup>-1</sup> (ν =C-C=C-, arom.); 1614 cm<sup>-1</sup> (ν C=C, -CH=CH<sub>2</sub>); 3067 cm<sup>-1</sup> (ν C-H, arom.)

**Analyse élémentaire trouvée:** C 61,65 H 4,65 N 5,47 O 16,18 P 11,76

#### V- 3- 1- 1-3 Précurseur **34**

Elle est conduite à partir de **33** de la même façon que pour **11**. η= 73%.

**RMN <sup>31</sup>P** (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 8,94 (m)

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 3,25 (m, -CH<sub>2</sub>-); 4,95 (m, =CH<sub>2</sub>); 5,85 (m, -CH=); 6,00-6,10 (m, arom.); 6,85-7,20 (m, arom.)

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 32,0 (s, -CH<sub>2</sub>-); 98,0 (s, arom.); 101,0 (s, arom.); 118,0 (m, -CH=); 121,1 (s, arom.); 121,2 (s, arom.); 125,2 (d, arom.); 129,7 (m, arom.); 130,1 (s, =CH<sub>2</sub>); 138 (m, arom.); 150,0 (m, arom.); 153,0 (m, arom.); 158,0 (s, arom.)

**IR** (KBr): 3272 cm<sup>-1</sup> (ν O-H); 1177, 951 cm<sup>-1</sup> (ν P-O-Ar); 1592, 1488, 1454 cm<sup>-1</sup> (ν =C-C=C-, arom.); 3068 cm<sup>-1</sup> (ν C-H, arom.)

#### V- 3- 1- 2 Synthèse du polyuréthane **35**

Elle est identique à celle de **17**, en remplaçant **13** par **34**.

**RMN <sup>31</sup>P** (DMSO d<sub>6</sub>): δ ppm= 9,46 (m)



**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO d<sub>6</sub>): δ ppm= 1,33 (large, -CH<sub>2</sub>-); 3,03 (large, -CH<sub>2</sub>-); 4,90 (m, =CH<sub>2</sub>); 5,80 (m, -CH=); 6,80-7,70 (large, arom.); 9,97 (s, NH)

**IR** (KBr): 1738 cm<sup>-1</sup> (ν C=O); 3338 cm<sup>-1</sup> (ν N-H); 1178, 949 cm<sup>-1</sup> (ν P-O-Ar); 1261 cm<sup>-1</sup> (ν P=N); 1591, 1488, 1455 cm<sup>-1</sup> (ν =C-C=C-, arom.); 3069 cm<sup>-1</sup> (ν C-H, arom.); 2944, 2859 cm<sup>-1</sup> (ν C-H, -CH<sub>2</sub>-)

### V- 3- 2 Synthèse d'un PmA(CPZ) porteur de fonctions ethyles

#### V- 3- 2- 1 Synthèse du précurseur de polymérisation

##### V- 3- 2- 1- 1 Dérivé chloré **36**

La procédure est la même que celle utilisée pour la synthèse de **5**: Réaction sur N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub> du 4-ethylphénol dans les proportions molaires 1/5,1. η= 65%.

**RMN <sup>31</sup>P** (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 22,47 (t); 7,30 (d); J= 82,5 Hz

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 1,2 (t, 15H, -CH<sub>3</sub>); 2,6 (q, 10H, -CH<sub>2</sub>-); 6,8-7,1 (m, 20H, arom.)

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 15,6 (s, -CH<sub>3</sub>); 28,2 (s, -CH<sub>2</sub>-); 121,0 (m, arom.); 128,7 (m, arom.); 141,0 (m, arom.); 149,0 (m, arom.)

**IR** (KBr): 2869, 2963 cm<sup>-1</sup> (ν C-H, -CH<sub>3</sub>); 2861, 2927 cm<sup>-1</sup> (ν C-H, -CH<sub>2</sub>-); 1179, 952 cm<sup>-1</sup> (ν P-O-Ar); 1268 cm<sup>-1</sup> (ν P=N); 1605, 1505, 1458 cm<sup>-1</sup> (ν =C-C=C-, arom.); 3035 cm<sup>-1</sup> (ν C-H, arom.)

