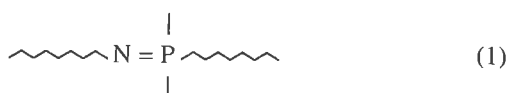


R. De Jaeger ¹
Ph. Potin ²

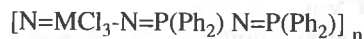
Les polymères à fonctions phosphazène

A la fonction phosphazène rencontrée dans un polymère correspond un atome de phosphore pentavalent, disubstitué et doublement lié à un atome d'azote [1] :



Cette fonction peut être présente sous trois formes :

- Elle peut être intégrée à la structure du polymère. C'est le cas des polymétallophosphazènes synthétisés par Roesky [1] (2) :



M=Mo,W (2)

- Elle peut faire partie d'un groupement latéral fixé sur une chaîne hydrocarbonée. Un exemple est donné avec les polymères vinyliques à cyclotriphosphazènes greffés préparés par Allen [2].

- Elle peut surtout constituer le motif principal de la chaîne polymérique, et l'on a alors à faire aux polyphosphazènes linéaires (3).



Après quelques généralités sur ce dernier type de polymères, nous évoquerons les voies de synthèse permettant d'y accéder pour terminer sur quelques exemples d'applications.

Généralités

La chaîne phosphazénique est donc constituée d'une alternance d'atomes de phosphore et d'azote. Lorsque chaque atome de phosphore porte deux groupements organiques (alcoxy, aryloxy, amino...) le polymère correspondant est appelé polyorganophosphazène.

A ces derniers qui présentent des masses moléculaires variables, peuvent correspondre des enchaînements de l'ordre de 10 000 motifs.

Après réticulation, ces polymères possèdent un ensemble de propriétés que l'on trouve assez rarement réunies dans le cas des polymères organiques telles flexibilité, résistance au feu et à l'hydrolyse, insensibilité aux acides et aux bases, bonne tenue aux solvants (hydrocarbures en particulier).

Cette structure polymère présente quatre particularités essentielles :

- son squelette non carboné,
- l'absence de substituants sur l'atome d'azote, ce qui est à l'origine de la flexibilité de la chaîne.
- La grande latitude dans le choix des substituants X_1 et X_2 , d'où une grande diversité de propriétés et d'applications potentielles.
- Enfin l'alternance de simples et doubles liaisons phosphore-azote non conjuguées [3-5].

L'énergie de rotation autour de la liaison P-N étant faible [6], ces structures possèdent un grand degré de liberté lequel se traduit par des valeurs de températures de transition vitreuse généralement basses.

La nature des substituants portés par l'atome de phosphore joue cependant à ce niveau un rôle important. C'est ainsi que si des substituants peu encombrants (ex : alcoxy) peuvent être à l'origine de valeurs de T_g très basses (-104 °C pour un polydibutoxyphosphazène) [7], les polymères porteurs de substituants rigides, encombrants, ou susceptibles d'être à l'origine de liaisons hydrogène se caractérisent par des valeurs de T_g relativement élevées [8].

L'aptitude aux transformations structurales à l'état solide, est une autre conséquence de la flexibilité de cette chaîne phosphazénique. Les polyphosphazènes cristallins présentent généralement un polymorphisme avec un état mésomorphe entre l'état cristallin et l'état fondu [9-10]. Les caractéristiques structurales des polyorganophosphazènes dépendent enfin de la nature et de l'unicité ou de la pluralité des groupements fixés sur la chaîne. Les polyalcoxy- ou aryloxyphosphazènes sont

¹ LASIR (UPR A 2631 L - CNRS), bât. C5, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

² ATOCHEM - Groupement de recherches de Lacq, 64170 Artix, France.

semicristallins lorsqu'ils ne possèdent qu'un seul type de substituant et se présentent sous la forme d'une gomme amorphe ou d'un verre lorsque des groupements différents sont greffés sur l'atome de phosphore.

Modes d'obtentions

La préparation des polyorganophosphazènes comprend trois étapes (figure 1).

