



APPLICATION DE LA CTP À LA SYNTHÈSE DES POLYHYDRAZIDES FURANIQUES

A. Afli^a, S. Abid^a, R. El Gharbi^a, A. Gandini^b

^a *Laboratoire de Chimie appliquée : Hétérocycles, Corps Gras et Polymères
Faculté des Sciences de Sfax, 3038 Sfax, Tunisie*

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

(Reçu le 25 Janvier 2004, accepté le 18 Janvier 2005)

SUMMARY: Phase transfer catalysis using a liquid / liquid process has been applied to the synthesis of a series of furanic polyhydrazides. The effects of several parameters (organic solvent, temperature, reaction time, ratio [NaOH] / [dihydrazide], ratio of monomers and nature of CTP) on the interfacial polycondensation reaction of 2,2'-bis(2,5-hydrazylfuryl) propane and adipoyl chloride are discussed. The inherent viscosity values of the resulting polyhydrazides are much higher than those obtained by solution polycondensation.

Keywords: Phase transfer catalysis, Furanic polyhydrazides, Interfacial polycondensation.

RESUME: La technique de catalyse par transfert de phase liquide / liquide est appliquée à la synthèse d'une série de polyhydrazides furaniques. Les effets des différents paramètres (solvant organique, température, durée de réaction, rapport [NaOH] / [dihydrazide], rapport des monomères et nature du CTP) régissant la polycondensation interfaciale du 2,2'-bis(2,5-hydrazylfuryl) propane avec le dichlorure d'adipoyl sont discutés. Les valeurs des viscosités inhérentes des polyhydrazides ainsi obtenues sont beaucoup plus importantes que celles obtenues par polycondensation en solution.

Mots clés: Catalyse par transfert de phase, Polyhydrazides furaniques, Polycondensation interfaciale

INTRODUCTION

Nos premiers travaux [1] concernant la synthèse des polyhydrazides intégrant dans leur structure l'hétérocycle furanique ont montré que ces matériaux polymères peuvent être obtenus à partir de la polycondensation des dihydrazides furaniques avec des dichlorures d'acides aromatiques, aliphatiques ou furaniques. La cyclodéshydratation de ces polymères, réalisée par voie chimique ou thermique conduit aux polyoxadiazoles correspondants qui constituent une nouvelle famille de polymères thermostables pouvant se substituer à leurs homologues d'origine pétrochimiques.

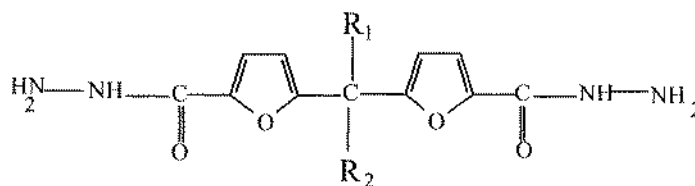
Dans une récente publication [2], nous avons rapporté une étude systématique sur l'utilisation de la technique de polycondensation en solution pour aboutir aux polyhydrazides furaniques. Les polymères ainsi obtenus présentent des structures tout à fait régulières mais leurs viscosités inhérentes sont relativement limitées ($0.04 < \eta_{inh} < 0.09 \text{ L.g}^{-1}$). Les résultats particulièrement intéressants obtenus lors de la synthèse des polyesters et polyamides furaniques [3-5] par CTP nous ont conduit à envisager d'adapter cette technique à la préparation des polyhydrazides pour tenter d'aboutir à des masses molaires plus importantes.

Nous nous proposons d'analyser et de discuter, dans cet article, les différents aspects de la polycondensation interfaciale du 2,2-bis(2,5-hydrazylfuryl) propane **1a** avec le chlorure d'adipoyl **2a** choisi comme système modèle pour optimiser ce nouveau procédé de synthèse des polyhydrazides furaniques avant de l'appliquer à diverses combinaisons de monomères.

