



SYNTHÈSE DE NOUVEAUX POLYAMIDES ENTIÈREMENT FURANIQUES

S. GHARBI, A. GANDINI *

*Laboratoire de Chimie Appliquée: Hétérocycles, Corps Gras et Polymères
Faculté des Sciences, Université de Sfax, 3038 Sfax, Tunisie*

* *Matériaux Polymères, École Française de Papeterie et des Industries Graphiques
(INPG), BP65, 38402 Saint Martin d'Hères, France*

(Reçu le 12 Juin 2003, accepté le 10 Mars 2004)

RESUME : La synthèse des polyamides entièrement furaniques est réalisée par polycondensation en solution ou interfaciale d'un dichlorure d'acide bifuranique avec diverses diamines bifuraniques. Des polymères de structure linéaire et régulière sont ainsi obtenus avec des viscosités inhérentes assez importantes. Les propriétés de ces matériaux (transition vitreuse, stabilité thermique, énergie de surface) sont également examinées. Des composés modèles sont préparés dans le but de faciliter la synthèse et la caractérisation de ces polymères.

Mots clés : polyamides, polymères furaniques, polycondensation, monomères furaniques bifonctionnels.

ABSTRACT : All - furanic polyamides based on a difuranic diacid chloride and various difuranic diamines were prepared by solution and interfacial polycondensation. Regular linear macromolecular structures were thus obtained with reasonably high inherent viscosities. The properties of these materials (glass transition, thermal stability, surface energy) were also examined. Model compounds were prepared in order to facilitate the synthesis and the characterization of the polymers.

Keywords : polyamides, furanic polymers, polycondensation, difunctional furan monomers.

INTRODUCTION

Les polymères intégrant dans leur structure le motif furanique ont fait l'objet de divers travaux depuis de nombreuses années [1]. Les réactions de polycondensation étudiées dans ce cadre ont conduit à l'élaboration de divers polycondensats (polyesters, polyamides, polyuréthanes...) présentant le plus souvent une structure mixte furano-aliphatique ou furano-aromatique. On ne relève, par contre, dans la littérature qu'un nombre limité de références sur la polycondensation de comonomères tous deux furaniques. Nous pouvons citer dans ce contexte : (i) les travaux réalisés par Moore et Kelly sur la polycondensation en solution du dichlorure de l'acide furane-2,5-dicarboxylique avec le 2,5-bis(hydroxyméthyl)furane conduisant au polyester correspondant avec des masses molaires très modestes [2] ; (ii) la polycondensation en solution du 2,2'-bis(5-chloroformyl-2-furyl)propane avec le 2,5 ou le 3,4-bis(hydroxyméthyl)furane qui conduit elle aussi à des polyesters entièrement furaniques de faibles masses [3] ; (iii) La polycondensation de ces mêmes diols avec des diisocyanates bifuraniques permettant l'obtention de polyuréthanes entièrement furaniques [4]. A notre connaissance, la synthèse des polyamides entièrement furaniques n'a fait l'objet d'aucune étude détaillée. Seule la polymérisation du dichlorure de l'acide furane-2,5-dicarboxylique avec deux diamines furaniques a été étudiée mais les deux polyamides correspondants ont été obtenus avec de faibles rendements et des viscosités inhérentes comprises entre 0.004 et 0.015 L.g⁻¹ [5]. Ces faibles valeurs ont été attribuées d'une part aux difficultés de purification des diamines en raison de leur tendance à l'oxydation et à la résinification et d'autre part à la mobilité des hydrogènes méthyléniques en α de l'hétérocycle furanique pouvant engendrer des réactions secondaires au cours de la polymérisation. Dans le présent travail, nous rapportons la synthèse et la caractérisation d'une nouvelle classe de polyamides entièrement furaniques. Une étude préliminaire menée sur deux composés modèles était très utile d'une part pour définir les

* correspondant



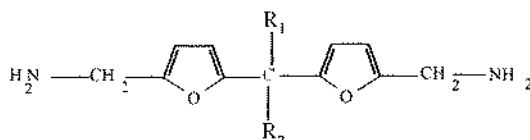
caractéristiques générales de la réaction d'amidification en milieu homogène et en milieu hétérogène liquide / liquide et, d'autre part, dans l'analyse structurale des polyamides.