**Masse:** 776 [MH]<sup>+</sup>

#### **Analyses** pour C<sub>40</sub>H<sub>45</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>P<sub>3</sub>Cl

calculées: C 61,9 H 5,8 N 5,4 O 10,3 P 12,0 Cl 4,6

trouvées: C 62,0 H 6,0 N 5,3 O 10,4 P 11,8 Cl 4,4

V- 3- 1- 2- 2 Dérivé méthoxylé 37

La procédure est celle utilisée pour la synthèse de **14**, **36** remplaçant **5**.  $\eta = 72\%$ .

RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  ppm= 9,45 (s)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  ppm= 1,24 (t, 15H,  $-\text{CH}_2-$ ); 2,67 (q, 10H,  $-\text{CH}_3$ ); 3,80 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 6,69-7,06 (m, 24H, arom.)

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  ppm= 15,6 (s,  $-\text{CH}_3$ ); 28,2 (s,  $-\text{CH}_2-$ ); 55,5 (s,  $\text{OCH}_3$ ); 114,2 (s, arom.); 120,9 (s, arom.); 122,0 (s, arom.); 128,6 (s, arom.); 140,5 (s, arom.); 145,0 (s, arom.); 148,7 (m, arom.); 157,0 (m, arom.)

IR (KBr):  $2833\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-H,  $\text{OCH}_3$ );  $2872, 2964\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-H,  $-\text{CH}_3$ );  $2872, 2931\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-H,  $-\text{CH}_2-$ );  $1176, 952\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  P-O-Ar);  $1264\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  P=N);  $1605, 1503, 1461\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  =C-C=C-, arom.);  $3033\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-H, arom.)

Masse: 864  $[\text{MH}]^+$

Analyses pour  $\text{C}_{47}\text{H}_{52}\text{N}_3\text{O}_7\text{P}_3$

calculées: C 65,3 H 6,0 N 4,9 O 13,0 P 10,8

trouvées: C 65,6 H 6,2 N 4,8 O 12,5 P 10,6

V- 3- 1- 2- 3 Dérivé hydroxylé 38

Elle est identique à celle de **15**.  $\eta = 70\%$ .

RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  ppm= 9,29 (s)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  ppm= 1,20 (t, 15H,  $-\text{CH}_3$ ); 2,57 (q, 10H,  $-\text{CH}_2-$ ); 4,76 (s, 1H, OH); 6,55-6,75 (m, 4H, arom.); 6,8-7,05 (m, 20H, arom.)

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 15,6 (s, -CH<sub>3</sub>); 28,2 (s, -CH<sub>2</sub>-); 114,1 (m, arom.); 120,8 (m, arom.); 122,0 (m, arom.); 128,5 (m, arom.); 140,6 (m, arom.); 146,0 (m, arom.); 148,6 (m, arom.); 156,0 (m, arom.)

**IR** (KBr): 3238 cm<sup>-1</sup> (ν O-H); 2870, 2964 cm<sup>-1</sup> (ν C-H, -CH<sub>3</sub>); 2872, 2930 cm<sup>-1</sup> (ν C-H, -CH<sub>2</sub>-); 1180, 955 cm<sup>-1</sup> (ν P-O-Ar); 1267,1 cm<sup>-1</sup> (ν P=N); 1604, 1505, 1456 cm<sup>-1</sup> (ν =C-C=C-, arom.); 3035 cm<sup>-1</sup> (ν C-H, arom.)

**Masse:** 850 [MH]<sup>+</sup>

**Analyses** pour C<sub>46</sub>H<sub>50</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>P<sub>3</sub>

calculées: C 65,0 H 5,9 N 4,9 O 13,2 P 10,9

trouvées: C 64,4 H 6,0 N 4,7 O 12,7 P 10,2

*V- 3- 1- 2- 4 Précurseur 39*

Elle est identique à celle de **16**. η= 95%.