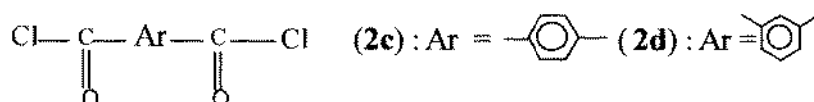
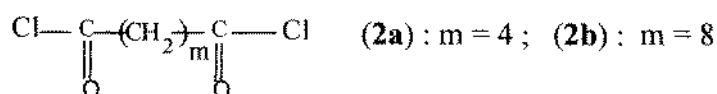


RESULTATS ET DISCUSSION

Les monomères utilisés dans ce travail sont:

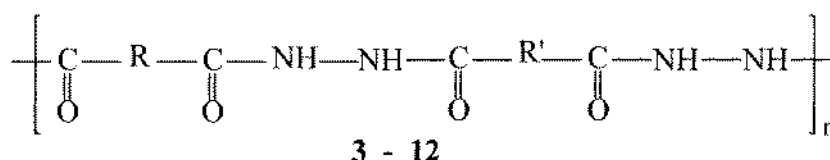


R ₁ / R ₂	CH ₃ / CH ₃	CH ₃ / CF ₃	CH ₃ / C ₂ H ₅	CH ₃ / n-C ₃ H ₇	CH ₃ / n-C ₅ H ₁₁	CH ₃ / C ₆ H ₅
dihydrazide	1a	1b	1c	1d	1e	1f



Les dihydrazides furaniques ont été synthétisés et purifiés selon les méthodes rapportées précédemment [1]. Les solvants utilisés sont l'*o*-xylène, le chloroforme, le 1,1,2,2-tétrachloroéthane, le chlorobenzène et le dichlorométhane. Ils ont été purifiés par les techniques standard avant leur utilisation. Les catalyseurs de transfert de phase testés dans cette étude sont: le chlorure de triéthylbenzylammonium **TEBAC**, le bromure de tétrabutylammonium **TBAB**, le bromure d'hexadécyltriméthylammonium **HTAB**, le bisulfate de tétrabutylammonium **TBAS**, le chlorure de trioctylméthylammonium **Aliquat[®] 336** et le dicyclohexano-18-crown-6 **DCHC**.

Les polyhydrazides de formule générale:



ont été préparés selon le protocole général suivant:

A un équivalent de dihydrazide **1a-f** dissous dans une solution aqueuse basique, est ajouté, sous agitation vigoureuse, un équivalent de dichlorure d'acide **2a-d** dissous dans le dichlorométhane en présence d'un catalyseur de transfert de phase. Après 3 h de réaction, le polyhydrazide est isolé par filtration et lavé successivement à l'eau, l'acétone et l'éther avant d'être séché sous vide à 60°C jusqu'à masse constante. Le rendement est calculé à partir de la masse de polymère ainsi obtenu.

Les masses molaires des polymères **3 - 12** n'ont pas été déterminées en raison de leur insolubilité dans les solvants habituellement utilisés en chromatographie à exclusion stérique. Ces polymères ont été alors caractérisés en mesurant leurs viscosités inhérentes à l'aide d'un viscosimètre Ubelhode à 25°C dans le *m*-crésol (*c* = 1.5 g/l). Les spectres RMN ¹H ont été enregistrés en solution dans le DMSO (ou CF₃COOD à 300 MHz et ceux FTIR en pastilles de KBr.

Les spectres FTIR montrent les bandes d'absorption caractéristiques des polyhydrazides furaniques: 3235 - 3270 cm⁻¹ (ν_{N-H}); 1640 - 1680 cm⁻¹ (ν_{C=O}); 950 - 960, 800 - 810, 750 - 760 cm⁻¹ (hétérocycle furanique 2,5-disubstitué).

Les spectres RMN ¹H montrent 3 groupes de signaux: (i) protons furaniques (7.04 - 7.32 ppm) (ii) protons aliphatiques ou aromatiques (1.60 - 2.40 ppm) ou (7.10 - 8.50 ppm) (iii) protons du

motif hydrazide -CONHNHCO- (9.63 - 10.58 ppm) et l'absence de toute résonance dans la région 4.50 - 4.71 ppm relative au groupe NH₂ du motif -CONHNH₂.