PARTIE EXPERIMENTALE

Le chlorure de furoyle (CF) et la furfurylamine (FA) sont des produits commerciaux fraîchement distillés avant toute utilisation. Le chlorure de triéthyl benzyl ammonium (TEBAC) est un produit commercial utilisé sans purification supplémentaire. Tous les solvants organiques utilisés sont purifiés par les techniques standards.

Le 2,2'-bis(5-chloroformyl-2-furyl)propane (DCF) a été préparé et purifié selon le protocole expérimental rapporté précédemment [3]. Les diamines **DA**₁ – **DA**₆ (Tableau I) sont obtenues par condensation de la FA avec des dérivés carbonylés selon la technique rapportée par Delmas et coll. [6]. Ces diamines sont purifiées par une double distillation sous une pression de 0.07 mmHg. Une purification supplémentaire par chromatographie sur colonne de gel de silice a été réalisée pour **DA**₁.

Tableau I : Diamines bifuraniques **DA**₁ – **DA**₆



	DA ₁	DA ₂	DA ₃	DA ₄	DA ₅	DA ₆
R ₁ / R ₂	CH ₃ /CH ₃	CH ₃ /n-C ₃ H ₇	CH ₃ /C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ /C ₂ H ₅	CH ₃ /H	C ₃ H ₁₁ /H
Rdt (%)	90	82	88	80	78	75
Teb°C/0.07mmHg	140	155	160	168	130	145

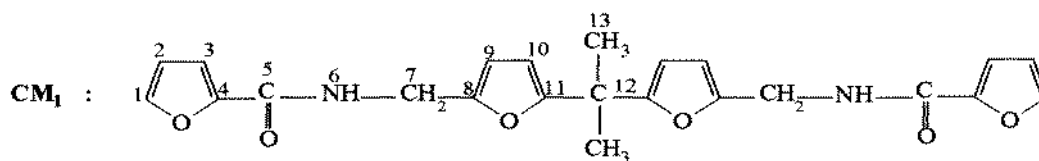
Synthèse des composés modèles **CM**₁ et **CM**₂

• Méthode (A) : Dans un ballon de 25 ml, muni d'un agitateur magnétique et d'une ampoule à brome, sont introduits successivement, sous atmosphère inerte, 2 ml de CHCl₃, 5 mmol de **DA**₁ et 15.87 mmol de pyridine (Py). On ajoute ensuite progressivement à 0°C pendant 30 mn une solution de 10 mmol de CF dans 2 ml de CHCl₃. Le mélange réactionnel est agité, sous courant d'azote, pendant 12 h à 20°C. En fin de réaction, il est dilué par 100 ml d'eau avant d'extraire le composé **CM**₁ par 100 ml de CHCl₃.

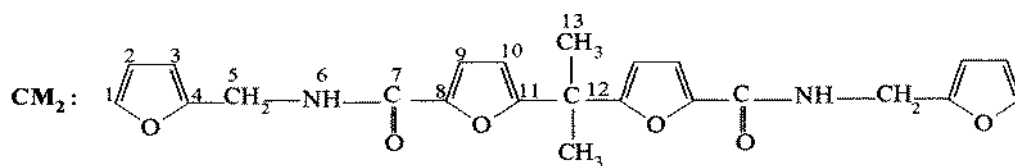
• Méthode (B) : Dans un tricol de 250 ml, équipé d'un agitateur mécanique, on introduit respectivement 1.4 g de soude dissous dans 6 ml d'eau, 3.5 mmol de **DA**₁ et 0.12 mmol de TEBAC. Après une courte agitation, on introduit en une seule fois une solution de 7 mmol de CF dissous dans 25 ml de CH₂Cl₂. Le mélange réactionnel est agité à 25 °C pendant 1 h avec une vitesse d'agitation de 700 tours / mn. En fin de réaction, le composé **CM**₁ est isolé du milieu réactionnel par extraction avec 100 ml de CHCl₃.

Le composé **CM**₂ est synthétisé par ces deux méthodes à partir de la FA et du DCF. Les données spectroscopiques de **CM**₁ et **CM**₂ sont indiquées aux tableaux II et III.

