

Les « mardis » de la chimie du durable

Synthèse de retardateurs de flamme sans halogène à partir de synthons biosourcés pour l'élaboration de revêtements à faible impact environnemental



19 octobre 2022

Maxinne DENIS

Directeurs de thèse

Dr. Claire NEGRELL
Dr. Sylvain CAILLOL



Société Chimique de France

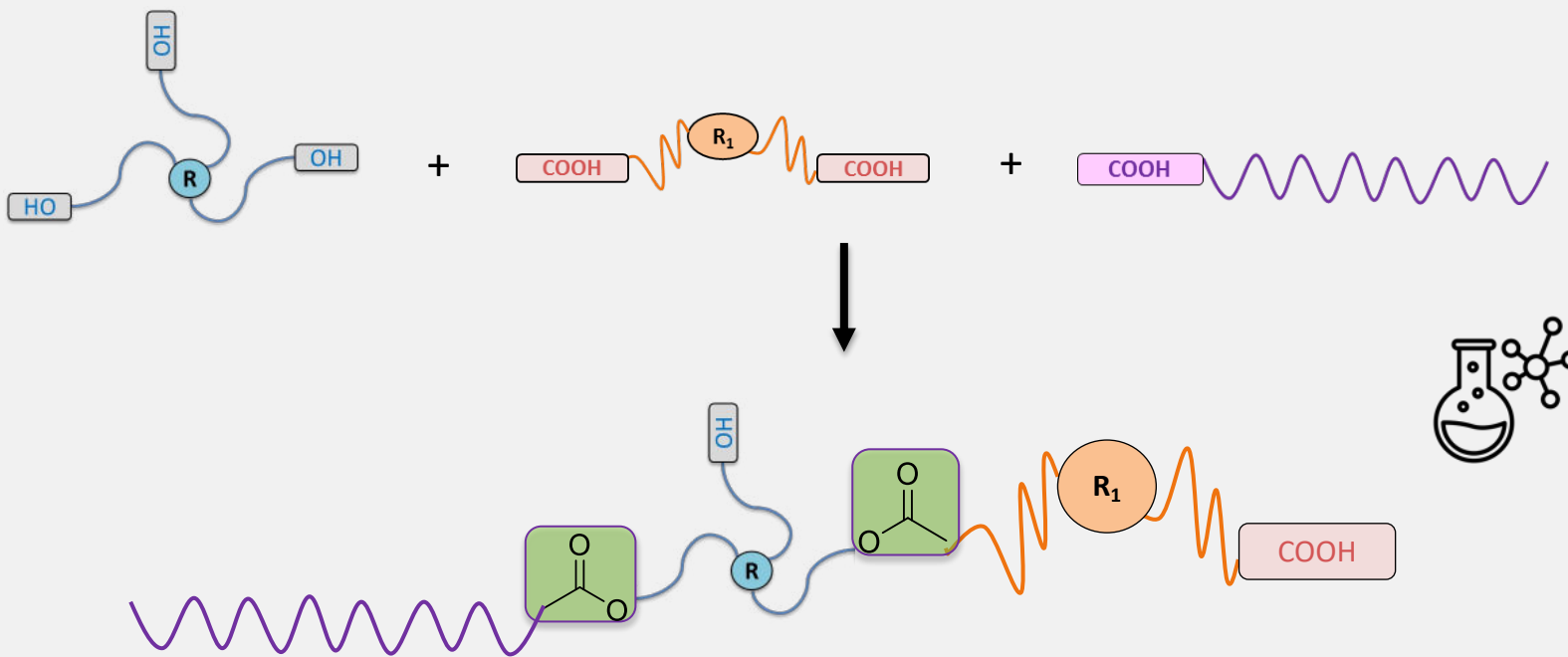
Directeurs industriels

Dr. Damien LE BORGNE
Laurent CUBIZOLLES



Lixol

- Résines alkydes : 3 000 tonnes / an



Résines alkydes

- Classement : longueur en huile

Courtes

< 40 %_m huile

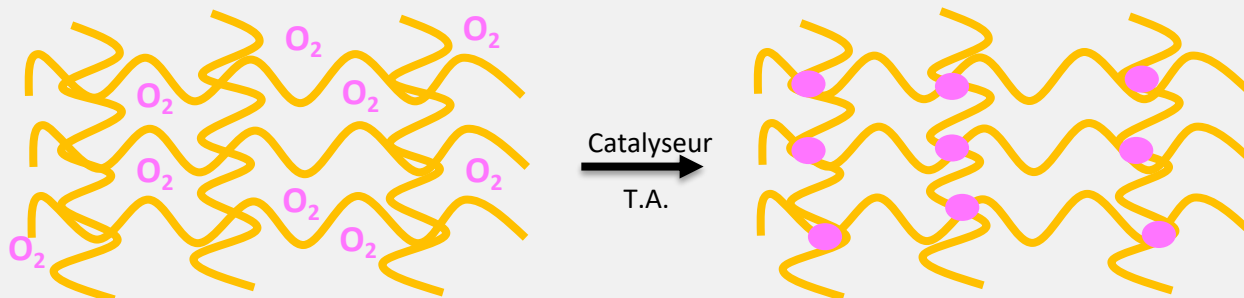
Moyennes

40-60 %_m huile

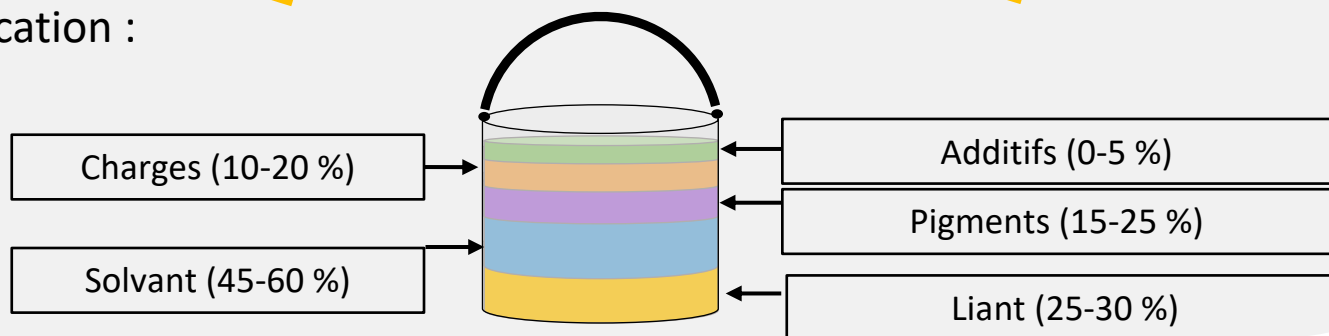
Longues

> 60 %_m huile

- Réticulation :

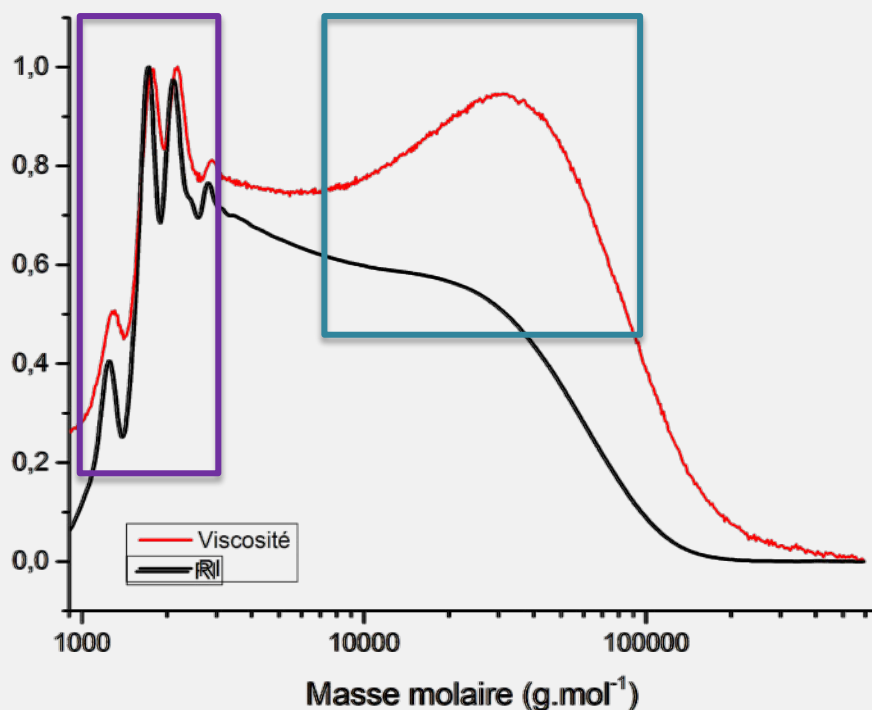


- Application :