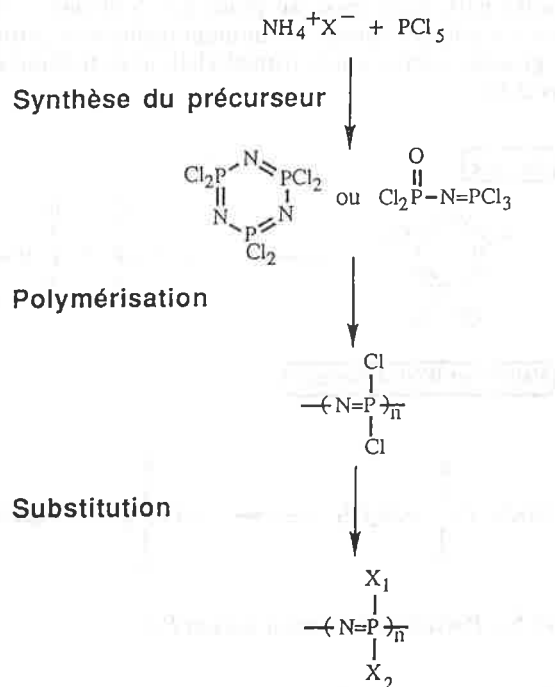


FIGURE 1. - Schéma général de préparation.

1) La synthèse d'un précurseur qui, dans la plupart des cas, est l'hexachlorocyclotriphosphazène ou le P-trichloro N-dichloro-phosphoryle monophosphazène. Ils sont tous deux obtenus par réaction d'un sel d'ammonium sur le pentachlorure de phosphore.

2) La polymérisation de ce précurseur qui conduit au polydichlorophosphazène. Ce dernier, entièrement minéral, n'est pas utilisable en tant que tel, l'extrême réactivité des atomes de chlore entraînant sa réticulation par simple contact avec l'humidité atmosphérique.

3) Cette réactivité permet cependant de réaliser la troisième étape qui concerne la réaction de substitution du polymère chloré. Celle-ci est possible avec presque tous les agents nucléophiles, souvent avec de grandes vitesses de conversion.

Il existe cependant une exception. Il s'agit de l'action des nucléophiles organométalliques (magnésiens ou lithiens) qui s'accompagne systématiquement de dégradation ou de réticulation [11].

Les réactions de substitution du polydichlorophosphazène sont importantes, en ce sens qu'elles permettent de préparer des polymères possédant divers groupes ou combinaisons de groupes latéraux à partir d'un squelette et d'une polydispersité uniques, ce qui permet de comparer leurs effets sur les propriétés du polymère. Quelques exemples sont présentés (figure 2).

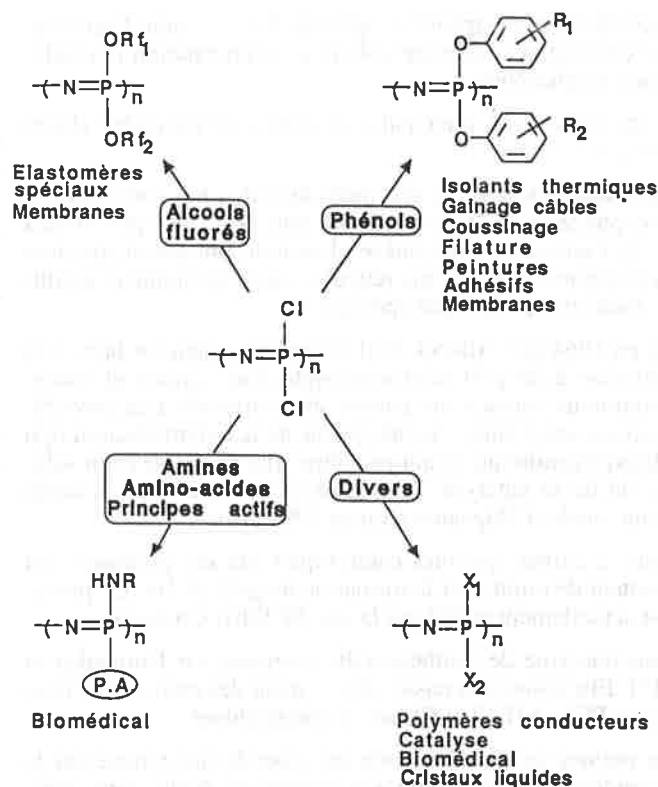


FIGURE 2.