Les effets des différents paramètres physicochimiques, intervenant dans le processus de polymérisation, sont évalués à travers l'étude, dans différentes conditions d'expérimentation de la polycondensation interfaciale du système (1a + 2a) schématisée par:

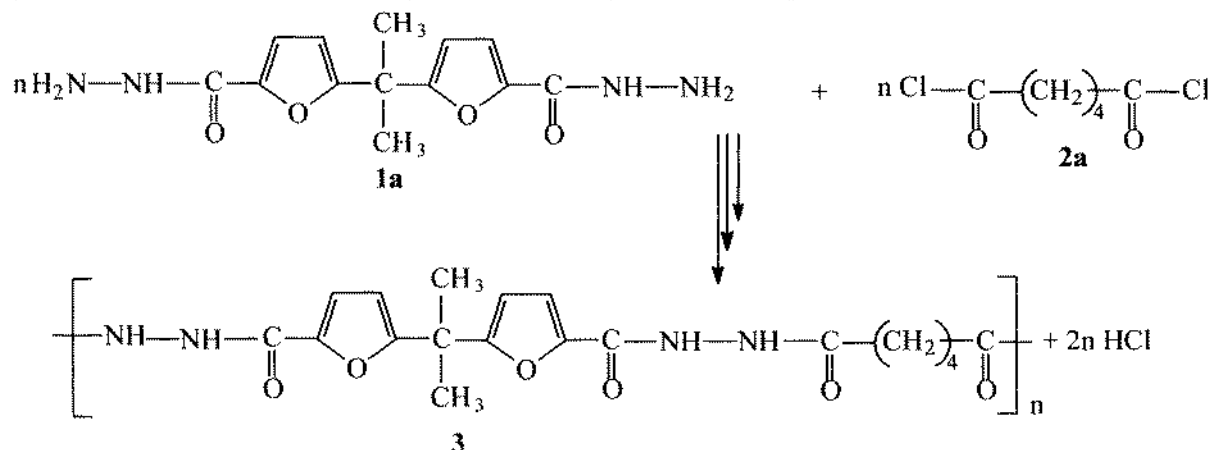


Schéma 1: Synthèse du polyhydrazide 3

• *Influence de la nature du solvant organique*: Le choix des solvants est relativement limité en raison de la mauvaise solubilité des polyhydrazides dans la plupart des solvants organiques non miscibles à l'eau. Les résultats rapportés dans le tableau I montrent que la formation du polyhydrazide 3 est assez sensible à la polarité du solvant organique caractérisée par le paramètre E_T introduit par Kosower [7]. Les solvants de faible polarité ne conviennent pas à cette polycondensation car ils conduisent à la précipitation de 3 à un taux de conversion relativement faible, ce qui constitue un facteur limitant des masses molaires.

Tableau I: Influence de la nature du solvant organique sur la polycondensation interfaciale du système (1a+2a)

Conditions d'expérimentation: $V_{\text{(solvant)}}$: 25 ml $V_{\text{(H}_2\text{O)}}$: 50 ml **1a** : 5 mmol **2a** : 5 mmol
CTP : TEBAC [NaOH] : 0.2N température : 20°C durée : 3 h

Solvant	O-xylène	C ₆ H ₅ Cl	CHCl ₃	C ₂ H ₂ Cl ₄	CH ₂ Cl ₂
E_T	34.1	37.5	39.1	39.4	41.1
Rdt (%)	79	57	86	87	89
η_{inh} (L.g ⁻¹)	0.055	0.063	0.065	0.066	0.088

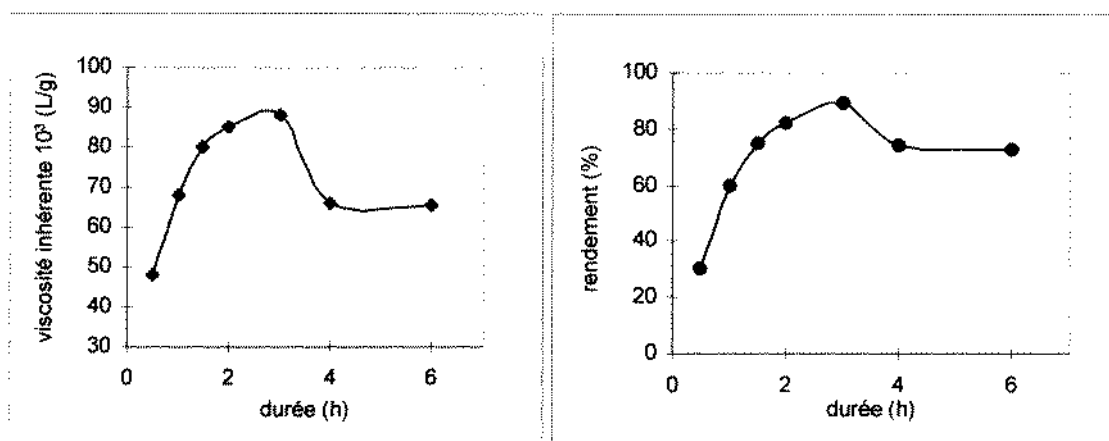
• *Influence de la température*: Les résultats consignés dans le tableau II montrent clairement qu'une élévation de la température n'est guère favorable à la formation du polyhydrazide 3. Ces résultats sont en accord, d'une part avec ceux obtenus par polycondensation de ce système en milieu homogène [2] et d'autre part avec ceux relatifs à la synthèse des polyesters [3] et des polyamides [5] par polycondensation interfaciale. Cela peut être expliqué par l'instabilité des chaînes de polyhydrazide aux températures relativement élevées.