Résines alkydes

○ Caractérisation par SEC

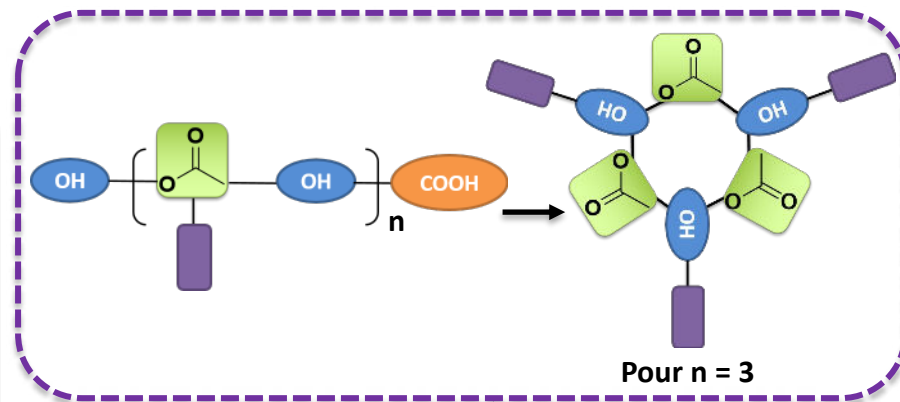


Indice de polydispersité élevé :

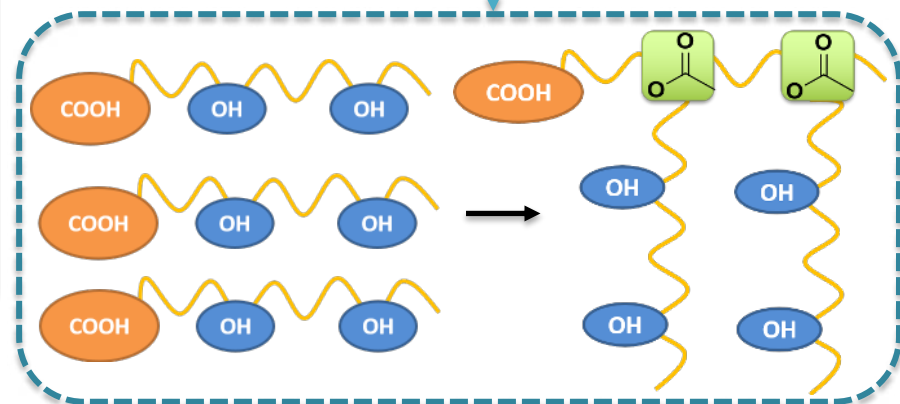
< 3 – 50 >

Longue en huile

Courte en huile

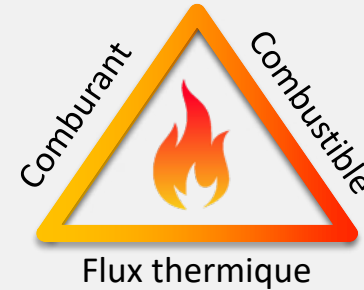


- 🔥 Faibles masses molaires : cyclisations
- 🔥 Hautes masses molaires : hyperbranchements

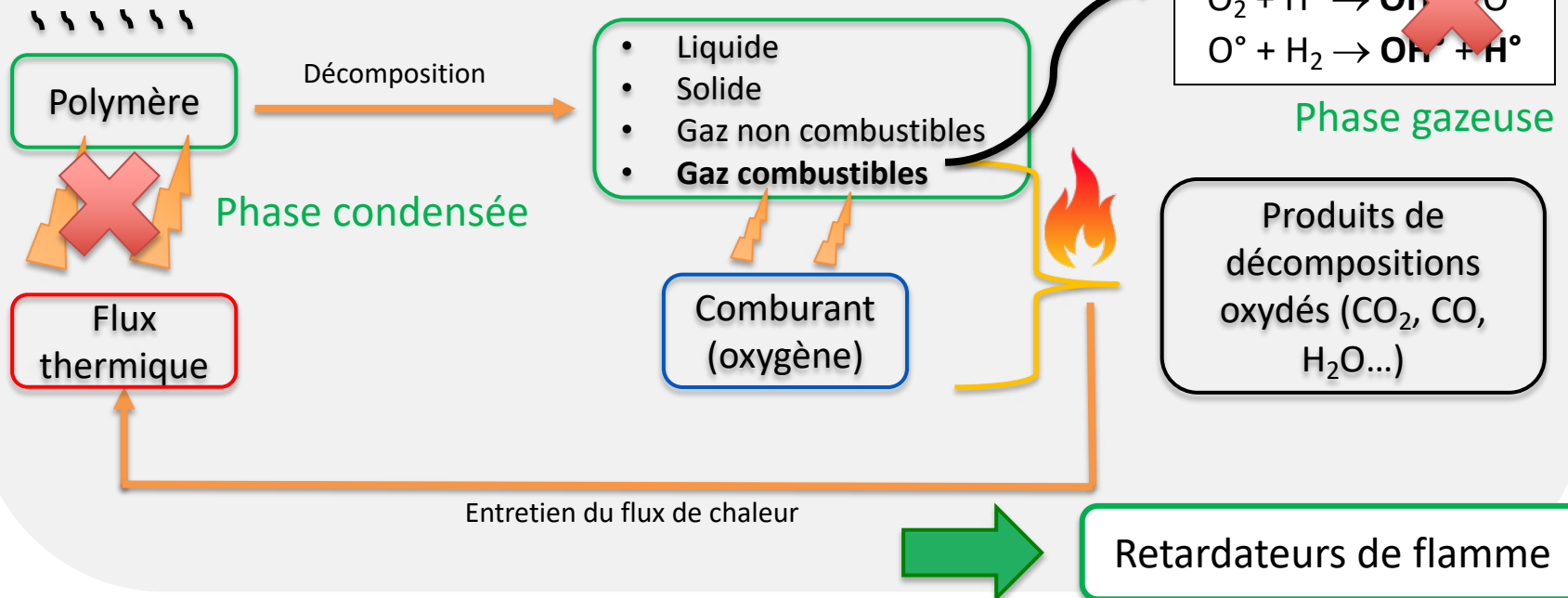


Problématique

- Haute teneur en carbone et hydrogène



- Décomposition d'un polymère



Minéraux

- Graphite expansé¹
- Argile + ammonium quaternaire²
- Nanoparticules (NiO)³

Action en phase gazeuse et condensée

Efficaces à taux variables
(de 3 %_m à 60 %_m)

Additifs

Nanoparticules

Lessivage

Modification des prop. mécaniques

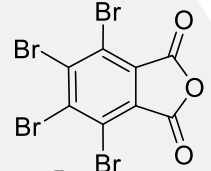
¹ Xu et al., *Polymer degradation and stability.*, **2019**, 161, 114-120

² E. Madiebo et al., *Arabian Journal for Science and Engineering*, **2016**, 41(12), 4753-4761

³ P. Gogoi et al., *J. Appl. Polym.Sci.*, **2015**, 132 (8), 41490

Halogénés

- Chloration des liaisons C=C⁴
- Anhydride tétrabromophthalique⁵



Action en phase gazeuse
Efficaces à faible taux (< 20 %_m)
Réactifs : liaisons covalentes

Dégagement de fumées et de gaz toxiques

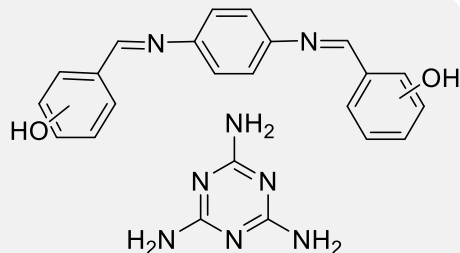
Nocif pour l'homme et l'environnement

⁴ E. Ikhuoria et al., *Progress in Organic Coatings*, **2007**, 59(2), 134-137

⁵ H. A. El-Wahab et al., *Journal of coatings Technology and Research*, **2014**, 12(1), 97-105