A ce jour, on recense près de 300 polymères différents. A ce chiffre il faudrait ajouter ceux obtenus par modification chimique des substituants. Dans la plupart des cas, il s'agit de polymères fonctionnalisés dans le but de permettre leur fixation soit à d'autres polymères, soit à d'autres molécules possédant des propriétés spécifiques (dans le domaine biologique par exemple).

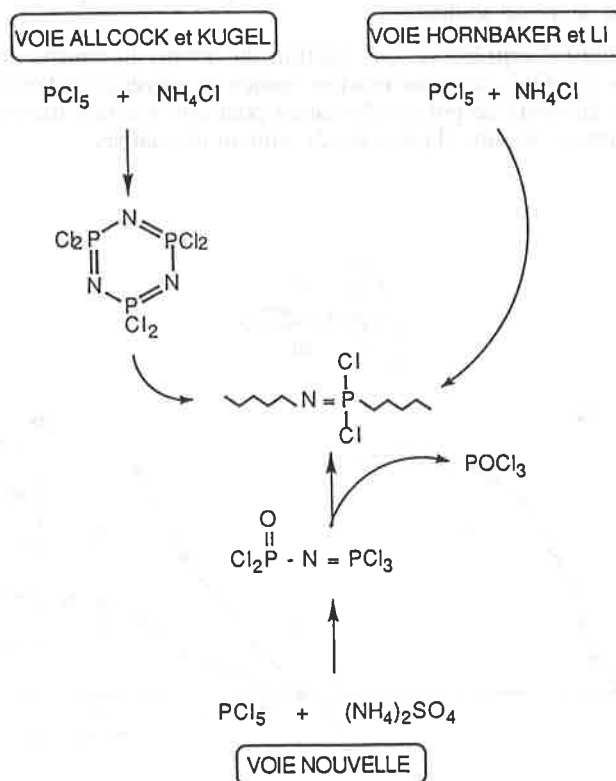


FIGURE 3. - Voies d'accès au polydichlorophosphazène.

Le polydichlorophosphazène apparaît donc comme l'intermédiaire difficilement contournable pour la préparation des polyorganophosphazènes.

Il existe trois voies principales d'accès à ce polymère chloré (figure 3).

La première repose sur la polymérisation de l'hexachlorocyclo-triphosphazène (NPCl_2)₃, découverte dès 1897 par Stokes [12]. A l'époque, le polymère obtenu se présentait toujours sous la forme d'une gomme réticulée, donc insoluble et inutilisable pour une quelconque application.

C'est en 1964 que Allcock [13] revendique, dans un brevet, la préparation d'un polydichlorophosphazène soluble et stable. De nombreux travaux ont ensuite été consacrés à ce procédé, concernant soit l'étude du mécanisme de la polymérisation (qui est de type cationique et qui peut être faite en masse et en solution), ou de sa catalyse. Tous ceux-ci sont très bien résumés dans un article d'Hagnauer paru en 1981 [14].

Depuis, d'autres systèmes catalytiques ont été proposés, qui permettent de minimiser la formation de gel [15-16]. Ce procédé est actuellement utilisé par la société Ethyl Corporation.

La seconde voie de synthèse a été proposée par Hornbaker et Li [17]. Elle consiste à passer directement des matières de base que sont PCl_3 , NH_4Cl et Cl_2 au polymère chloré.

Nous mêmes avons développé un procédé qui repose sur la polycondensation du monomère P-trichloro N-dichloro-phosphoryl monophosphazène $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ [18-19]. Ce dernier est obtenu facilement avec un haut degré de pureté et un excellent rendement par réaction d'un sel d'ammonium sur PCl_5 . Sa polycondensation qui se fait avec élimination de POCl_3 peut être menée jusqu'à conversion totale, sans formation de gel [20]. La masse moléculaire du polymère formé peut être contrôlée, soit par utilisation d'un limiteur de chaîne [21], soit comme pour toute polycondensation en jouant sur le temps de réaction. Il suffit, en effet, de suivre la viscosité du polycondensat en cours de réaction pour stopper cette dernière au niveau de masse souhaité.