**RMN <sup>31</sup>P** (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 9,33

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 1,23 (t, 15H, -CH<sub>3</sub>); 2,01 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>); 2,56 (q, 10H, -CH<sub>2</sub>-); 5,75 (s, 1H, =CH<sub>2</sub>); 6,33 (s, 1H, =CH<sub>2</sub>); 6,80-7,05 (m, 24H, arom.)

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm= 15,6 (s, -CH<sub>3</sub>); 18,4 (s, -CH<sub>3</sub>); 28,2 (s, -CH<sub>2</sub>-); 100,3 (s, arom.); 114,2 (m, arom.); 120,9 (m, arom.); 121,8 (m, arom.); 122,2 (m, arom.); 127,2 (m, =CH<sub>2</sub>); 128,6 (m, arom.); 134,0 (m, >C=); 140,5 (m, arom.); 148,6 (m, arom.)

**IR** (KBr): 1738 cm<sup>-1</sup> (ν C=O); 2871, 2964 cm<sup>-1</sup> (ν C-H, -CH<sub>3</sub>); 2871, 2929 cm<sup>-1</sup> (ν C-H, -CH<sub>2</sub>-); 1180, 953 cm<sup>-1</sup> (ν P-O-Ar); 1267 cm<sup>-1</sup> (ν P=N); 1605, 1504, 1457 cm<sup>-1</sup> (ν =C-C=C-, arom.); 3034 cm<sup>-1</sup> (ν C-H, arom.)

**Masse:** 918 [MH]<sup>+</sup>

**Analyses pour  $C_{50}H_{54}N_3O_8P_3$**

calculées: C 65,5 H 5,9 N 4,6 O 14,0 P 10,1

trouvées: C 65,9 H 6,5 N 4,5 O 13,0 P 9,7

**V- 3- 2- 2 Synthèse du polymère 40**

La procédure de polymérisation est la même que celle utilisée dans le cas de **24**, à partir de **39**.  $\eta = 55\%$ .

**RMN  $^{31}P$**  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  ppm = 9,30 (s)

**RMN  $^1H$**  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  ppm = 0,9-1,3 (large, 18H,  $-CH_3$ ); 2,3-2,6 (large, 12H,  $-CH_2-$ ); 6,5-7,2 (large, 18H, arom.)

**IR** (KBr): 1751  $cm^{-1}$  ( $\nu$  C=O); 2872, 2964  $cm^{-1}$  ( $\nu$  C-H,  $-CH_3$ ); 2872, 2931  $cm^{-1}$  ( $\nu$  C-H,  $-CH_2-$ ); 1180, 952  $cm^{-1}$  ( $\nu$  P-O-Ar); 1267  $cm^{-1}$  ( $\nu$  P=N); 1605, 1503, 1456  $cm^{-1}$  ( $\nu$  =C-C=C-, arom.); 3034  $cm^{-1}$  ( $\nu$  C-H, arom.)

**Analyses pour  $C_{50}H_{54}N_3O_8P_3$**

calculées: C 65,5 H 5,9 N 4,6 O 14,0 P 10,1

trouvées: C 65,5 H 6,1 N 4,5 O 14,2 P 9,8

## **CONCLUSION**

L'objectif des travaux décrits dans cette thèse, était de montrer qu'il est possible de synthétiser de nouveaux polymères hybrides organiques-inorganiques, à partir de cyclotriphosphazènes correctement fonctionnalisés, et ainsi d'élargir encore le champ d'applications de certains polymères organiques conventionnels.

Le premier chapitre consiste en une mise au point bibliographique sur les cyclophosphazènes. Il est surtout destiné à mettre en relief la grande richesse de cette famille de composés organominéraux, richesse liée en grande partie à la réactivité de l'hexachlorocyclotriphosphazène, précurseur d'un grand nombre d'organocyclotriphosphazènes.