Azotés

- Melamine⁶
- Bases de Schiff⁷



Action en phase gazeuse

Additifs



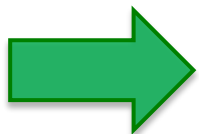
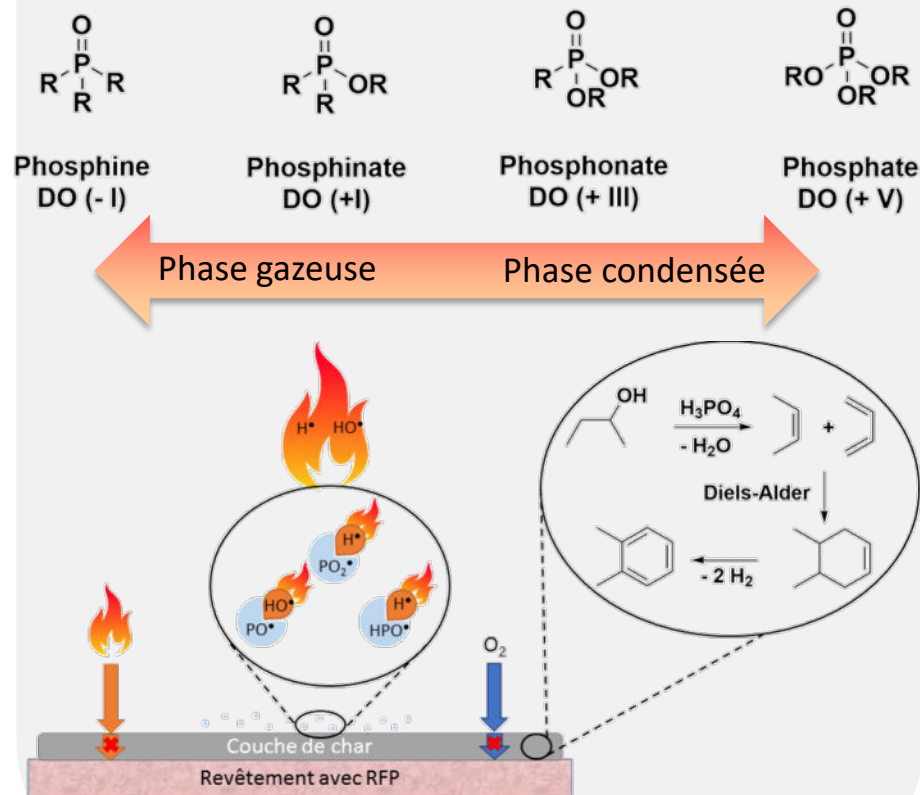
Lessivage

Efficace en synergie avec des hétéroatomes

⁶ L. Lowden *et al.*, *Fire Science Reviews*, **2013**, 2(1), 4

⁷ H. A. El-Wahab *et al.*, *Pigment and Resin Technology*, **2015**, 44(2), 101-108

Phosphorés



- 🔥 2 modes d'action
- 🔥 Plus respectueux de l'environnement et moins nocif

- Acide phosphorique (phosphate) HO-P(=O)(OH)OH

Additifs

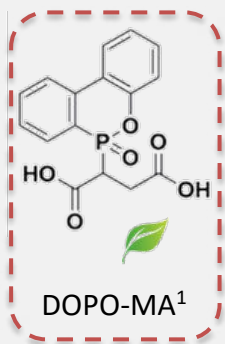
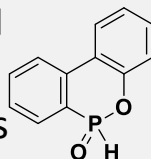


Lessivage

Polycondensation

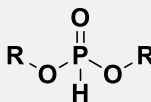
- Fonctions réactives : -OH ou -COOH

- Phosphinate : DOPO et dérivés



Efficace à faible taux
($< 20\%_m$)

- Phosphonate : phosphites et dérivés



- Phosphate

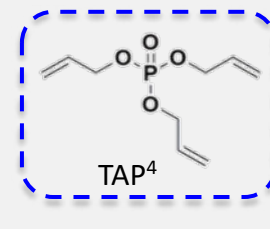
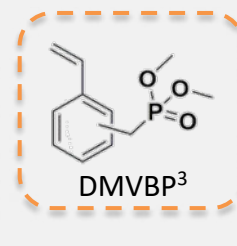
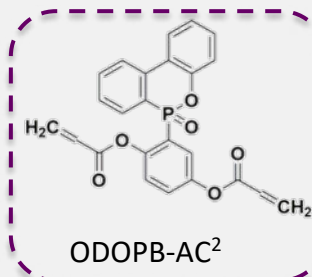
hydrolysables

¹Lin, C. et al., *Journal of Applied Polymer Science*, **2000**, 78, 228–235.

Post-fonctionnalisation

- Fonctions réactives : vinyliques

- Phosphinate, phosphonate, et phosphate :



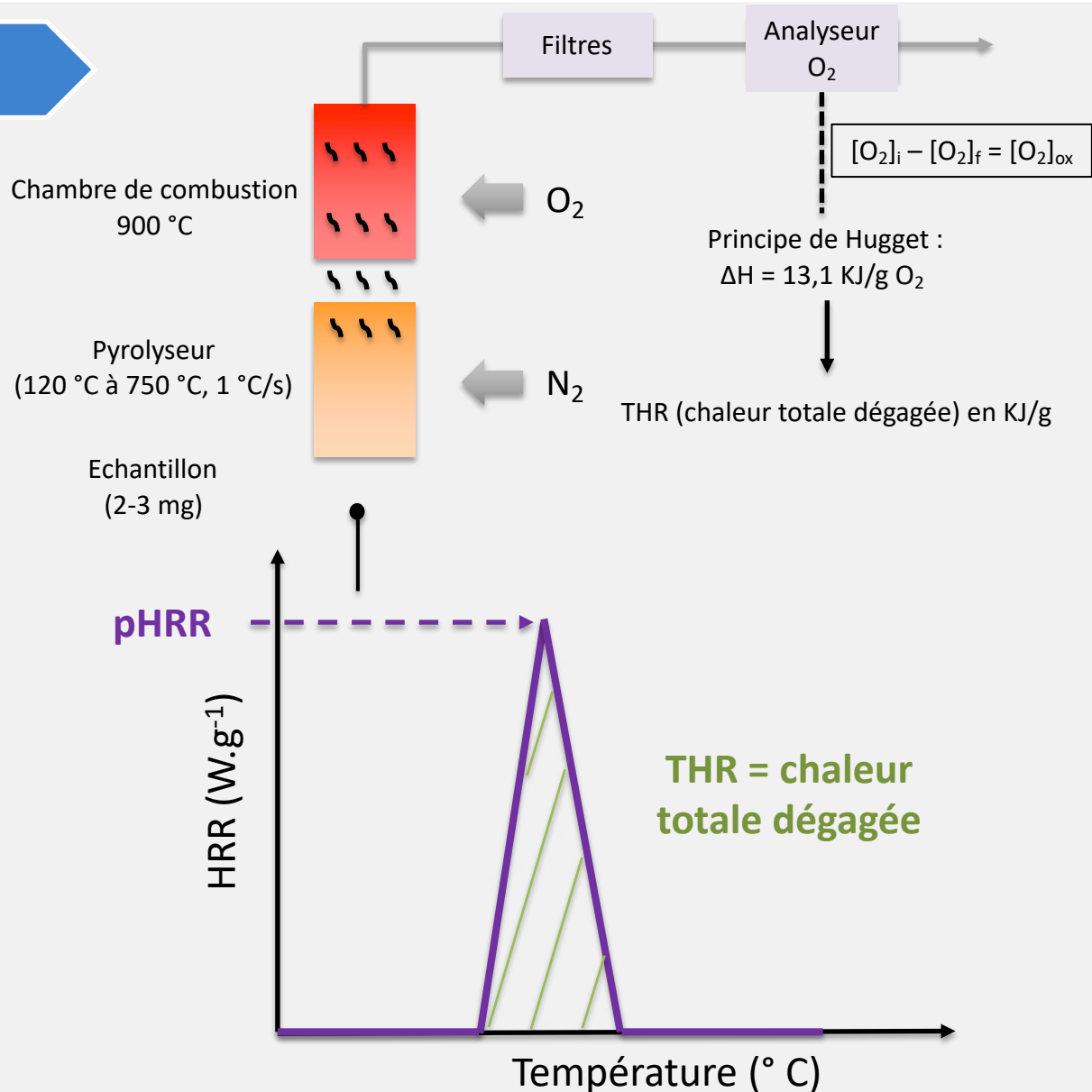
Efficace à faible taux ($< 20\%_m$)
Amélioration prop. mécaniques

²Bai, Z., et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, 52, 12855-12864.