La figure 4 représente, en fonction du temps, la courbe de départ de POCl_3 pour une réaction menée en masse (a) et l'évolution du degré de polycondensation pour une réaction menée en solution (b) sans (1) et avec (2) limiteur de chaînes.

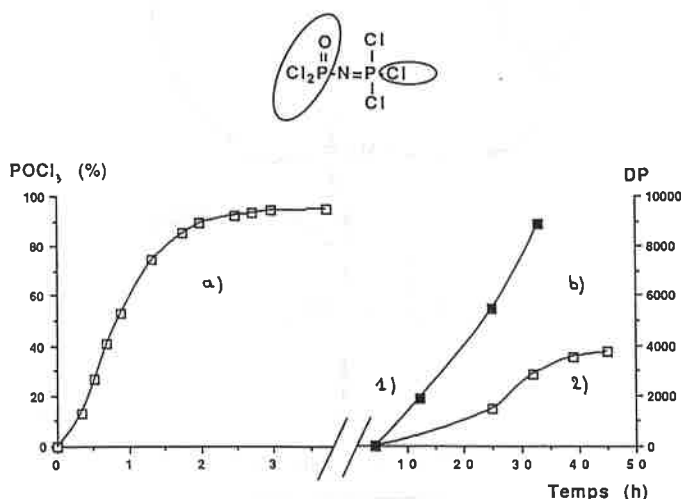


FIGURE 4. - Elimination de POCl_3 . Evolution du degré de polycondensation.

Afin d'éviter les phénomènes de dégradation et de réticulation survenant lors de la substitution du polymère chloré par les nucléophiles organométalliques, certains auteurs ont proposé des voies de synthèse conduisant directement à des polyphosphazènes totalement ou partiellement substitués. Nous en citerons deux :

- D'une part celle proposée par Allcock qui consiste à polymériser un dérivé monosubstitué du trimère cyclique (NPCl_2)₃ [22-24]. Les substituants peuvent être des groupements alkyle, aryle, métallo-cényle, carboranyle et organosilyle (figure 5.a). (Les atomes de chlore résiduels peuvent ensuite être remplacés selon les voies décrites précédemment).

- D'autre part, celle mise au point par Neilson [25-26] qui consiste à polycondenser un monophosphazène porteur de deux groupes partants tels triméthylsilyle et trifluoroéthoxy (figure 5.b).

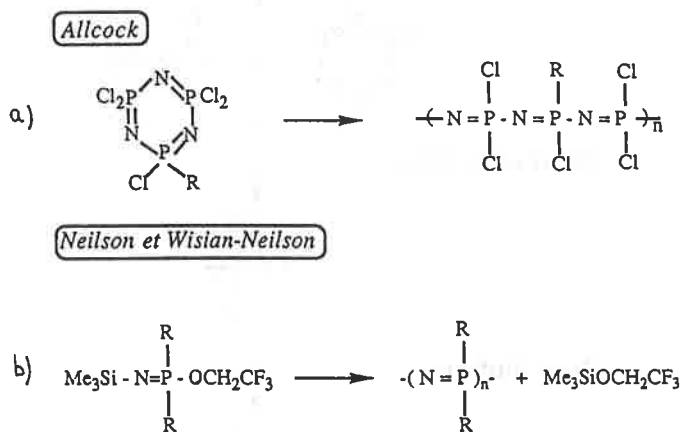


FIGURE 5. - Polyphosphazènes à liaison P-C.

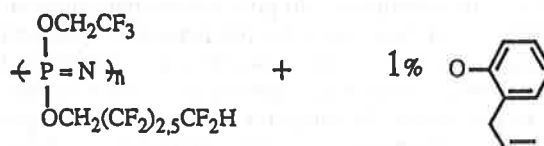
Ces deux types de synthèse sont importants car ils permettent d'obtenir des polyphosphazènes porteurs de liaisons phosphore-carbone plus stables thermiquement que ceux porteurs de liaisons P-O, P-S ou P-N.

Applications

Jusqu'à présent, le développement industriel des polyorganophosphazènes n'a concerné que des matériaux dont les propriétés peuvent permettre des productions relativement importantes (exemple : matériaux ignifuges). Actuellement les recherches s'orientent plutôt vers la préparation de produits à haute valeur ajoutée auxquels correspondent de plus faibles volumes de production.