• *Influence du rapport [soude] / [1a]*: L'évolution de la polycondensation en fonction du temps, visualisée par les courbes de la figure 1, ne fait apparaître qu'une prolongation de la durée de la réaction au delà de 3h pour conduire à une diminution du rendement et de la viscosité inhérente.

**Tableau II:** Influence de la température sur la polycondensation interfaciale du système (1a+2a)

Conditions expérimentation: $V(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 25 ml $V(\text{H}_2\text{O})$: 50 ml $[\text{NaOH}]$: 0.2N
 1a : 5 mmol 2a : 5 mmol CTP : TEBAC durée : 3 h
 # essai réalisé dans le chlorobenzène à 60°C

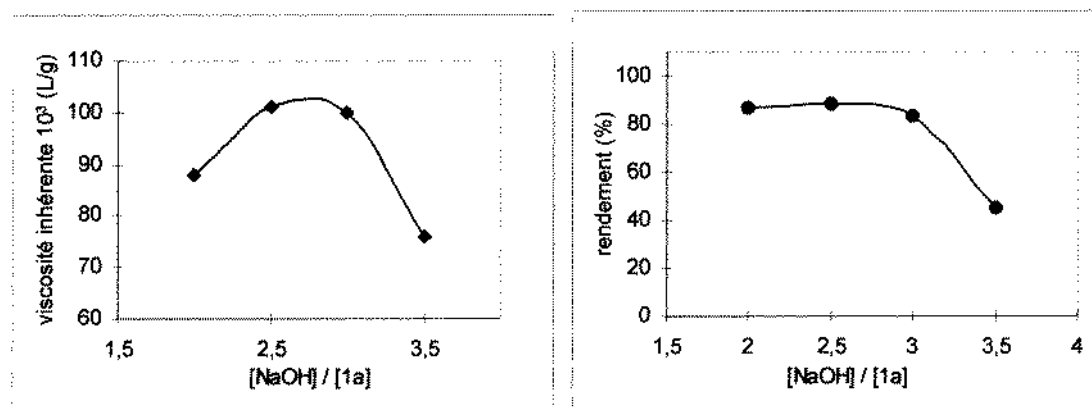
Température (°C)	Rdt (%)	η_{inh} ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)
5	87	0.084
20	89	0.088
40	75	0.051
60 [#]	40	0.013



$V(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 25 ml $V(\text{H}_2\text{O})$: 50 ml 1a : 5 mmol 2a : 5 mmol CTP : TEBAC
 $[\text{NaOH}]$: 0.2N température : 20°C

Figure 1: Influence de la durée de la réaction sur la polycondensation interfaciale du système (1a + 2a)

Cela semble indiquer que les macromolécules de polyhydrazides subissent une dépolymérisation sous l'action des ions OH^- transférés dans la phase organique par l'intermédiaire du catalyseur de transfert de phase (schéma 2). Les résultats obtenus en faisant varier le rapport [soude] / [1a] confirment bien cette hypothèse dès l'instant où l'utilisation d'un grand excès de soude n'est pas du tout favorable à la formation du polyhydrazide (figure 2).



$V(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 25 ml $V(\text{H}_2\text{O})$: 50 ml 1a : 5 mmol 2a : 5 mmol CTP : TEBAC
 durée : 3 h température : 20°C

Figure 2: Influence du rapport $[\text{NaOH}] / [1a]$ sur la polycondensation interfaciale du système (1a + 2a)

Cet excès favorise le transfert, dans la phase organique, des ions hydroxydes dont l'interaction avec les macromolécules de polyhydrazide conduit à leur transformation en oligomères solubles à

terminaisons acides inactives, à l'origine de la diminution du rendement en polyhydrazide, dans ces conditions d'expérimentation.