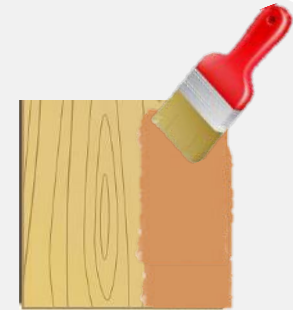
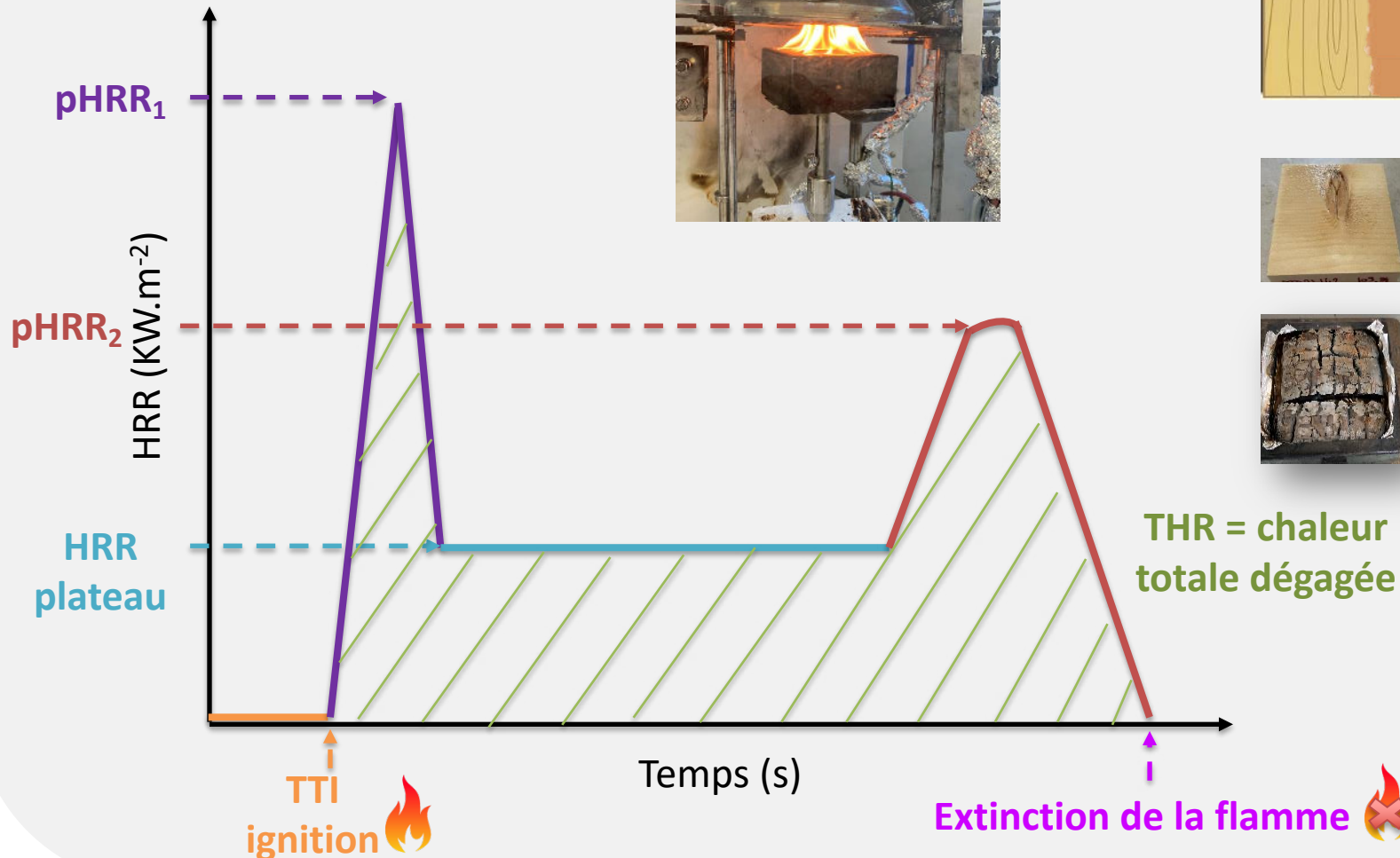
³Tibiletti, L. et al., *Polym. Degrad. Stab.*, **2012**, 97, 2602-2610.

⁴Wazarkar, K. et al., *Polym. Compos.*, **2017**, 38, 1483-1491.

PCFC



Cône calorimètre



Avant combustion



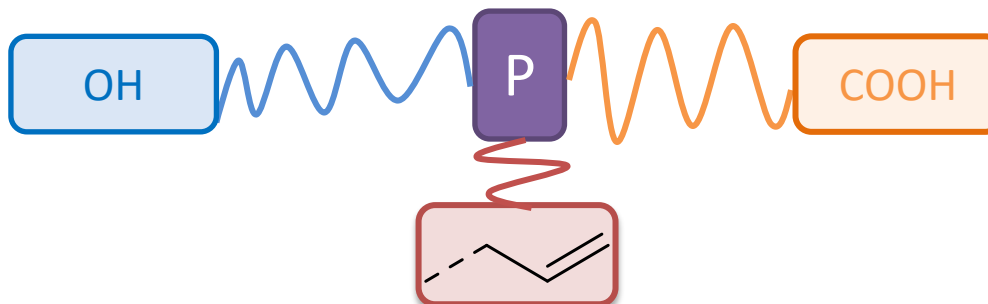
Après combustion

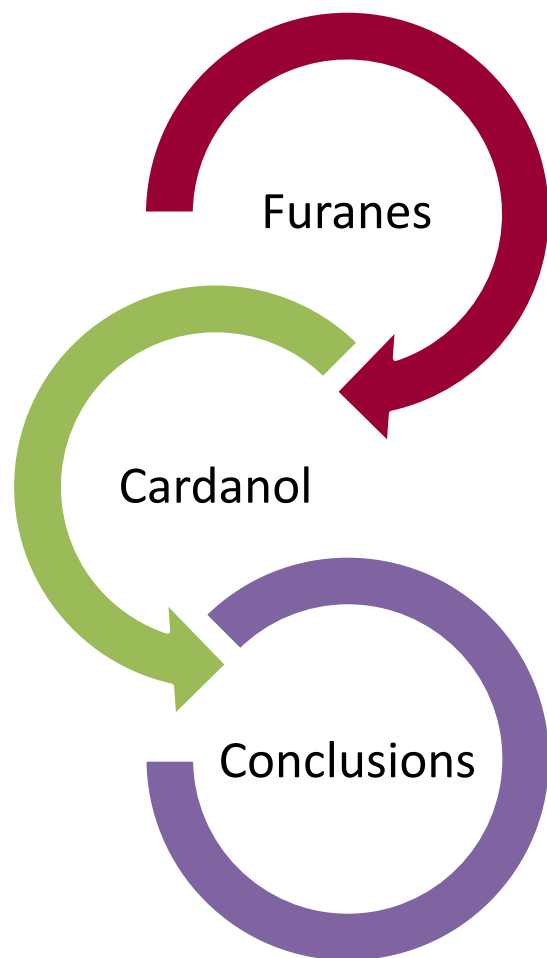
Objectifs

- Retardateurs de flamme à faible impact environnemental
- Conservation des propriétés des résines alkydes
 - Temps de séchage (< 7h)
 - Adhésion : excellente
- Efficace et durable dans le temps

Stratégies

- Retardateurs de flamme phosphorés
- Faible taux de RFP à introduire
- Formation de liaisons covalentes avec les résines alkydes
 - Fonctions réactives





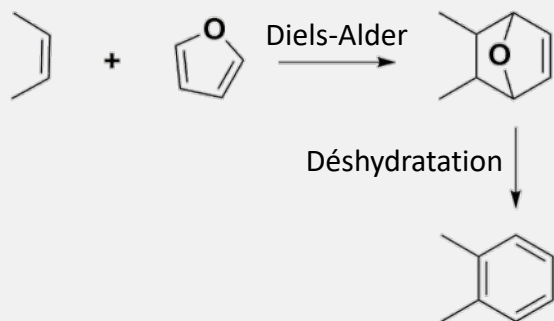
Polycondensation de résines alkydes avec des molécules phosphorés furaniques

Post-fonctionnalisation de résines alkydes avec des molécules cardanol phosphorés

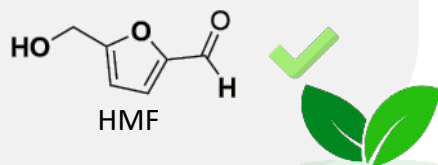
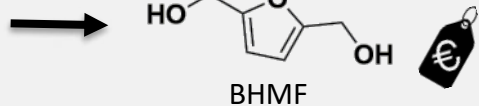
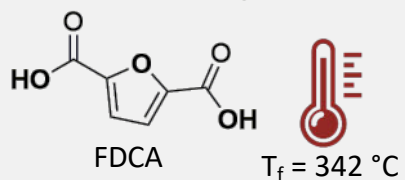
Conclusions

