

## ETUDE PRELIMINAIRE SUR LA SYNTHÈSE DES POLY(ESTER AMIDE)S FURANO-ALIPHATIQUES

Rania TRIKI<sup>a,b</sup>, Majdi ABID<sup>a</sup>, Souhir ABID<sup>a\*</sup>, Alain FRADET<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Chimie Appliquée : Hétérocycles, Corps Gras et Polymères  
Faculté des Sciences, BP 1171, 3000 Sfax, Université de Sfax-Tunisie

<sup>b</sup>Laboratoire de Chimie des Polymères Université Pierre et Marie Curie Paris-France

(Reçu le 24 Janvier 2011, accepté le 12 Mai 2011)

**RESUME:** De nouveaux poly(ester-amide)s issus du 5,5'-isopropylidène bis(2-furoate d'éthyle), de l'éthanediol et de l'hexane-1,6 diamine ont été préparés par polycondensation en masse. Deux techniques ont été étudiées dans le but de déterminer les conditions les plus favorables à l'obtention des poly(ester-amide)s furano-aliphatiques. Ces copolymères ont été caractérisés et leur comportement thermique a été étudié.

**Mots clés:** Poly(ester-amide)s, Diesters furaniques, Ethanediol, Hexane-1,6-diamine.

**ABSTRACT:** New poly(ester-amide)s based on 5,5'-isopropylidene bis(ethyl 2-furoate), ethandiol and hexan-1,6 diamine, were prepared by melt polycondensation. Two techniques were investigated in order to determine the best conditions for synthesis of furanic-aliphatic poly(ester-amide)s. These copolymers were characterized in terms of both structure and thermal properties.

**Key words:** Poly(ester-amide)s, Furanic diesters, Ethandiol, Hexan-1,6 diamine.

### INTRODUCTION

Face d'une part à la hausse du prix du pétrole et aux limites des ressources de cette matière fossile encore disponibles qui, selon certaines prévisions, ne présentent que quelques décennies de consommation [1] et d'autre part aux nouvelles législations économiques et environnementales, l'exploitation de la biomasse végétale en tant que source de matière première pour la synthèse organique et macromoléculaire présente un intérêt sans cesse croissant au cours de ces dernières années. Cette biomasse est particulièrement intéressante si l'on considère qu'elle est renouvelable à court terme et qu'elle est très disponible de par le monde. Le traitement chimique de divers déchets végétaux urbains et industriels permet la production de différentes substances pouvant être utilisées directement dans l'élaboration de différents matériaux polymères. C'est le cas par exemple de l'isosorbide (1,4 :3,6-dianhydro-D-sorbitol) que l'on peut obtenir avec un faible coût de production par traitement des polysaccharides largement disponibles dans la nature [2-6]. D'autres composés d'origine agrochimique comme le furfural et l'hydroxyméthyl furfural peuvent être, eux aussi, transformés en substances polymérisables [7]. Moore et Kelly furent les premiers à étudier l'utilisation de l'acide furane-2,5-dicarboxylique et ses dérivés dans l'élaboration des polyesters furaniques [8]. Dans nos récents travaux nous avons montré l'effet très favorable que présentent les monomères bifuraniques sur le comportement de divers matériaux qui en dérivent [9-15]. La structure particulière des unités bifuraniques confère aux macromolécules une certaine flexibilité conduisant à leur solubilité dans les solvants organiques usuels [14-15].