Caoutchoucs spéciaux

Ce domaine d'application concerne les polyalcoxyphosphazènes élastomériques obtenus par substitution du polymère chloré par un mélange d'alcooates fluorés. Il existe actuellement sur le marché un polymère présentant la structure suivante :

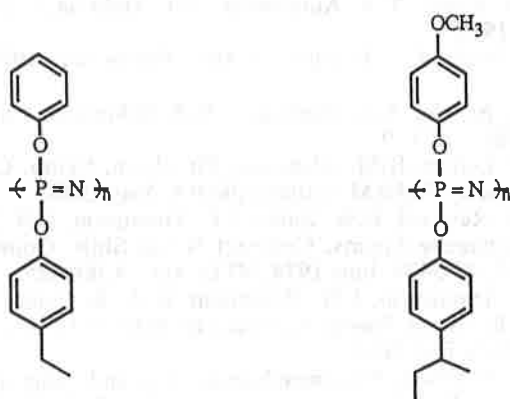


Environ 1% des sites de substitution sont occupés par des groupements allylphénoxy lesquels permettent la réticulation soit par peroxyde, soit par système au soufre [27]. Ce polymère présente une température de transition vitreuse de - 65 °C et une stabilité thermique qui permet une utilisation continue entre - 60 et + 175 °C. Il résiste à de nombreux solvants dont les hydrocarbures, et présente une excellente résistance au feu [28].

Applications citées : joints toriques pour systèmes statiques ou en rotation, tubes, conduites pour hydrocarbures utilisables à basses températures, amortisseurs de chocs ou de vibrations, ...

Matériaux ignifuges

Sont ici concernés les polyaryloxyphosphazènes [29]. Deux types de polymères sont en cours de développement commercial



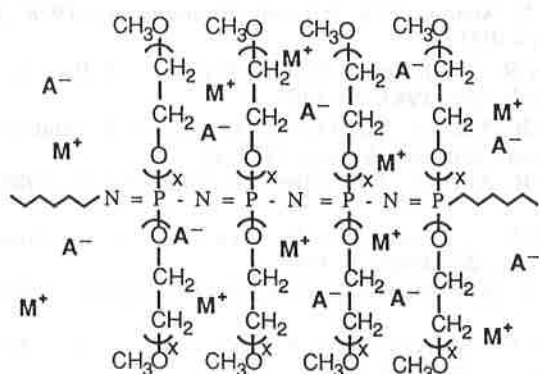
La réticulation de ces derniers peut se faire selon le même protocole que celui indiqué pour les polyfluorophosphazènes précédents, mais aussi par voie radicalaire. Le comportement au feu de ces matériaux se caractérise par un indice d'oxygène élevé (27 à 33 pour le polymère pur et supérieur à 40 pour un produit fini), une faible densité de fumée, une absence de corrosivité et une faible toxicité des gaz de combustion [30].

Applications : mousses d'isolation [31], mousses souples [32], revêtements de câbles électriques [33], revêtements de sol [34], liants pour peintures, ...

Polymères conducteurs

Trois domaines d'applications ont été étudiés : les conceptions ioniques et électroniques et la photoconduction.

En ce qui concerne la conduction ionique, les études les plus nombreuses sont relatives à la synthèse de polymères substitués par des oligomères du polyéthylèneglycol puis dopés par des sels de lithium ou d'argent [35]. Ce type de matériau trouve une application dans le domaine des accumulateurs rechargeables au lithium [36].



D'autres structures ont été proposées. Citons deux exemples :

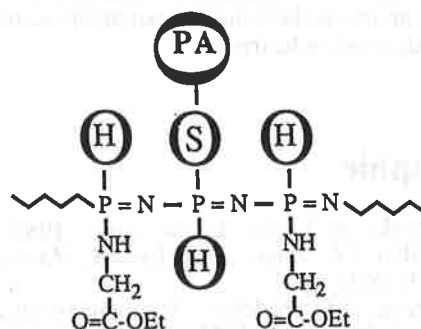
- Celui d'un polyphosphazène substitué par un éther couronne permettant ainsi la formation de complexes éther-métal. [37].
- Celui d'un polydi(N diméthylamino-4-phénoxy)phosphazène dopé par l'iode qui présente une conductivité ionique de 10^{-4} S.cm⁻¹ [38].