Stratégie

- Favorise la formation de char

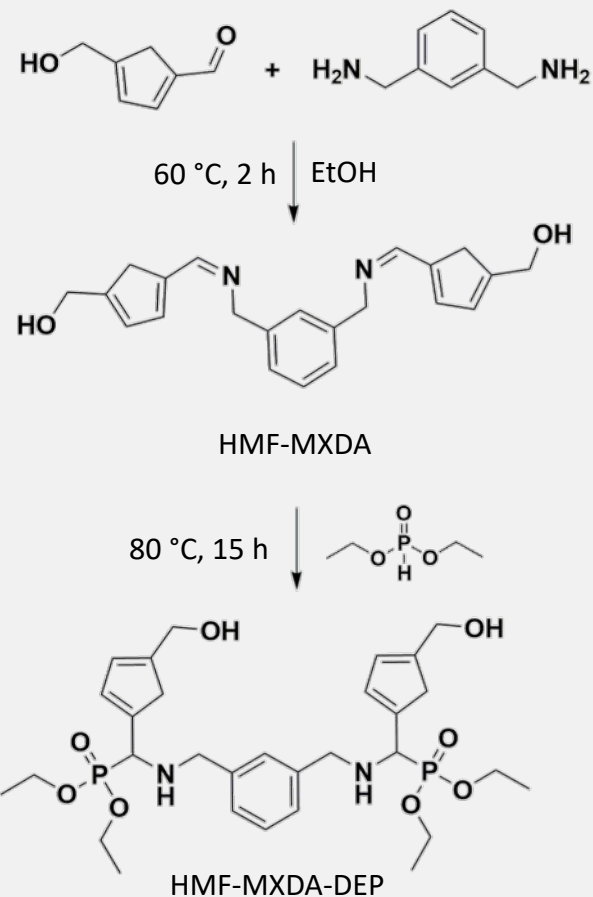


- Ressources renouvelables



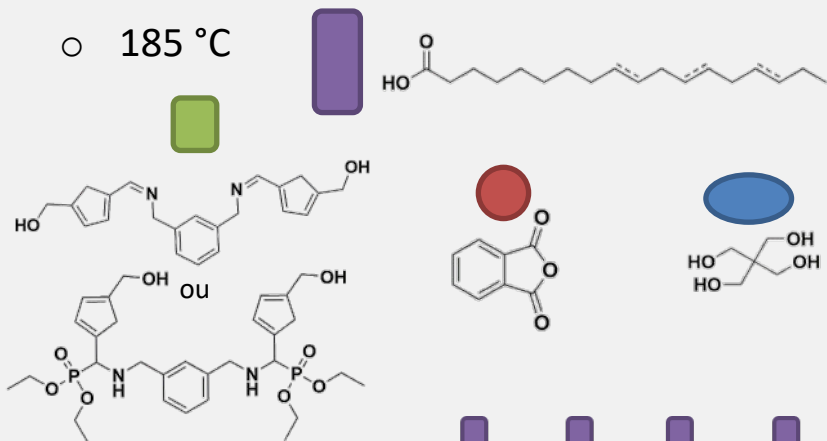
Synthèse

- Réaction de Kabachnik Fields

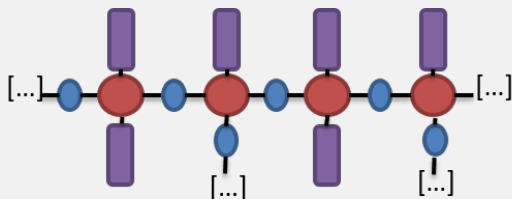


Polycondensation

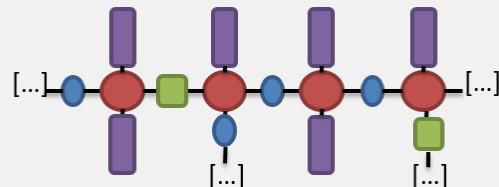
○ 185 °C



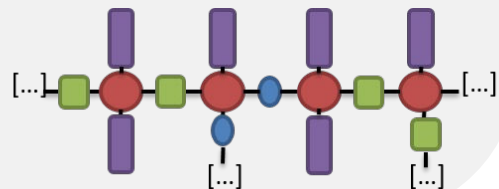
Référence :



HMF-MXDA et
HMF-MXDA-DEP (1 %_m P) :

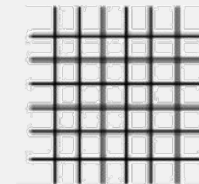


HMD-MXDA-DEP (2 %_m P) :



Caractérisations

- Longues en huile
 - M_w : 14 000 g.mol⁻¹
 - \bar{D} : 4
 - η : 3 - 4 Pa.s (25 % solvant)
- Propriétés filmogènes
 - Haut brillant
 - Excellente adhésion
 - Flexibilité
 - Séchage < 5 h



Référence



Résine bisfurannique

Coloration foncée

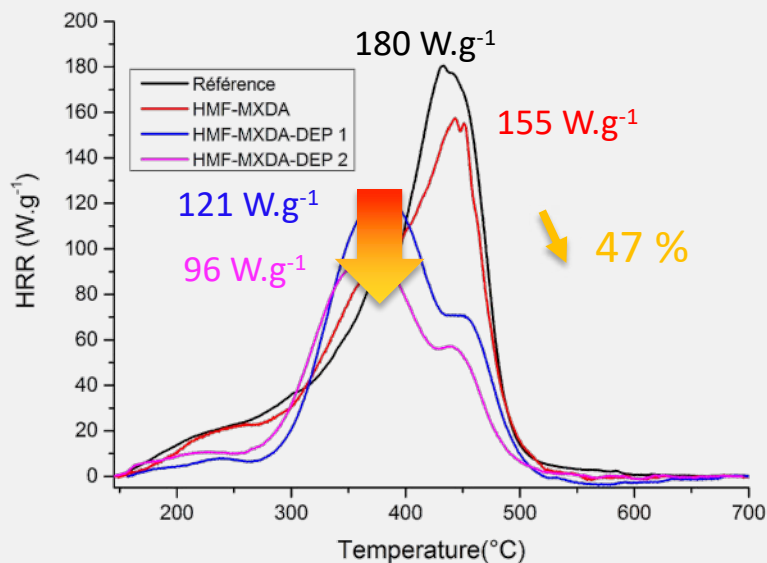


Liant pour
primaires

Application industrielle possible

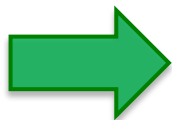
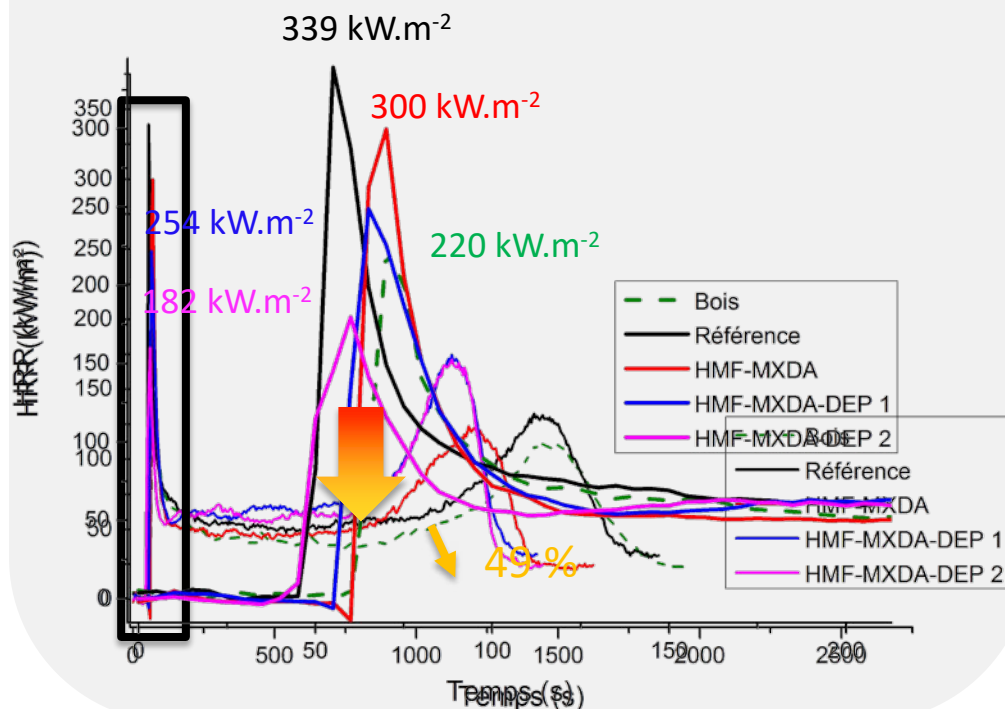
PCFC

Pyrolyse $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, N_2 , de $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $750\text{ }^{\circ}\text{C}$
Combustion : O_2 , $900\text{ }^{\circ}\text{C}$



Cône calorimètre

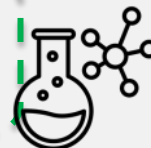
Echantillon : $100*100*25\text{ mm}^3$ + $100\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ de revêtement
Flux de chaleur : $35\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ et débit d'air : $24\text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$