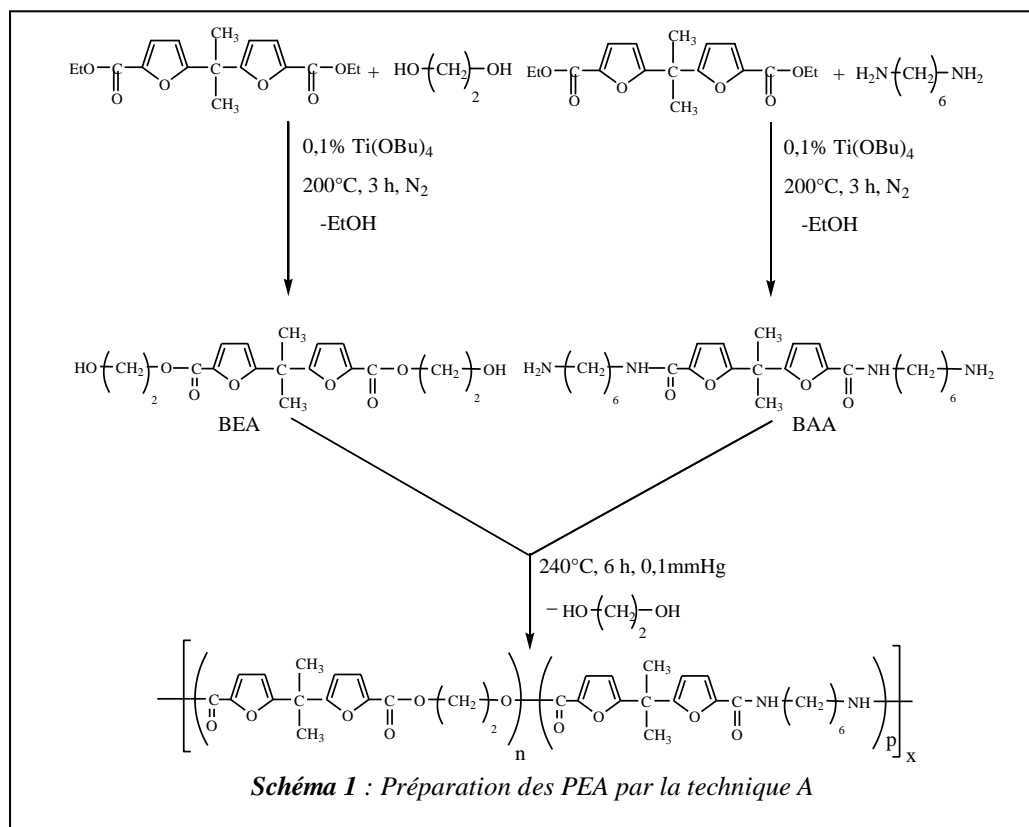
Contrairement aux polyesters, les polyamides furano-aliphatiques ne sont pas a priori biodégradables mais ils présentent de meilleures propriétés thermiques et mécaniques permettant d'envisager leur

\* correspondant, e-mail: abidsouhir@yahoo.fr

utilisation dans différentes applications [16-17]. Nous nous intéressons, dans le présent travail, à la préparation d'une nouvelle famille de polymères furaniques intégrant dans leur structure à la fois la fonction ester et la fonction amide, dans le but de combiner la biodégradabilité aux propriétés thermiques et mécaniques requises pour certaines applications. Les méthodes les plus utilisées dans la préparation des poly(ester-amide)s (PEA) sont basées soit sur la polycondensation de systèmes de monomères simples comme par exemple (diacides carboxyliques ou dérivés / diols / diamines) [18-21] soit sur la polyestérification et/ou la polyamidification de systèmes de monomères préalablement fonctionnalisés par incorporation d'une fonction ester ou amide dans leur structure comme par exemple les bis(amide alcool)s, les bis(ester acide)s les bis(ester amine)s...[22-30]. Nous avons montré récemment l'intérêt que présentent ces méthodes dans la synthèse de PET modifiés par des unités furaniques [11]. Nous rapportons dans cet article une étude comparative menée sur la préparation de quelques PEA furano-aliphatiques par deux techniques l'une utilisant des systèmes à base de monomères simples (diester/diol/diamine) et l'autre des systèmes à base de bis(ester-alcool) / bis(amide-amine). A notre connaissance la préparation de ce genre de copolymères n'a fait l'objet d'aucune référence bibliographique.