Tableau II : Données RMN ¹H et ¹³C de **CM**₁ et **CM**₂



δ(ppm) TMS/DMSO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
δ (H)	7.40	6.47	7.10	-	-	6.68	4.52	-	6.13	5.93	-	-	1.66
δ (C)	143	112	114	149	159	-	36	157	108	104	145	37	26



δ (ppm) TMS/DMSO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
δ (H)	7.40	6.32	6.25	-	4.52	6.60	-	-	7.27	6.14	-	-	1.68
δ (C)	151	115	120	158	38	-	163	146	107	107	142	35	25

 Tableau III : Données FTIR de CM_1 et CM_2

ν (cm^{-1})		Attribution
CM_1	CM_2	
3340	3345	NH libre
3278	3270	NH associée
3115	3109	= CH Furanique
2925-2875	2960-2880	CH aliphatique (CH_2 , CH_3)
1650-1525-1320	1655-1533-1325	C = O (amide I, II, III)
1562	1560	C=C Furanique
1205	1210	C-O-C anneau furanique
1096	1015	Respiration du noyau furanique
955-875-792	958-811-763	anneau furanique 2,5disubstitué

Synthèse des polyamides $PA_1 - PA_6$

- Méthode (A) : Cette méthode a été utilisée uniquement pour la synthèse du polyamide PA_1 .

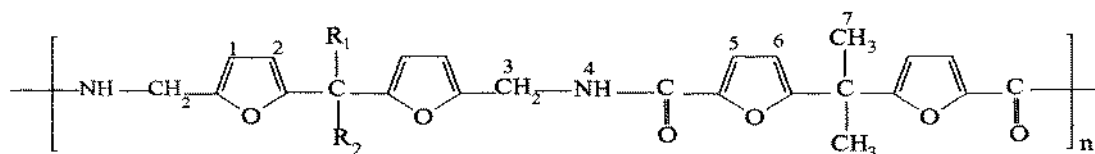
Dans un ballon de 25 ml, muni d'un agitateur magnétique et d'une ampoule à brome, on introduit sous une atmosphère inerte une solution de 3.5 mmol de DA_1 dissoute dans 5 ml de pyridine. On ajoute progressivement et à 0°C, une solution de 3.5 mmol de DCF dans 5 ml de $CHCl_3$. Le mélange réactionnel est agité, sous courant d'azote, pendant 24 h à 20°C. En fin de réaction, le polyamide est obtenu par précipitation dans 100 ml d'eau. Après filtration, il est lavé successivement avec de l'eau, de l'acétone, et de l'éther. Il est ensuite séché dans un four Büchi à 90°C jusqu'à masse constante.

- Méthode (B) : Cette méthode a été utilisée pour la synthèse de tous les polyamides $PA_1 - PA_6$.

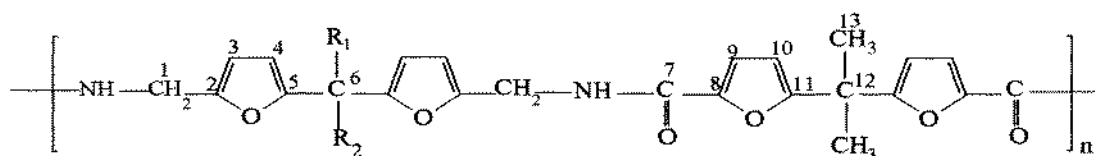
Dans un tricol de 250 ml, équipé d'un agitateur mécanique, on introduit respectivement 1.25 g de soude dissous dans 6 ml d'eau, 3.675 mmol de DA et 0.12 mmol de TEAC. Après une courte agitation, on introduit en une seule fois une solution de 3.5 mmol de DCF dans 25 ml de CH_2Cl_2 . Le mélange réactionnel est agité à 25°C pendant 2 h avec une vitesse d'agitation de 700 tours / mn. En fin de réaction, le polyamide est obtenu par précipitation dans 200 ml d'eau. Après filtration, il est lavé puis séché dans un four Büchi à 90°C jusqu'à masse constante.