Dans le domaine de la conduction électronique, Bowmer a obtenu un polymère semi-conducteur en oxydant par voie électrochimique un polydipyrrolylphosphazène [39]. Il faut enfin signaler les travaux de Gleria qui, par dopage du polydinaphthoxyphosphazène par la trinitrofluorénone, a obtenu un polymère présentant un très haut niveau de photoconductibilité [40].

Applications biomédicales

Dans ce domaine, les applications potentielles vont de la prothèse souple au soluté injectable en passant par les prothèses traitées en surface et les implants.

En raison de leur inertie vis-à-vis des milieux biologiques [41], les polyfluoro- et aryloxyphosphazènes sont adaptés à la réalisation de prothèses [42]. L'héparine [43] et la dopamine [44] ont pu être fixés sur ces polymères. La figure ci-dessous représente la conception générale des structures élaborées dans le cas des applications mettant en jeu les polyphosphazènes hydrophiles.



(H) = Groupe hydrophile

- NHCH₃
- Polyéther
- Glucosyle

(S) = Groupe de liaison

- ester
- peptidique
- base de Schiff
- ionique
- complexation

(PA) = Principe actif

Les esters d'acides aminés (glycinate d'éthyle) utilisés comme substituants favorisent l'hydrolyse et la coupure des chaînes par un mécanisme d'assistance [45]. En ajustant le ratio nombre de groupements hydrophiles/nombre de substituants glycinate, il est possible de programmer la vitesse d'hydrolyse et, par la même, la libération du principe actif. Celui-ci peut être fixé sur la chaîne par l'intermédiaire d'une liaison P-O [46] (stéroïdes), P-N [47] (procaine, benzocaïne, ...) ou d'un substituant fonctionnalisé. Dans ce dernier cas, on peut citer la fixation par base de Schiff [48] (sulfodiazine) ou par couplage peptidique [49] (acide nicotinique), ...

Allcock et coll. ont également réussi à fixer du dichlorure de platine sur la chaîne ceci par complexation avec les atomes d'azote [50].

Des études d'applications sont maintenant publiées en particulier dans le domaine des polymères vecteurs de médicaments [51].

De nombreuses études permettent d'envisager l'utilisation des polyphosphazènes pour d'autres types d'applications. On pourrait citer :

- La réalisation de membranes de séparation. Cela concerne les polyfluoro- et aryloxyphosphazènes en raison de leur bonne résistance aux solvants et aux agents chimiques.

Exemples cités : enrichissement de l'air en oxygène [52], séparation d'alcool ou d'ions [53]...

- La synthèse de polymères à cristaux liquides.

Il faut citer, ici, les travaux de Allcock [54] et Singler [55] portant sur la préparation de polymères dans lesquels un groupement mésogénique phénylazaphénoxy est relié à la chaîne par un espaceur de type polyéther.

- La synthèse de catalyseurs supportés, utilisables en catalyse de coordination [56], en photochimie [57], et en catalyse enzymatique [58].

Cette énumération d'applications réelles pour certaines, potentielles pour d'autres, qui n'est pas exhaustive (on pourrait encore citer des utilisations possibles en tant qu'additifs pour des adhésifs), montre toute l'importance que présente cette famille de polymères à squelette inorganique, tant en ce qui concerne le domaine de la recherche purement académique que celui des applications industrielles.