## RESULTATS ET DISCUSSION

Les PEA furaniques sont obtenus à partir de la polycondensation en masse de systèmes de monomères IPFE / ED / HDA que nous avons réalisée par deux techniques différentes. La technique A consiste à effectuer, dans un premier temps, séparément la transestérification et la transamidification du diester furanique respectivement par ED et HDA avant de procéder à la polycondensation du bis(ester-alcool) BEA et du bis(amide-amine) BAA qui en résultent (Schéma1). Par contre, dans la technique B, les trois monomères sont introduits directement dans un même réacteur pour réaliser simultanément les deux opérations de transestérification et de transamidification du IPFE au cours de la première phase.

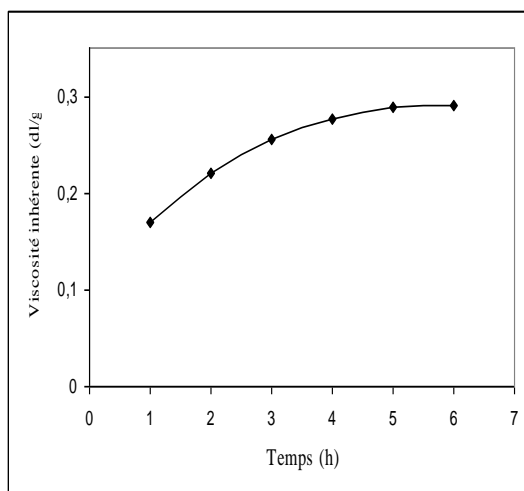


La présence, sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  du produit issu de la transestérification du IPFE, d'un signal à 4,3 ppm relatif au groupe  $-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OOC}-$  montre qu'il se forme, en fin de la première phase, des oligoesters de faibles DP en plus du trimère attendu BEA. Ce phénomène a été constaté également pour la transamidification étant donné que les signaux relatifs aux groupes méthyléniques  $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  et  $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-$  apparaissent dans un rapport d'intensités nettement inférieur à 1. La polycondensation d'un mélange équimolaire BEA/BAA (accompagnés de leurs oligomères), réalisée à  $240^\circ\text{C}$  sous pression réduite conduit à une augmentation progressive de la viscosité inhérente du milieu réactionnel qui se stabilise après 6 h de réaction à une valeur de  $0,29 \text{ dLg}^{-1}$  (Figure 1). L'analyse par RMN  $^1\text{H}$  montre que le PEA ainsi obtenu présente une composition ester/amide assez différente de la composition initiale (ester/amide : 33/67 au lieu de 50/50 : mol/mol).

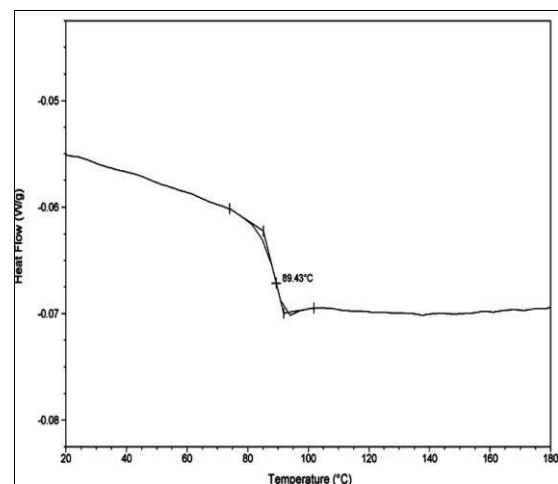
Le thermogramme DSC (figure 2) fait apparaître une seule transition vitreuse à  $89^\circ\text{C}$ , température comprise entre les  $T_g$  des deux homopolymères correspondants ( $56$  et  $102^\circ\text{C}$ ). La valeur théorique de la température de transition vitreuse donnée par la loi de Flory-Fox [32] pour un copolymère statistique ayant cette composition est de  $86,9^\circ\text{C}$ , valeur très proche de la valeur expérimentale. Cela indique qu'il s'agit d'un copolymère statistique amorphe.

$$\text{La loi de Flory-Fox : } 1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2}$$

$w_1$  et  $w_2$  : sont les proportions molaires des deux homopolymères et les  $T_g$  sont exprimées en  $^\circ\text{K}$ .