Caractérisation des polyamides $PA_1 - PA_6$

Les spectres RMN 1H et RMN ^{13}C ont été enregistrés en solution dans le DMSO à 300 MHz et ceux FTIR en pastilles KBr. Les données spectroscopiques sont consignées dans les tableaux IV, V et VI. Les masses molaires de ces polymères n'ont pas été déterminées en raison de leur insolubilité dans les solvants habituellement utilisés en chromatographie à exclusion stérique. Nous les avons alors caractérisés par leurs viscosités inhérentes déterminées à l'aide d'un viscosimètre type Ubelhode à 25°C dans le m-crésol ($c = 1.5 g.L^{-1}$). Le comportement thermique des polyamides a été examiné par DSC et par ATG à l'aide d'un appareil DSC / ATG 92 Setaram sous courant d'azote. Les mesures des angles de contact statiques ont été réalisées à l'aide d'un appareil construit à l'EFPG couplé à un programme d'analyse d'images.

Tableau IV : Données RMN ^1H de PA₁ - PA₆ δ (ppm) TMS / DMSO

Polyamide	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇	R ₁	R ₂
PA ₁	6.18	6.11	4.41	8.68	6.92	6.37	1.68	1.55	1.55
PA ₂	6.21	6.07	4.31	8.71	7.15	6.39	1.55	1.55	1.85-1.25-0.85
PA ₃	6.15	6.08	4.35	8.78	7.13	6.38	1.54	1.54	1.89-1.26
PA ₄	6.17	6.11	4.40	8.88	7.12	6.32	1.92	1.55-0.88	1.55-0.88
PA ₅	6.19	6.09	4.30	8.72	7.02	6.38	1.51	4.12	1.43
PA ₆	6.16	6.03	4.29	8.79	7.04	6.49	1.59	3.97	1.84-1.59-0.76

Tableau V : Données RMN ^{13}C de PA₁ - PA₆ δ (ppm) TMS / DMSO

	PA ₁	PA ₂	PA ₃	PA ₄	PA ₅	PA ₆
C ₁	34.9	35.6	35.5	35.4	35.5	35.5
C ₂	146.9	146.6	146.4	146.1	146.5	146.6
C ₃	104.5	105.8	105.1	105.1	105.4	105.7
C ₄	108.9	107.6	107.9	107.8	107.7	107.6
C ₅	157.4	157.7	157.5	157.3	155.2	154.2
C ₆	36.3	37.6	36.2	36.2	32.5	32.5
C ₇	160.7	160.9	160.5	161.1	160.9	160.9
C ₈	158.6	159.3	158.2	158.4	157.7	157.7
C ₉	115.1	114.4	114.7	115.0	114.4	114.4
C ₁₀	106.4	107.3	107.6	106.8	107.1	107.0
C ₁₁	151.1	151.0	150.9	149.5	151.1	151.1
C ₁₂	36.8	37.6	36.5	37.5	37.5	37.5
C ₁₃	26.1	25.8	26.2	26.2	25.8	26.1
R ₁	25.2	25.8	25.5	27.2- 12.5	-	-
R ₂	25.2	22.8- 17.3 14.3	27.7- 14.9	27.2- 12.5	18.1	32.6- 31.3 26.8- 22.0 13.7

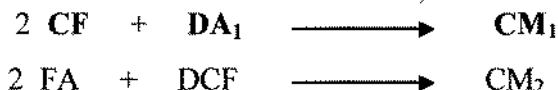
Tableau VI : Données FTIR de PA₁ - PA₆

	$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1})$							
	NH libre	NH associée	= CH Fu	CH ₂ CH ₃	Amide I, II, III	C=C Fu	Respiration deFu	Fu 2,5 disub.
PA ₁	3433	3274	3120	2977	1646	1546	1020	956
				2875	1512			809
					1309			742
PA ₂	3429	3272	3122	2976	1645	1547	1021	955
				2874	1515			802
					1312			756
PA ₃	3419	3284	3127	2978	1654	1546	1020	965
				2864	1516			802
					1319			767
PA ₄	3416	3273	3121	2976	1654	1540	1016	960
				2854	1510			802
					1319			741
PA ₅	3419	3254	3127	2978	1654	1545	1023	965
				2855	1517			806
					1319			747
PA ₆	3439	3268	3125	2976	1654	1539	1017	965
				2877	1510			802
					1319			741