↓ pHRR : $\approx 50\%$ avec $2\%_m\text{ P}$
Excellentes propriétés d'ignifugation

Conclusion

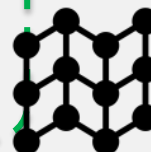
Synthèse de monomères biosourcés bisfuraniques



Polycondensation et obtention de résines alkydes aux caractéristiques similaires (M_w , \bar{D} , η)



Formation de revêtements aux propriétés filmogènes similaires (séchage, flexibilité, adhésion, brillance)



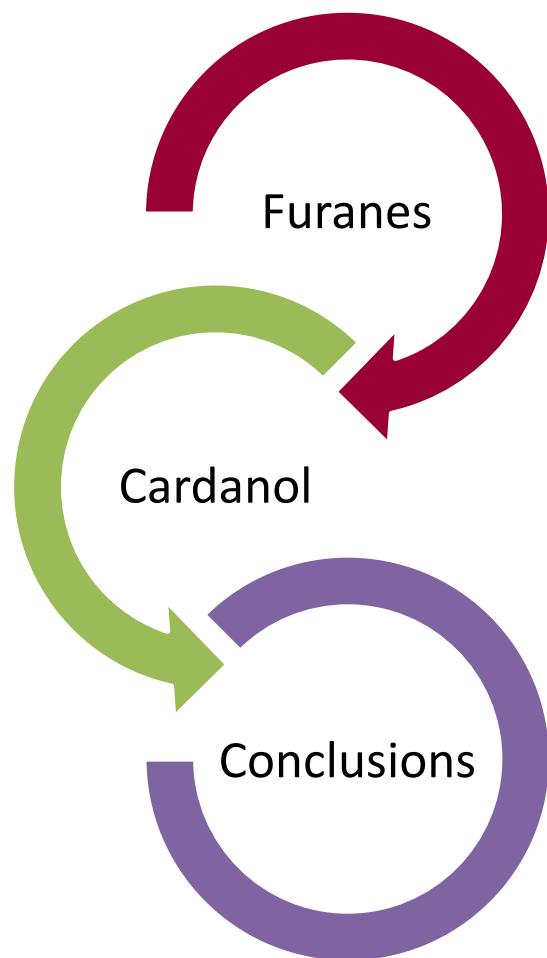
Excellentes propriétés d'ignifugation à faible taux de phosphore (2 %_m P)



Application industrielle possible : liant dans les primaires

Denis, M., Le Borgne, D., Sonnier, R., Caillol, S., Negrell, C., How to improve the flame retardant properties of alkyd resins with addition of furan derivatives?, *Green Materials*, **2022**, soumise.









Polycondensation de résines alkydes avec des molécules phosphorés furaniques

Post-fonctionnalisation de résines alkydes avec des molécules cardanol phosphorés

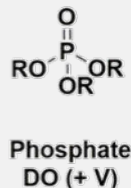
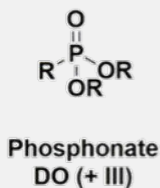
Conclusions

Stratégie

- Réduction des COV   
- Diluant réactif : fonctions vinyliques
- Ressources renouvelables 

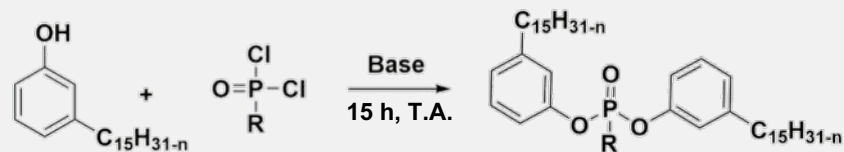


- Propriétés ignifugeantes : molécules phosphorées
- Comparaison du mode d'action des phosphonates VS phosphates




Synthèse

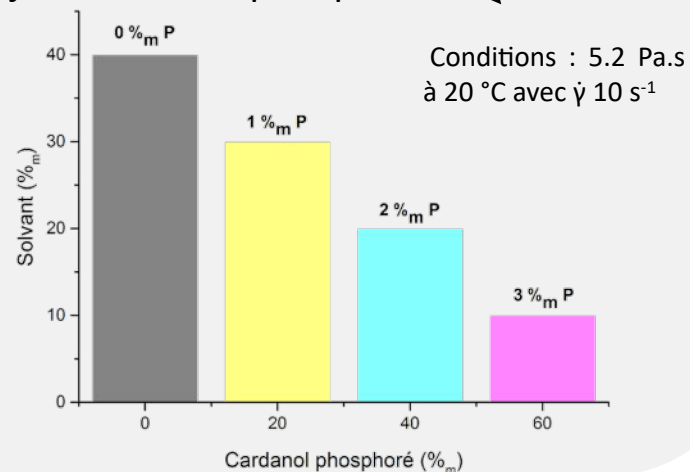
- Réaction de Williamson



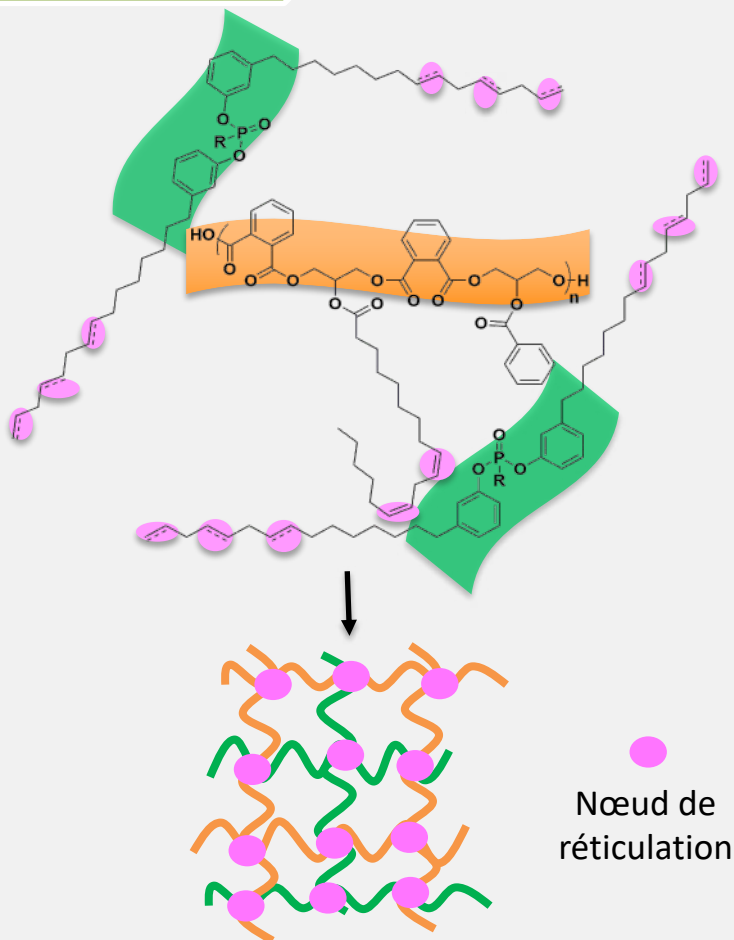
R = OPh ou Ph

- Résine alkyde courte en huile
 - M_w : 200 000 g.mol⁻¹
 - \bar{D} : 50
 - η : 5 Pa.s (40 % de solvant)