Bibliographie

- [1]. H.W. Roesky, M. Lücke, *Angew. Chem.*, **1989**, 101, n° 4
- [2]. C.W. Allen, J.C. Shaw, D.E. Brown, *Macromolecules*, **1988**, 21, n° 9, 2653.
- [3]. D.P. Craig, N.C. Paddock, *Nonbenzenoid aromatics*, Academic Press, New York, **1971**.
- [4]. H.R. Allcock, R.W. Allen, J.J. Meister, *Macromolécules*, **1976**, 9, 950.
- [5]. Y. Chatani, K. Yatsuyanagi, *Macromolécules*, **1987**, 20, 1042.
- [6]. R.W. Allen, H.R. Allcock, *Macromolécules*, **1976**, 9, 956.
- [7]. H.R. Allcock, M.S. Connolly, J.T. Sisko, S. Al-Shali, *Macromolécules*, **1988**, 21, 323.
- [8]. A.H. Di Edwardo, F. Zitomer, D. Stuetz, R.E. Singler, D. Macaione, *Org. Coat. Prep.*, **1976**, 36, 737.
- [9]. J.H. Magill, US Navy Contract n° N 00014-85-K-0358, Final Report n° D 925 F, Merton Allen, Ass., P.O. Box 15, 640 Plantation FL 33318-5640.
- [10]. Yu. K. Godovsky, V.S. Papkov, *Adv. Polym. Sci.*, **1989**, 129.
- [11]. H.R. Allcock, J.L. Desorcie, G.H. Riding, *Polyhedron*, **1987**, 6, 119.
- [12]. N.S. Stokes, *Am. Chem. J.*, **1897**, 19, 782.
- [13]. H.R. Allcock, R.L. Kugel, U.S. Pat. 3370020 (**1968**), *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 4216.
- [14]. G.L. Hagnauer, *J. Macromolec. Sci. Chem. A*, **1981**, 16 (1), 385.
- [15]. M.S. Sennett, G.L. Hagnauer, R.L. Singler, G. Davies, *Macromolécules*, **1986**, 19, 959, *Macromolécules*, **1989**, 22, 4235.
- [16]. A.N. Mujumdar, S.G. Young, R.L. Merker, J.H. Magill, *Macromolécules*, **1990**, 23, 14.
- [17]. E.D. Hornbaker, H.M. Li, U.S. Pat., 4 198 381, **1978**.
- [18]. R. De Jaeger, M. Helioui, E. Puskaric, Fr. Pat. 466 435, **1981**.
- [19]. M. Helioui, R. De Jaeger, E. Puskaric, J. Heubel, *Makromol. Chem.*, **1982**, 183, 113.
- [20]. R. De Jaeger, G. Pagniez, Ph. Potin, Fr. Pat. 2571710, **1986**.
- [21]. G. Pagniez, N. Passimourt, Ph. Potin, Fr. Pat. demand 8709406, **1987**.
- [22]. R.J. Ritchie, P.J. Harris, H.R. Allcock, *Macromolécules*, **1979**, 12, 1014.
- [23]. H.R. Allcock, R.J. Ritchie, P.J. Harris, *Macromolécules* **1980**, 13, 1332.
- [24]. H.R. Allcock, M.S. Connolly, *Macromolécules*, **1985**, 18, 1330.
- [25]. P.W. Neilson, R.H. Neilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 2848.
- [26]. R.H. Neilson, P.W. Neilson, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 541.
- [27]. G.S. Kyker, T.A. Antkowiak, A.F. Halassa, U.S. Pat. 3970533, **1975**.
- [28]. J.C. Vicic, K.A. Reynard, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1977**, 21, 3185.
- [29]. R.E. Singler, G.L. Hagnauer, N.S. Schneider, *Polymer News*, **1978**, 5, n° 1, 9.
- [30]. E.J. Quinn, B.M. Althouse, Ph. Potin, Symp. Chem. Comb. Toxicity, MARM, Millersville PA, May **1988**.
- [31]. K.A. Reynard, R.W. Sicka, J.E. Thompson, S.H. Rose, Polyphosphazene Foams, Contract Naval Ship Command N 00024-73-C-5474, June **1974**, NTIS AD - A 009425.
- [32]. J.E. Thompson, J.W. Wittmann, K.A. Reynard, Open Cell Fire Resistant Foams, Contract n° NAS 9-14717, April **1976**, NTIS N 76-27424.
- [33]. T.C. Peterson, Polyphosphazene wire and cable insulation, Contract Naval Sea systems command n° N-00024-78-C-4644, Nov. **1980**, DTIC selected A 091410.
- [34]. B.E. Adams, R.D. Hennel, E.J. Quinn, U.S. Pat. 4145479, **1979**.
- [35]. P.M. Blonsky, D.F. Shriver, P. Austin, H.R. Allcock, ACS Polym. Mat. Sci. Eng., **1985**, 53, 118, *Solid State ionics*, **1986**, 18-19, 258.
- [36]. K.M. Abraham, M. Alamgir, R.K. Reynolds, *J. Electrochem.*, **1989**, 136, 3576.
- [37]. J.M.G. Cowie, K. Sadaghianized, *Makromolek. Chem., Rapid Commun.*, **1988**, 9, 387.
- [38]. R.C. Haddon, V.S. Chichester-Hicks, *Macromolécules*, **1989**, 22, 1027.
- [39]. T.N. Bowmer, S.V. Chichester, R.C. Haddon, A.C.S. Symp. Ser. 360 (Inorg. Organomet. Polym. Chem. of Synth. High Polym.) 296, **1988**.
- [40]. P.G. Di Marco, G. Giro, S. Lora, M. Gleria, *Molec. Cryst. Liq. Cryst.*, **1985**, 118, 439 ; *Thin Layer Films*, **1986**, 135, 157.
- [41]. C.W.R. Wade, S. Gourlay, R. Rice, A. Heggli, R.E. Singler, J. White, *Organo Metallic Polymers*, Academic Press, New York, **1978**, p. 283.
- [42]. G.L. Gettleman, J.M. Vargo, P.H. Gebert, L.L. Farris, R.J. Leboeuf, R.H. Rawls, *Polym. Sci. Techn.*, **1987**, 35, 55 ; *J. Dent. Res.*, **1983**, 62 (290), 682.
- [43]. T.X. Neenan, H.R. Allcock, *Biomaterials*, **1978**, 3, 2 ; U.S. Pat. 4495174.
- [44]. H.R. Allcock, W.C. Hymer, P.E. Austin, *Macromolécules*, **1983**, 16, 1401.
- [45]. H.R. Allcock, T.J. Fuller, D.P. Mack, K. Matsomura, K.M. Smetz, *Macromolécules*, **1977**, 10, 824.
- [46]. H.R. Allcock, T.J. Fuller, *Macromolécules*, **1980**, 13, 1338.
- [47]. H.R. Allcock, P.E. Austin, T.X. Neenan, *Macromolécules*, **1982**, 15, 689.
- [48]. H.R. Allcock, P.E. Austin, *Macromolécules*, **1981**, 14, 1616.
- [49]. H.R. Allcock, T.X. Neenan, W.C. Kossa, *Macromolécules*, **1982**, 15, 693.