RESULTATS ET DISCUSSION

• Composés modèles CM₁ et CM₂

La synthèse de ces composés, réalisée en milieu homogène et en milieu biphasique liquide / liquide, selon les schémas réactionnels suivants, conduit aux résultats indiqués au tableau VII :

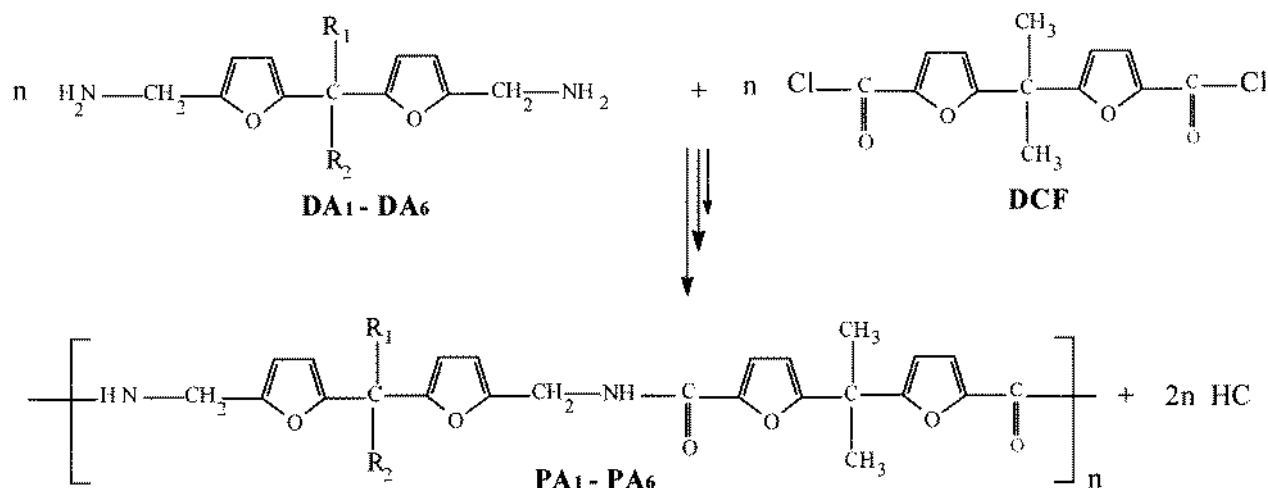
Tableau VII : Synthèse de CM₁ et de CM₂

	solvant	Durée (h)	NaOH (mmol)	Rdt (% CM ₁)	Rdt (% CM ₂)
milieu homogène	CHCl ₃ /Py	6	-	85	82
	CHCl ₃ /Py	12	-	95	98
	CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O	2	7	95	96
milieu hétérogène	CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O	2	14	92	91
	CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O	2	21	89	92
	CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O	2	35	96	91

Ces résultats font apparaître que : (i) les rendements en CM₁ et CM₂ sont pratiquement quantitatifs pour les deux techniques de synthèse avec cependant une durée de réaction beaucoup plus réduite en milieu hétérogène ; (ii) les groupes méthyléniques ne montrent aucun signe d'instabilité en milieu fortement basique : la caractérisation spectroscopique de ces composés ne fait révéler en effet la présence d'aucun produit secondaire.

• Polyamides PA₁ - PA₆

La polycondensation des diamines DA₁ - DA₆ avec le DCF conduit aux polyamides entièrement furaniques correspondants selon le schéma réactionnel suivant :



Les résultats obtenus (Tableau VIII) avec trois échantillons de DA_1 différemment purifiés montrent qu'une purification très poussée conduit à l'obtention du polyamide correspondant avec une viscosité inhérente assez importante.