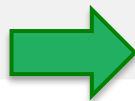
- Ajout cardanol phosphoré :  solvant



Réticulation

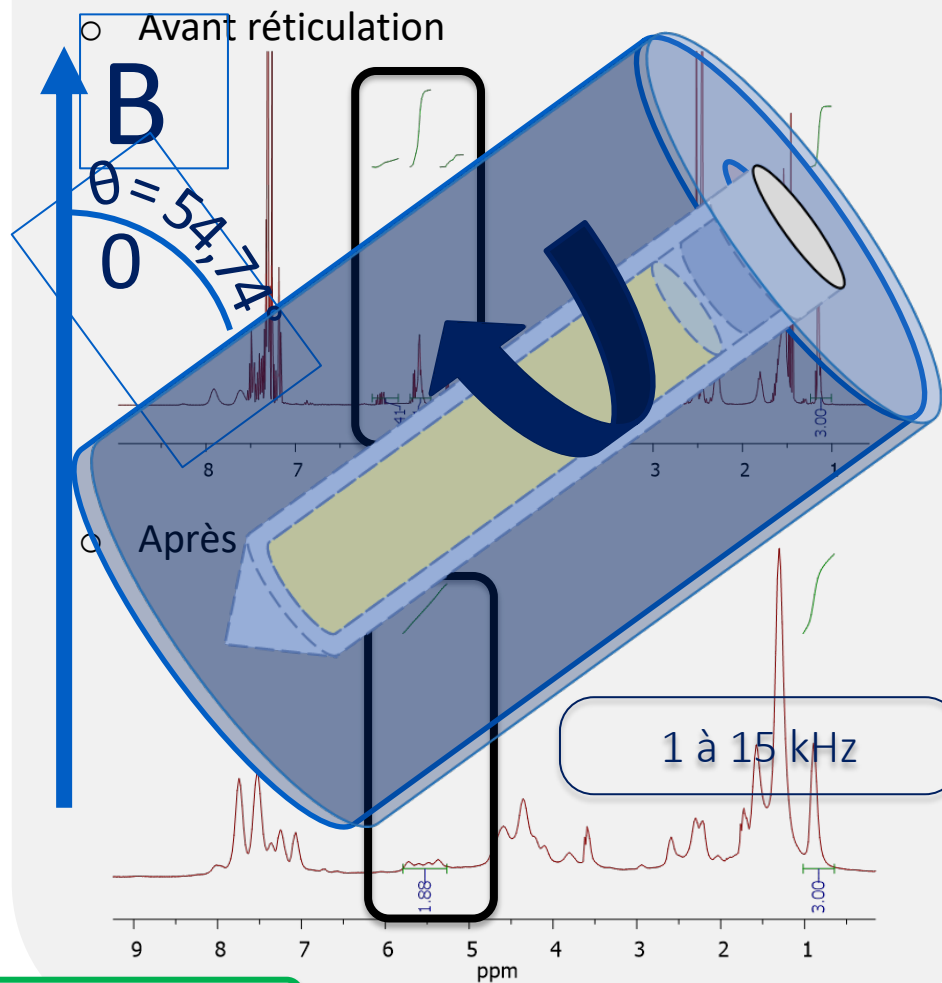


○ Taux de réticulation : > 90 %



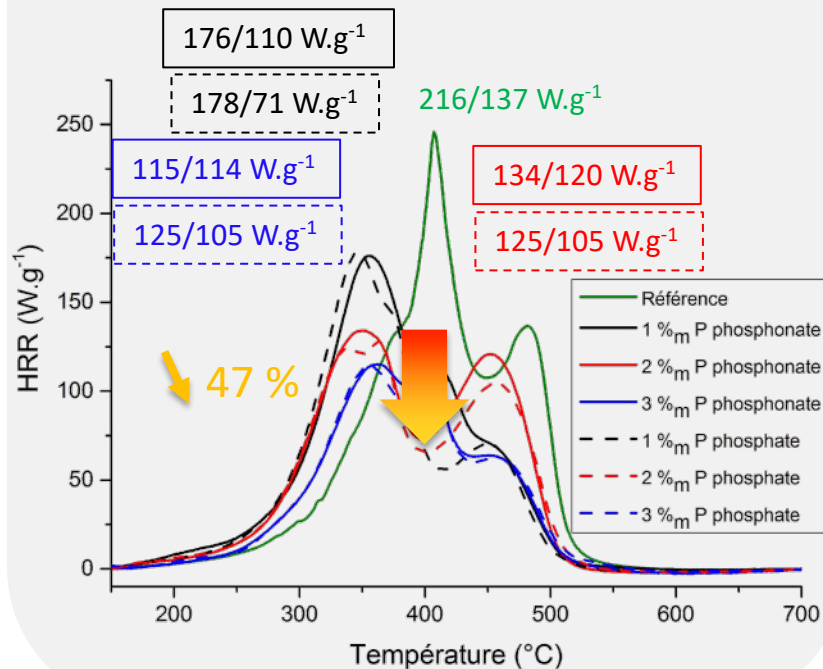
Réticulation confirmée

RMN ¹H HRMAS



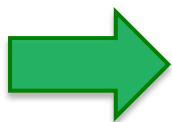
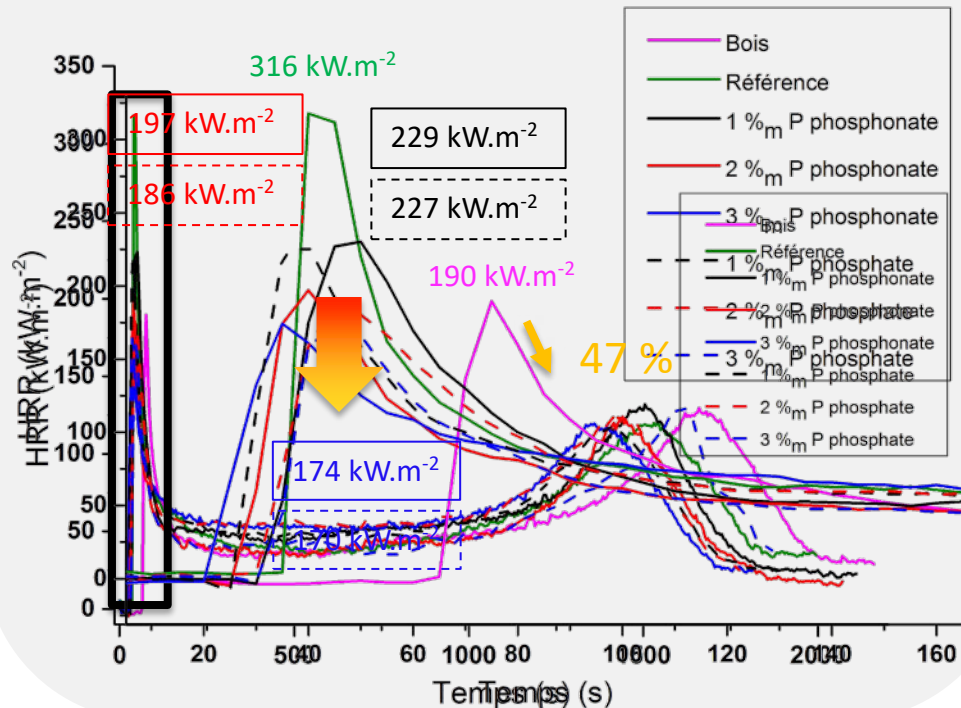
PCFC

Pyrolyse $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, N_2 , de $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $750\text{ }^{\circ}\text{C}$
Combustion : O_2 , $900\text{ }^{\circ}\text{C}$



Cône calorimètre

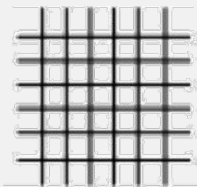
Echantillon : $100*100*25\text{ mm}^3 + 100\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ de revêtement
Flux de chaleur : $35\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ et débit d'air : $24\text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$



↘ pHRR : $\approx 50\%$ avec $3\%_{\text{m}}\text{ P}$ et $\approx 40\%$ avec $2\%_{\text{m}}\text{ P}$
Augmentation du taux de résidu avec phosphate
Excellentes propriétés d'ignifugation

Caractérisations

- Propriétés filmogènes
 - Haut brillant
 - Excellente adhésion
 - Flexibilité
 - Temps de séchage ↗ avec la quantité de cardanol phosphoré



Résultats optimaux :
2 %_m P phosphate

Stoppeur de chaîne :
acide benzoïque



Pétroressource

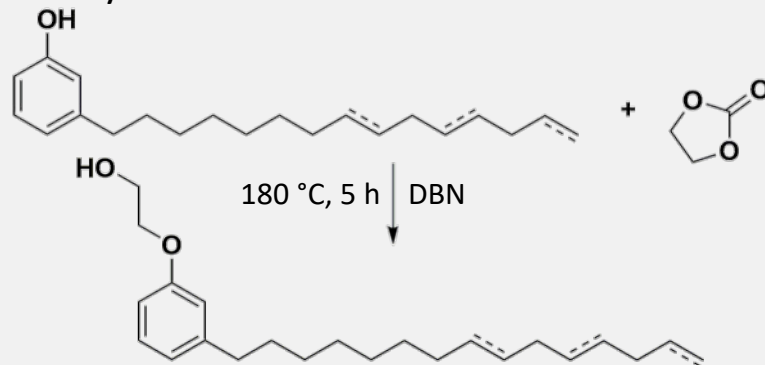


Denis, M., Le Borgne, D., Sonnier, R., Caillol, S., Totée, C., Negrell, C., Phosphorus Modified Cardanol: A Greener Route to Reduce Volatile Organic Compounds and Impart Flame Retardant Properties to Alkyd Resin Coatings, *Molecules*, **2022**, 27, 4880.