Dans le second chapitre, nous décrivons une stratégie de synthèse multi-étapes permettant l'obtention de quatre cyclotriphosphazènes originaux, susceptibles de jouer le rôle de monomères précurseurs de polymères. Il s'agit de dérivés porteurs de une ou deux fonctions hydroxyle, ou d'une fonction méthacrylate :

- Le (4-hydroxyphénoxy)penta(phénoxy)cyclotriphosphazène **15**,
- Le (3,5-dihydroxyphénoxy)penta(phénoxy)cyclotriphosphazène **11**,
- Le 2,2-bis(4'-hydroxyphénoxy)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-biphénylyl)]cyclotriphosphazène **13**,
- Le (4-méthacryloyloxy-phénoxy)penta(phénoxy)cyclotriphosphazène **16**.

Les structures cristallines de deux composés intermédiaires, le 2,2-dichloro-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-biphénylyl)]cyclotriphosphazène (**9**) et le 2,2-bis(4'-méthoxyphénoxy)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-biphénylyl)]cyclotriphosphazène (**12**), y sont également décrites.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des réactions permettant de passer des précurseurs précédents, aux polymères hybrides recherchés.

C'est ainsi qu'ont été préparés :

- des polyuréthanes et polyesters à groupements cyclotriphosphazène pendants, de même que des polyuréthanes cyclolinéaires, par réaction de polycondensation entre les monomères hydroxylés, **11** et **13**, et des diisocyanates ;
- des polyméthacrylates à groupements cyclotriphosphazène pendants par polymérisation radicalaire du monomère méthacrylique **16**.

Les phénoxycyclotriphosphazènes introduits dans ces nouveaux polymères, sont caractérisés par une bonne stabilité thermique. Pour juger de leur rôle, nous avons donc, dans chaque cas, préparé un polymère organique dont la structure ne se différencie des précédentes que par l'absence du cycle inorganique ; puis comparé leurs courbes de décomposition thermique sous air.

Nous montrons ainsi, qu'il est possible d'améliorer de façon sensible la stabilité thermique de certains polyuréthanes et polyméthacrylates.

Ces résultats nous ont enfin conduit à étendre l'étude, à la synthèse, à partir de monomères organiques et de cyclotriphosphazènes, de copolymères aléatoires de polyuréthanes et de copolymères à blocs polyester-polyuréthane.

Dans le quatrième chapitre, nous décrivons un exemple d'utilisation de ces nouveaux polymères hybrides, avec le greffage radicalaire d'un polyuréthane et d'un polyméthacrylate, à groupements cyclotriphosphazène fonctionnalisés pendants, en surface de films de polyéthylène et de poly(vinylalcool) respectivement.

La spectrométrie Infrarouge (ATR), les mesures d'angles de contact et l'analyse XPS permettent de mettre en évidence la modification superficielle des films, et le rôle joué par les substituants du cyclotriphosphazène.

Dans le cas du dérivé méthacrylique, la polymérisation radicalaire directe du précurseur cyclotriphosphazène à la surface d'un film de poly(vinylalcool) a été réalisée -thermiquement, en présence d'un initiateur de radicaux, - et par voie radiative (rayonnement UV) en présence d'un photoamorceur.

La cinquième chapitre est consacré à la description des méthodes de synthèse utilisées, et à la caractérisation des composés obtenus.

Tous les monomères et polymères décrits dans ce travail ne constituent que des exemples, de ce que nous permet d'entrevoir l'exceptionnelle adaptabilité de l'hexachlorocyclotriphosphazène aux objectifs d'applications.

Il resterait maintenant à étudier en détail les propriétés des polymères ou copolymères préparés, ainsi que leur éventuelle modulation en fonction de la nature des substituants portés par les atomes de phosphore dans le cycle phosphazène.

En tout état de cause, ce travail ouvre, nous semble-t-il, d'intéressantes perspectives, aussi bien en ce qui concerne la modification des propriétés massiques, que superficielles des polymères organiques conventionnels.