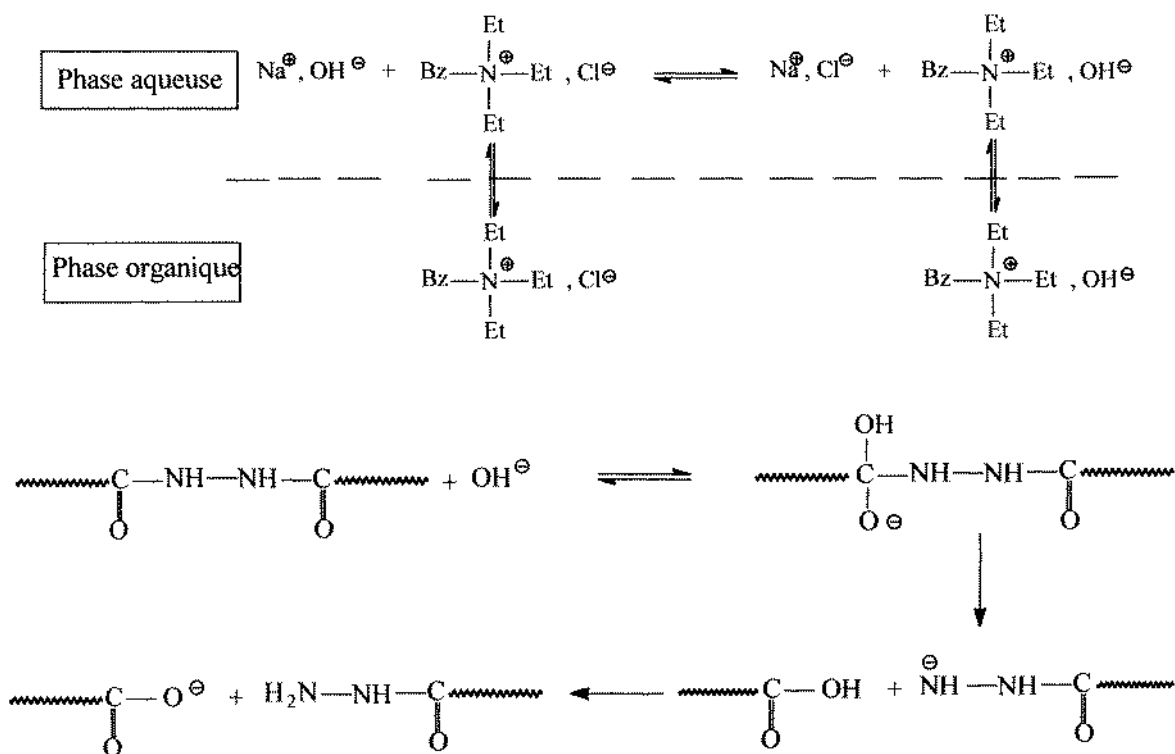


Schéma 2: Dépolymérisation du polyhydrazide 3

Cette dépolymérisation a été, par ailleurs, confirmée en soumettant le polyhydrazide 3 à l'action de la soude à 20°C en milieu biphasique liquide / liquide.

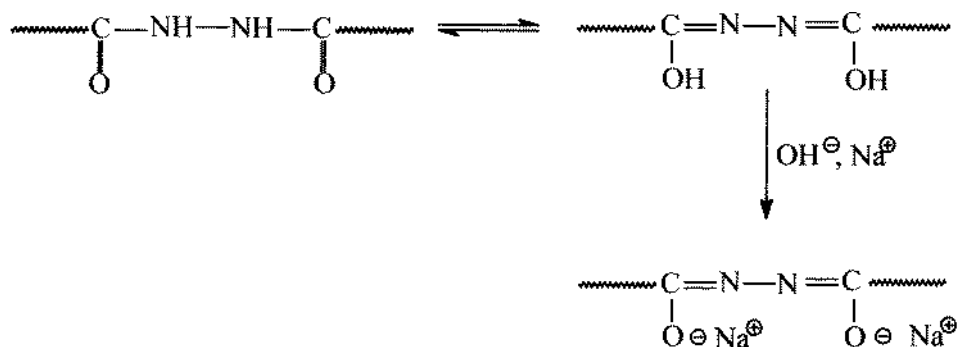
Tableau III: Stabilité du polyhydrazide 3 en milieu basique