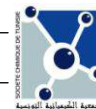


**Figure 1** : Evolution en fonction du temps de la viscosité inhérente du système (BEA + BAA) sans solvant à  $240^\circ\text{C}/0,1\text{mm Hg}$



**Figure 2** : Thermogramme DSC du PEA issu du système (BEA + BAA)

L'application de cette procédure à d'autres mélanges de compositions initiales différentes montre la même phénoménologie et conduit aux PEA correspondants avec des viscosités inhérentes comprises entre  $0,26$  et  $0,37 \text{ dLg}^{-1}$ . Les données rassemblées dans le tableau I font apparaître cependant une évolution quelque peu surprenante au niveau du rapport ester/amide. Lorsque le mélange initial est plus riche en BEA l'écart entre la composition initiale et celle du PEA correspondant est peu significatif ( $P_1$ ,  $P_2$ ). Par contre, en partant d'un mélange initial plus riche en BAA, la réaction évolue curieusement vers la formation d'un copolymère fortement enrichi en



fonctions amide ( $P_4$  : ester/amide : 11/89 au lieu de 40/60 : mol/mol) ou même à un homopolyamide ( $P_5$  : ester/amide : 00/100 au lieu de 20/80 : mol/mol). Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de ce copolymère montre en effet l'absence totale de toute résonance relative à un groupe  $-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-$  ou  $-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CONH}-$ . Cela semble indiquer qu'il se produit au fur et à mesure du développement de la polymérisation une aminolyse progressive des fonctions ester conduisant à l'élimination de ED tout en conservant les unités HDA.

**Tableau I** : Caractéristiques physicochimiques des PEA obtenus par la technique A

| PEA   | BEA / BAA   | Composition des PEA*<br>(ester/amide) | Tg °C |     | Td °C<br>(5%) | $\eta_{\text{inh}}$ (dL/g)<br>25°C / DMSO |
|-------|-------------|---------------------------------------|-------|-----|---------------|---|
|       | (mol / mol) |                                       | Exp.  | Th. |               |   |
| $P_1$ | 80 / 20     | 82 / 18                               | 65    | 65  | 289           | 0,26                                      |
| $P_2$ | 60 / 40     | 48 / 52                               | 72    | 78  | 292           | 0,27                                      |
| $P_3$ | 50 / 50     | 33 / 67                               | 89    | 87  | 291           | 0,29                                      |
| $P_4$ | 40 / 60     | 11 / 89                               | 92    | 97  | 296           | 0,32                                      |
| $P_5$ | 20 / 80     | 0 / 100                               | 102   | --  | 302           | 0,37                                      |