Tableau VIII : Influence du mode de purification de DA_1

Mode de purification de DA_1	Simple distillation sous pression réduite	doble distillation sous pression réduite	doble distillation + chromatographie sur colonne
Rdt en PA_1 (%)	85	90	97
η_{inh} ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)	0.130	0.192	0.212

* la polymérisation est réalisée selon la méthode (B)

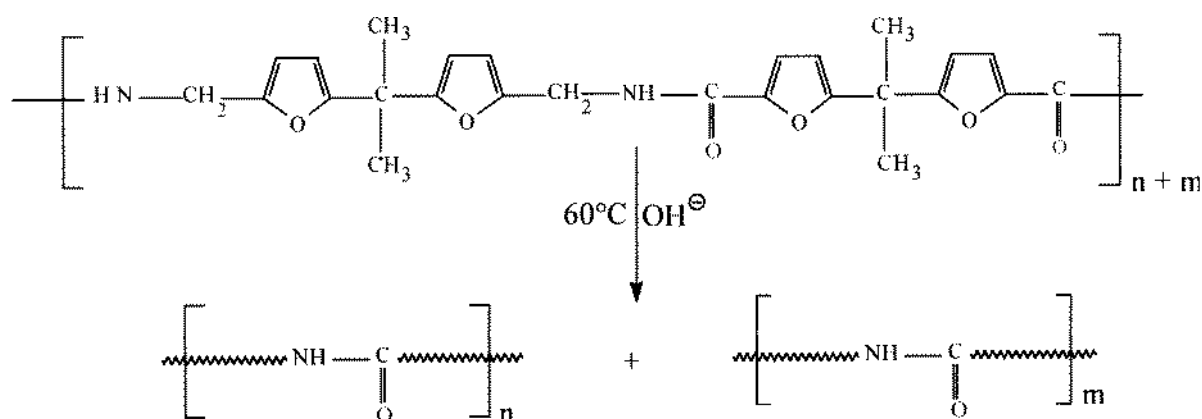
L'optimisation de la synthèse des polyamides entièrement furaniques est réalisée à partir de l'étude du comportement du système DA_1 / DCF dans différentes conditions d'expérimentation. Les résultats rapportés au tableau IX font ressortir clairement les avantages présentés par l'utilisation de la CTP liquide / liquide dans le cadre de cette réaction.

Tableau IX : Polycondensation du DCF avec DA_1

Solvant	Durée (h)	T°C	Rdt (%)	η_{inh} ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)
$\text{CHCl}_3/\text{Py}^a$	6	20	97	0.123
$\text{CHCl}_3/\text{Py}^a$	12	20	83	0.148
$\text{CHCl}_3/\text{Py}^a$	24	20	92	0.179
$\text{CHCl}_3/\text{Py}^a$	24	60	48	0.086
$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}^b$	2	20	97	0.212
Toluène/ H_2O^b	2	20	74	0.166
Toluène/ H_2O^b	2	60	57	0.103

a : méthode (A) b : méthode (B)

L'effet défavorable présenté par une élévation de la température du milieu réactionnel, peut être expliqué par la dégradation du polyamide catalysée par les ions hydroxydes transférés dans la phase organique par l'intermédiaire du TEBAC [7]. Cette interprétation est justifiée par les résultats obtenus lorsque le polyamide PA_1 est soumis à l'action de la soude à 20°C ou à 60°C dans un mélange toluène / H_2O (Tableau X). C'est sur la base de ces résultats que nous avons retenu la méthode (B) pour synthétiser les polyamides $\text{PA}_1 - \text{PA}_6$. Nous avons pu ainsi obtenir des rendements élevés et des viscosités inhérentes bien plus importantes (tableau XI) que celles obtenues dans les travaux antérieurs [5].


Tableau X: Etude de la stabilité du polyamide PA₁ en milieu basique^f

Durée (h)	0	2	4	6	8
$\eta_{inh} (L.g^{-1})^*$	0.212	0.201	0.187	0.156	0.124
$\eta_{inh} (L.g^{-1})^{**}$	0.212	0.180	0.155	0.095	0.033

* T = 20°C ** T = 60°C

^f 0.3 g de PA₁, 0.12 mmol TEBAC, 31.25 mmol NaOH, 25 ml toluène / 6 ml eau

Tableau XI : Synthèse des polyamides entièrement furaniques

Polyamide	Comonomères	Rdt (%)	$\eta_{inh} (L.g^{-1})$
PA ₁	DA ₁ / DCF	97	0.212
PA ₂	DA ₂ / DCF	92	0.175
PA ₃	DA ₃ / DCF	95	0.182
PA ₄	DA ₄ / DCF	86	0.117
PA ₅	DA ₅ / DCF	87	0.139
PA ₆	DA ₆ / DCF	82	0.102