1 g de 3 ($\eta_{inh} = 0.141 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$) $V(\text{CH}_2\text{Cl}_2) : 25 \text{ ml}$ $V(\text{H}_2\text{O}) : 50 \text{ ml}$
CTP : TEBAC soude : 0.1 g température: 20°C

durée (mn)	15	45	60	90
$\eta_{inh} (\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	0.106	0.087	0.081	0.068

Les résultats rapportés dans le tableau III montrent clairement la dépendance de la stabilité de ce polymère vis-à-vis du pH de la phase aqueuse: (i) pour un rapport massique NaOH / 3 de 10%, il se produit une disparition progressive du polymère, initialement insoluble dans le milieu réactionnel, avec une diminution progressive de la viscosité inhérente; (ii) pour un rapport massique de 50 %, après 10 mn de réaction, on récupère par précipitation dans l'eau aucune fraction de polymère insoluble. Il est à remarquer que le milieu aqueux alcalin favorise, la dissolution des oligomères par formation d'énolates [8].

Le rôle de la soude reste toutefois capital dans ce procédé de polymérisation puisqu'un rapport [soude] / [1a] voisin de 2,5 conduit à une bonne évolution en assurant d'une part la neutralisation de HCl et d'autre part la dissolution totale de 1a dans la phase aqueuse suite à sa transformation en sel.



• *Influence du rapport des monomères:* Les courbes de la figure 3 montrent que l'utilisation d'un excès de 2a de l'ordre de 5% présente un effet favorable sur la formation du polyhydrazide. Cela peut s'expliquer par le fait qu'il se produit, dans nos conditions de réaction, inévitablement une légère perte en fonction COCl par voie d'hydrolyse.

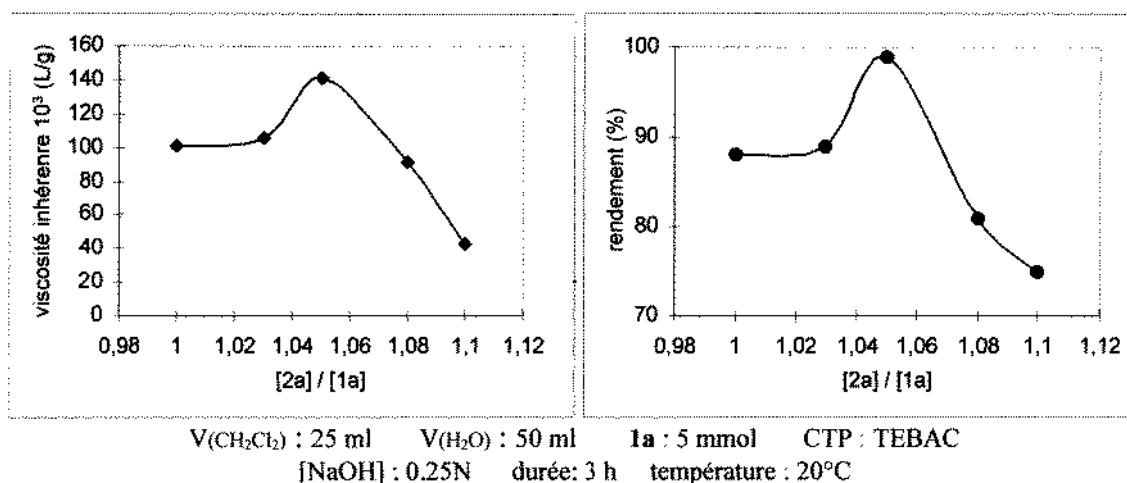


Figure 3: Influence du rapport des monomères sur la polycondensation interfaciale du système (1a + 2a)

• *Influence de la nature du CTP:* La dépendance de l'évolution de la réaction de polycondensation vis-à-vis de la nature du CTP apparaît clairement à travers les résultats rapportés au tableau IV et que l'on peut interpréter en considérant que l'activité catalytique de l'agent de transfert de phase dépend à la fois de la structure des groupes alkyle ou aryle portés par l'azote et de la nature du contre ion [9].