\* Rapport molaire en unités ester/amide déterminé par RMN  $^1\text{H}$

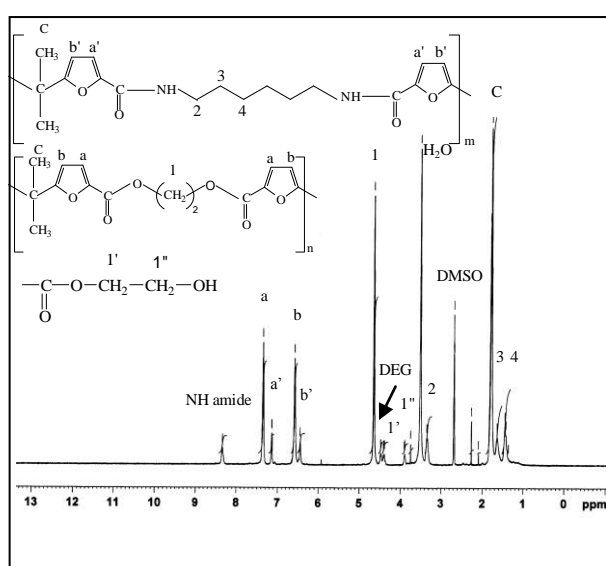
Nous avons relevé également la même constatation lors de la préparation des PEA directement à partir des mélanges de monomères (technique B) dès l'instant où un mélange constitué initialement de IPFE / ED / HDA (1 / 1,5 / 1,5 : mol / mol / mol) conduit à la formation d'un homopolyamide au lieu du PEA attendu. Pour s'affranchir de ce phénomène et optimiser la synthèse des PEA par la technique B, il était nécessaire de réduire la concentration du milieu réactionnel en fonctions  $\text{NH}_2$ . Une étude effectuée sur différents mélanges (IPFE / ED / HDA : 1 / x / y : mol / mol / mol avec  $x + y = 3$ ) fait apparaître une nette corrélation entre la composition initiale du mélange des trois monomères et celle du PEA qui en résulte. C'est ainsi qu'une composition (IPFE / ED / HDA : 1 / (2 + z) / (1 - z) : mol / mol / mol) conduit de façon quasi-systématique à la formation d'un PEA de composition (ester / amide : z / (1 - z) : mol / mol). A l'exception de  $P_{10}$ , la quasi-totalité de la diamine de départ se trouve en effet incorporée dans les enchaînements macromoléculaires du PEA. Outre cet avantage concernant le contrôle bien précis de la composition des PEA, cette nouvelle technique permet d'aboutir à des masses molaires nettement plus importantes que celles obtenues par la technique A comme en témoignent les valeurs des viscosités inhérentes indiquées au tableau II.

**Tableau II** : Caractéristiques physicochimiques des PEA obtenus par la technique B

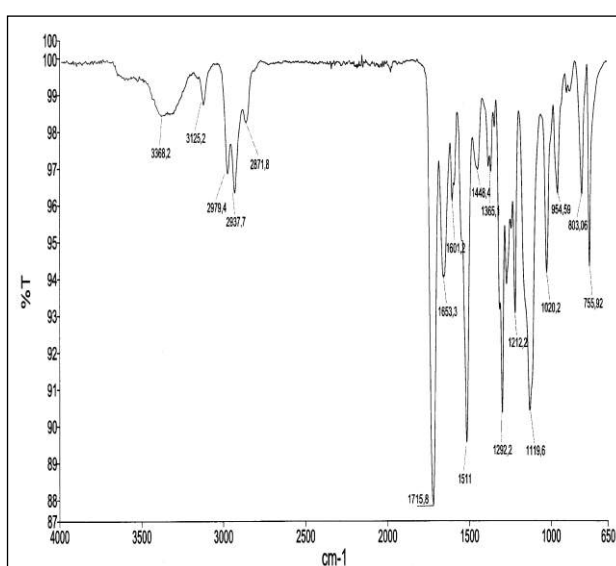
| PEA      | Composition initiale | Composition des PEA*<br>(ester/amide) | Tg °C |     | Td °C<br>(5%) | $\eta_{\text{inh}}$ (dL/g)<br>25°C / DMSO |
|----------|----------------------|---------------------------------------|-------|-----|---------------|---|
|          | DEF/EG/HMDA          |                                       | Exp.  | Th. |               |   |
| $P_6$    | 1/2,8/0,2            | 82/18                                 | 64    | 64  | 288           | 0,43                                      |
| $P_7$    | 1/2,6/0,4            | 58/42                                 | 72    | 75  | 301           | 0,80                                      |
| $P_8$    | 1/2,5/0,5            | 52/48                                 | 77    | 77  | 295           | 0,85                                      |
| $P_9$    | 1/2,4/0,6            | 38/62                                 | 88    | 84  | 298           | 0,69                                      |
| $P_{10}$ | 1/2,2/0,8            | 29/71                                 | 95    | 88  | 302           | 0,65                                      |