• Caractérisation spectroscopique

Les spectres RMN ¹H et RMN ¹³C de PA₁ - PA₆ montrent que ces polymères présentent des structures tout à fait régulières. Les signaux relatifs aux groupes terminaux n'apparaissent pas sur ces spectres, cela traduit l'importance des masses molaires de ces polymères en accord avec les valeurs des viscosités inhérentes. Deux spectres typiques sont donnés à la figure 1. Sur les spectres FTIR de ces polyamides apparaissent les bandes d'absorption caractéristiques de C=O, de NH et de l'hétérocycle furanique 2,5-disubstitué (tableau VI).

• Comportement thermique

Les thermogrammes DSC montrent que les polyamides PA₁ - PA₆ sont obtenus dans un état totalement amorphe, avec des températures de transition vitreuse comprises entre 63°C et 100°C (tableau XII). L'analyse thermogravimétrique montre que ces polymères présentent une bonne stabilité thermique, leurs températures de début de décomposition (T_d) étant supérieures à 370°C.

Tableau XII : Températures de transition vitreuse et de décomposition de PA₁ - PA₆

polyamide	PA ₁	PA ₂	PA ₃	PA ₄	PA ₅	PA ₆
Tg(°C)	100	73	85	74	86	63
Td(°C)	400	385	390	375	380	370