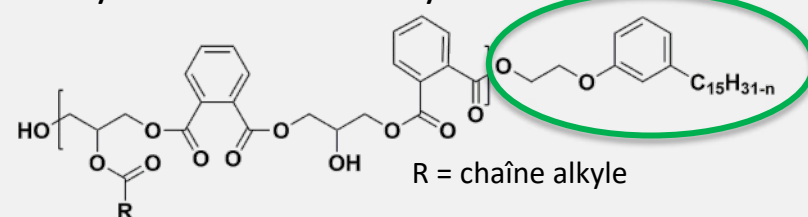


Valorisation

- Synthèse de cardanol monofonctionnel



- Synthèse résines alkydes



Stoppeur de chaîne :
cardanol monofonctionnel

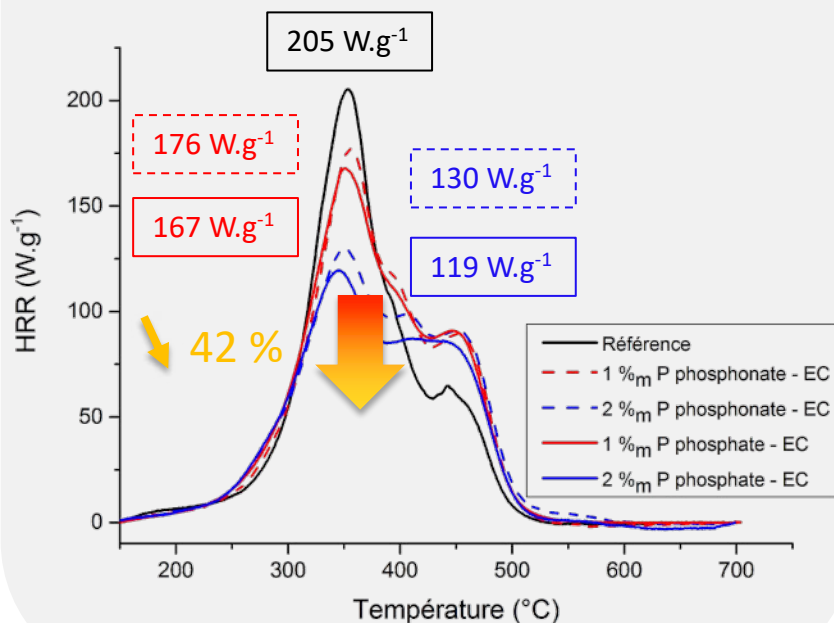


Denis, M., Le Borgne, D., Caillol, S., Totée, C., Negrell, C., Cardanol-modified alkyd resins: novel route to make greener alkyd coatings, *Progress in Organic Coatings*, **2022**, 172, 107087.



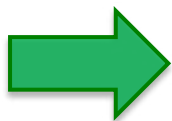
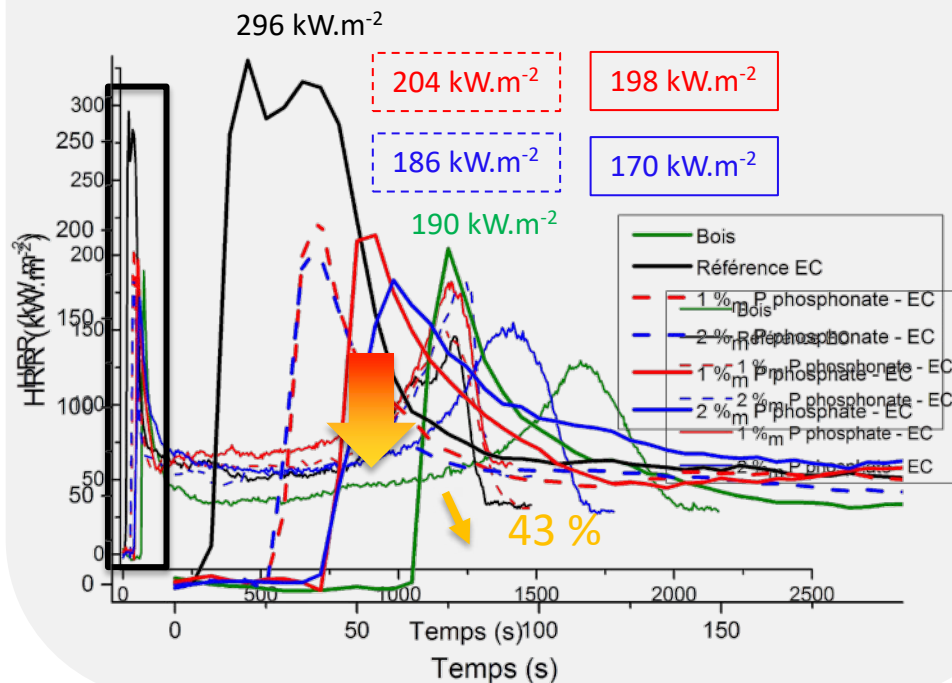
PCFC

Pyrolyse $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, N_2 , de $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $750\text{ }^{\circ}\text{C}$
Combustion : O_2 , $900\text{ }^{\circ}\text{C}$




Cône calorimètre

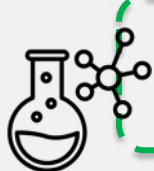
Echantillon : $100*100*25\text{ mm}^3$ + $100\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ de revêtement
Flux de chaleur : $35\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ et débit d'air : $24\text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$



\searrow pHRR : $\approx 40\%$ avec $2\%_m\text{ P}$
 Augmentation du taux de résidu avec phosphate
 Excellentes propriétés d'ignifugation

Conclusion


Valorisation de déchets de l'industrie agroalimentaire : cardanol 



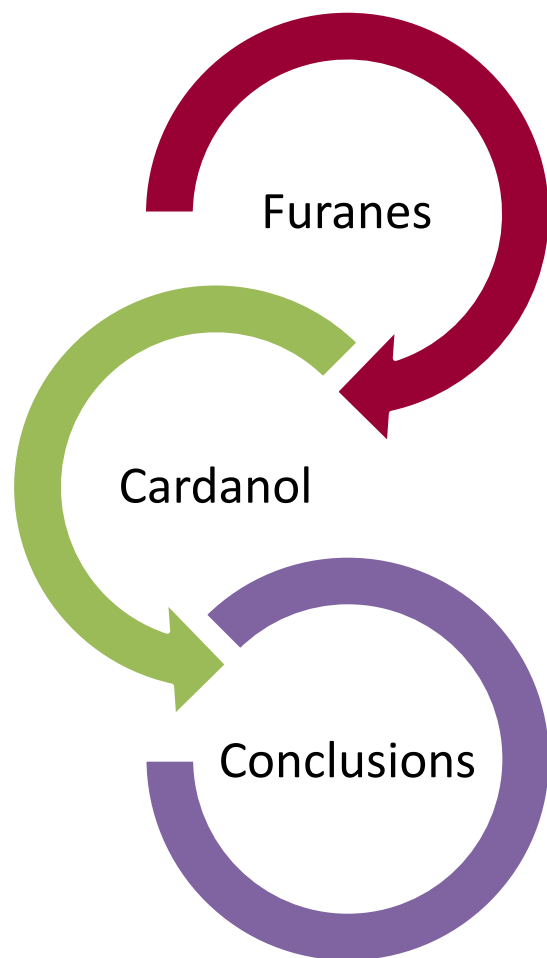
Synthèse de retardateurs de flamme phosphorés

Réticulation des revêtements mis en évidence par RMN ¹H HRMAS 

Revêtements aux propriétés filmogènes similaires à la résine commerciale (séchage, flexibilité, adhésion, brillance) 

Excellentes propriétés d'ignifugation à faible taux de phosphore (2 %_m P) : optimal avec le phosphate 

Procédé industrialisable et application comme liant dans les peintures 



Polycondensation de résines alkydes avec des molécules phosphorés furaniques

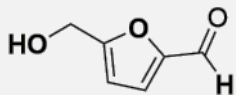
Post-fonctionnalisation de résines alkydes avec des molécules cardanol phosphorés

Conclusions

Conclusion générale

2 voies d'introduction

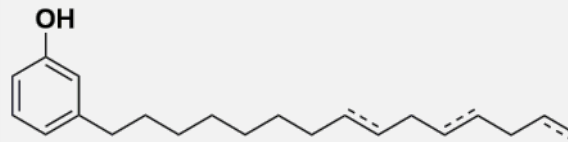
Polycondensation



2 %_m P, ↓ pHRR 50 %



Post fonctionnalisation



2 %_m P, ↓ pHRR 40 %

2 %_m P, ↓ COV 50 %



Bonnes propriétés filmogènes

Procédés industrialisables et application comme liant dans diverses formulations de peintures



Remerciements

- Les organisateurs
- La SCF
- Dr. C. Negrell, Dr. S. Caillol,
Dr. D. Le Borgne, L. Cubizolles
- Lixol
- Toute l'équipe C3M



Avez-vous des questions ?