\* Rapport molaire en unités ester/amide déterminé par RMN  $^1\text{H}$

La caractérisation spectroscopique confirme bien l'obtention des copolymères P<sub>6</sub>-P<sub>10</sub>. Sur les spectres RMN <sup>1</sup>H, apparaissent les résonances relatives aux motifs éthyléniques et hexaméthyléniques en plus des résonances des unités furaniques. Les spectres RMN <sup>13</sup>C montrent, en particulier, les signaux relatifs aux carbones des fonctions COO et CONH apparaissant dans la région 159 – 161 ppm. On relève également sur les spectres IR-TF les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions ester (1719 cm<sup>-1</sup>) et amide (3368 cm<sup>-1</sup>) en plus de celles relatives aux vibrations de l'hétérocycle furanique 2,5-disubstitué (954, 803, 755 cm<sup>-1</sup>). Deux spectres typiques RMN <sup>1</sup>H et IR-TF sont donnés à titre d'exemples aux figures 3 et 4. Les copolymères P<sub>6</sub>-P<sub>10</sub>, stables jusqu'à environ 300°C, sont obtenus dans un état amorphe avec une structure à priori statistique étant donné l'apparition, sur les thermogrammes DSC, d'une seule transition vitreuse à une température comprise entre 64 et 95°C (Tableau II).



**Figure 3** : Spectre RMN <sup>1</sup>H (300MHz) de P<sub>6</sub> enregistré dans le DMSO-d<sub>6</sub>



**Figure 4** : Spectre IRTF de P<sub>6</sub> enregistré à l'état pur

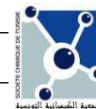
## CONCLUSION

Les résultats préliminaires rapportés dans cet article montrent la possibilité d'obtention de poly(ester-amide)s à partir d'un monomère furanique, facilement accessible par transformation chimique du furfural, associé à un diol et une diamine aliphatiques. Nos travaux se poursuivent pour optimiser l'élaboration de ce genre de matériaux, étudier leur microstructure et définir les mécanismes réactionnels impliqués dans le processus de leur formation.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### 1 - Monomères et catalyseur

Le 5,5'-isopropylidène bis(2-furoate d'éthyle), (IPFE) est préparé par couplage du 2-furoate d'éthyle, produit commercial (Aldrich), avec l'acétone selon le protocole expérimental décrit précédemment [31]. Il est purifié par une double distillation sous vide ( $T_{eb} = 140^{\circ}\text{C}/0,08 \text{ mm Hg}$ ) suivie d'une reprecipitation utilisant le chloroforme comme solvant et l'hexane comme non solvant. L'éthanol (ED) et l'hexane-1,6-diamine (HDA) sont des produits commerciaux (Aldrich) purifiés juste avant leur utilisation. ED est placé pendant 24 h sur sodium avant d'être distillé sous courant d'azote en présence d'hydruure de calcium ( $T_{eb} = 196^{\circ}\text{C}$ ). HDA est purifiée par une double distillation sous courant d'azote ( $T_{eb} = 199^{\circ}\text{C}$ ). L'orthotitanate de butyle  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$  (99% Aldrich) est utilisé en solution 0,1M dans le dichlorométhane.



## 2 - Préparation des PEA

**Technique A :** Un mélange constitué de 6 mmol de IPFE, 18 mmol de ED et 0,1% en masse de  $Ti(OBu)_4$  est agité sous courant d'azote à 200°C dans un premier réacteur, muni d'un système d'évacuation et d'une agitation magnétique, jusqu'à récupération totale de la masse théorique de l'éthanol. On traite de la même manière, dans un deuxième réacteur, un mélange constitué de 6 mmol de IPFE, 9 mmol de HDA en présence de  $Ti(OBu)_4$ . Après élimination de l'excès de ED et celui de HDA, on obtient deux oligomères bis(ester-alcool) BEA et du bis(amide-amine) BAA que l'on suppose des trimères. Un mélange constitué de 10 mmol de BEA et 10 mmol de BAA est introduit, par la suite, dans un réacteur et agité pendant 6 h à 240°C sous une pression de 0,1 mm Hg.