- [50]. H.R. Allcock, R.W. Allen, P.J. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 3984.
- [51]. J.H. Goedemoed, K. De Groot, *Makromolek. Chem. Macromolec. Symp.*, **1988**, *19*, 341.
- [52]. N. Kajiwara, Jap. Pat. 60/87829, **1985**.
- [53]. C.A. Allen, R.R. Mc Caffrey, D.G. Cummings, A.E. Grey, U.S. Pat. 4 749 489, **1988**; *Séparation Sci. Tech.*, **1987**, *22*, 873.
- [54]. C. Kim, H.R. Allcock, *Macromolécules*, **1987**, *20*, 1726; *Macromolécules*, **1989**, *22*, 2596.
- [55]. R.E. Singler, R.A. Willingham, R.W. Lenz, A. Furukawa, H. Finkelmann, *Macromolécules*, **1987**, *20*, 1727.
- [56]. H.R. Allcock, J.L. Desorcie, G.H. Riding, *Polyhedron*, **1987**, *6*, 119.
- [57]. M. Gleria, F. Minto, S. Lora, L. Busolini, P. Bortolus, *Macromolécules*, **1986**, *19*, 574.
- [58]. H.R. Allcock, A.C.S. Symp. Ser. 360 (Inorg. Organomet. Polym.) **250**, **1988**.



SCHWEIZERISCHE
CHEMISCHE GESELLSCHAFT
Verlag Helvetica Chimica Acta
Postfach, CH-4010 Basel

HELVETICA CHIMICA ACTA

Subscription

Vol. 75, 1992

sFr. 515.- + postage

32.- Europe

sFr. 515.- + postage

50.- Oversea

Still available

Reprinted editions

Vols 1-27 (1918-1944)

Vol. 28 Out of print

Original editions

Vols 29-74 (1946-1991)

Please request our
price list