En l'absence de CTP, le polyhydrazide 3 est obtenu avec un faible rendement et une viscosité inhérente très modeste ce qui traduit les difficultés d'interaction entre les deux réactifs situés chacun dans sa propre phase. La polymérisation se déroule, dans ces conditions, fort probablement à l'interface des deux liquides non miscibles [4].

Tableau IV: Influence de la nature du CTP sur la polycondensation interfaciale du système (1a + 2a)

V(CH₂Cl₂) : 25 ml V(H₂O) : 50 ml 1a : 5 mmol 2a : 5.05 mmol
[NaOH] : 0.25N durée: 3 h température : 20°C

CTP	aucun	TEBAC	TBAB	TBAS	HTAB	Aliquat 336	DCHC
Rdt (%)	40	99	80	79	69	86	83
η_{inh} (L.g ⁻¹)	0.032	0.141	0.123	0.098	0.055	0.068	0.055

Les résultats obtenus par polycondensation de différents systèmes de monomères (tableau V) font ressortir le caractère général de ce nouveau procédé de synthèse de polyhydrazides furaniques et



confirment une nouvelle fois les performances de la catalyse par transfert de phase liquide-liquide en synthèse macromoléculaire. Les valeurs des viscosités inhérentes obtenues après 12h de réaction par polycondensation en solution homogène sont atteintes après 1h de réaction en milieu biphasique liquide-liquide. Une prolongation dans la durée de la réaction permet d'aboutir à des viscosités plus importantes qui conduisent à l'insolubilité dans le cas des polyhydrazides furano-aromatiques en raison de leur plus grande rigidité. L'évolution de la réaction, en fonction du temps, a été suivie dans ces conditions par spectroscopie IR. La diminution progressive de l'intensité de la bande située vers 1700 cm^{-1} (terminaisons acides) traduit l'avancement de la réaction et la croissance des macromolécules de polyhydrazides.

Tableau V: Synthèse des polyhydrazides 3 – 12

Polymères	monomères	Poly. en solution		Poly. interfaciale			
		12h		1h		3h	
		Rdt	$\eta_{inh} (\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	Rdt	$\eta_{inh} (\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	Rdt	$\eta_{inh} (\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$
3	1a + 2a	99	0.070	99	0.069	99	0.141
4	1a + 2b	98	0.072	86	0.062	98	insoluble
5	1b + 2a	89	0.042	77	0.045	92	0.096
6	1c + 2a	52	0.039	45	0.043	61	0.164
7	1e + 2a	92	0.061	95	0.058	96	0.093
8	1a + 2c	96	0.096	86	0.127	98	insoluble
9	1d + 2c	96	0.060	82	0.080	98	insoluble
10	1e + 2c	95	0.064	80	0.085	94	insoluble
11	1f + 2c	95	0.056	89	0.072	97	insoluble
12	1a + 2d	95	0.071	75	0.069	90	insoluble

CONCLUSION

La technique de catalyse par transfert de phase liquide-liquide s'adapte bien à la synthèse de polyhydrazides furaniques dans la mesure où elle permet d'obtenir ce genre de polymères avec une structure régulière et des viscosités inhérentes assez élevées. Nos travaux se poursuivent dans le but d'étudier la transformation de ces polyhydrazides en polymères thermostables par cyclodéshydratation.

REFERENCES

- [1] A. Afli, S. Gharbi, R. El Gharbi, Y. El Bigot, A. Gandini, *Europ. Polym. J.*, **2002**, 38, 667.
- [2] A. Afli, S. Gharbi, R. El Gharbi, A. Gandini, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **2003**, (sous presse).
- [3] S. Gharbi, J. P. Andryolety, A. Gandini, *Europ. Polym. J.*, **2000**, 36, 463.
- [4] S. Gharbi, A. Gandini, *Acta Polym.*, **1999**, 50, 293.
- [5] S. Gharbi, A. Afli, R. El Gharbi, A. Gandini, *Polym. Int.*, **2000**, 50, 509.
- [6] A. H. Frazer, F. T. Wallenberger, *J. Polym. Sci.*, **1964**, A2, 1137.
- [7] E. M. Kosower, *J. Chim. Phys.*, **1964**, 61, 230.
- [8] C. P. Yang, S. H. Hsiao, *Polym. J. Sci. Part A. Polym. Chem.*, **1990**, 28, 887.