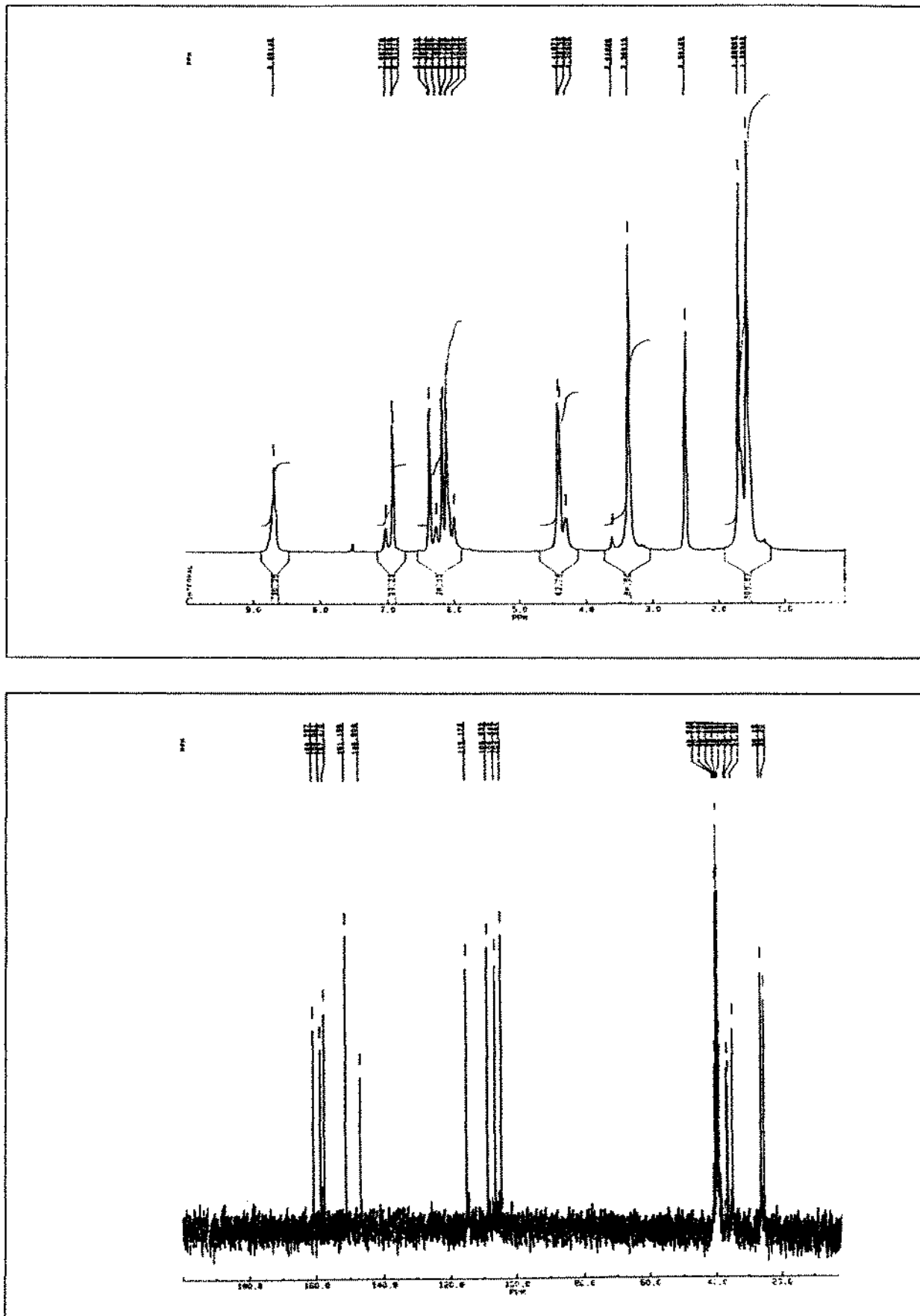


Figure 1 : Spectres RMN ¹H et RMN ¹³C de PA₁



•Energie de surface

Les valeurs des énergies de surface des polyamides PA₁ - PA₆ sont regroupées dans le tableau XIII. La composante dispersive γ_s^d de ces polyamides présente des valeurs voisines de celles des polyesters présentant des structures analogues [7]. Par contre, la composante polaire γ_s^p est nettement plus importante dans le cas des polyamides. Cela est dû à la contribution des interactions par liaison hydrogène inexistante dans le cas des polyesters.

Tableau XIII : Energie de surface des polyamides PA₁ - PA₆

polyamide	PA ₁	PA ₂	PA ₃	PA ₄	PA ₅	PA ₆
γ_s^d (mJ.m ⁻²)	36.5	25.2	33.4	38.1	37.4	27.4
γ_s^p (mJ.m ⁻²)	30.3	32.4	37.8	30.7	38.2	33.5
γ_s (mJ.m ⁻²)	66.8	57.6	71.2	68.8	75.6	60.9

γ_s^d : composante dispersive γ_s^p : composante polaire $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$

CONCLUSION

La polycondensation linéaire de diamines furaniques avec des dichlorures d'acides furaniques se déroule de manière régulière aussi bien en milieu homogène qu'en milieu hétérogène. La technique de catalyse par transfert de phase liquide / liquide, plus efficace que la polycondensation en solution, s'adapte bien à la préparation des polyamides entièrement furaniques. Elle permet d'atteindre de hauts rendements et des viscosités inhérentes assez élevées. L'élaboration de ce genre de polymères constitue une contribution à la valorisation non alimentaire des déchets végétaux dès l'instant où leurs propriétés permettent d'envisager leur utilisation au même titre que leurs homologues aliphatiques ou aromatiques d'origine pétrochimique.

REFERENCES

- [1] A. Gandini, M. N. Belgacem, *Prog. Polym. Sci.*, **1997**, 22, 1203.
- [2] J. A. Kelly, J. E. Kelly, *J. Polym Sci. Chem. Ed.*, **1978**, 16, 2407.
- [3] S. Gharbi, J. P. Andréolety, A. Gandini, *Europ. Polym. J.*, **2000**, 36, 463.
- [4] S. Boufi, M. N. Belgacem, A. Gandini, *Macromol.*, **1993**, 26, 6706.
- [5] A. Mitiakoudis, A. Gandini, *Macromolecules*, **1991**, 24, 830.
- [6] M. Skouta, A. Lesimple, Y. Le Bigot, M. Delmas, *Synthetic Communic. on*, **1994**, 24, 2571
- [7] S. Gharbi, A. Afli, R. El Gharbi, A. Gandini, *Polym. Int.*, **2001**, 50, 509.