**Technique B :** Dans un réacteur, muni d'un système d'évacuation et d'une agitation magnétique, on introduit 6 mmol de IPFE,  $(2+x)$  6 mmol de ED et  $(1-x)$  6 mmol de HDA avec 0,1% en masse d'orthotitanate de butyle. Le mélange est agité sous courant d'azote à 200°C jusqu'à récupération totale de la masse théorique de l'éthanol. Après élimination de l'excès de ED, le mélange réactionnel est agité pendant 6 h à 240°C sous une pression de 0,1 mm Hg.

## 3 - Caractérisation des PEA

Les viscosités inhérentes des PEA sont mesurées, à l'aide d'un viscosimètre de type Ubbelohde, dans le DMSO à 25°C. Les spectres RMN sont enregistrés à l'aide d'un appareil Bruker AC 300. Les spectres IR-TF ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Spectrum 100 Perkin Elmer. Le comportement thermique des PEA est examiné à l'aide d'un appareil DSC 2920-modulated sous balayage d'azote et équipé d'un système de refroidissement de type LNCA (refroidissement à l'azote liquide), la vitesse de chauffe est de 20°C/min, et les températures de transitions vitreuses correspondent au point d'inflexion.

**Remerciements :** Nous sommes reconnaissants au Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique pour l'aide financière. Nous remercions également Monsieur le Professeur R. EL GHARBI Directeur du Laboratoire de Chimie Appliquée HCGP, Faculté des Sciences de Sfax pour les discussions fructueuses menées avec lui.

## REFERENCES

- [1] A. Gandini, D. Coelho, M. Gomes, B. Reis, A. Silvestre, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 8656.
- [2] H. R. Kricheldorf, *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, 4, 599.
- [3] S. Chatti, H. R. Kricheldorf, G. Schwarz *Macromolecules*, **2006**, 39, 9064.
- [4] S. Chatti, A. M. Hani, K. Borhorst, H. R. Kricheldorf, *High Perf. Polym. J.*, **2009**, 21, 105.
- [5] M. Abid, R. Triki, S. Abid, R. El Gharbi, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **2009**, 11, 45.
- [6] C. Besset, J. P. Pascault, E. Fleury, E. Drockenmuller, J. Bernard, *Biomacromolecules*, **2010**, 11, 2797.
- [7] A. Gandini, M. N. Belgacem, *Progr. Polym. Sci.*, **1997**, 22, 1203.
- [8] J. A. Moore, J. E. Kelly, *Macromolecules*, **1978**, 11, 568.
- [9] S. Abid, R. El. Gharbi et A. Gandini, *Polymer*, **2004**, 45, 5793.
- [10] I. Ghorbel, A. Afli, S. Abid, M. Tessier, R. El Gharbi, A. Fradet, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, sous presse.
- [11] M. Abid, W. Kamoun, R. El Gharbi, A. Fradet, *Macromol. Mater. Eng.*, **2008**, 293, 39.
- [12] W. Kamoun, S. Salhi, S. Abid, M. Tessier, R. El. Gharbi, A. Fradet, *e-polymers*, **2005**, 36.
- [13] W. Kamoun, S. Salhi, B. Rousseau, R. El. Gharbi, A. Fradet, *Macromol. Chem. Phys.*, **2006**, 205, 2391.
- [14] S. Abid, S. Mattoussi, R. El Gharbi, A. Gandini, *Polymer Bulletin*, **2006**, 57, 43.
- [15] L. Ben Maktouf, I. Ghorbel, A. Afli, S. Abid, A. Gandini, *Polymer Bulletin*, sous presse.
- [16] S. Abid, R. El Gharbi, A. Gandini, *Polymer*, **2004**, 45, 5793.
- [17] M. Abid, R. El Gharbi, A. Gandini, *Polymer*, **2000**, 41, 3555.
- [18] H. Tetsuka, Y. Doi, H. Abe, *Macromolecules*, **2006**, 39, 2875.
- [19] Hailian Zhang, Yi He, Sai Li, Xiaobo Liu, *Polym. Deg. and Stab.*, **2005**, 88, 309.
- [20] M. Vera, A. Almontassir, A. Rodriguez-Galan et J. Puiggali, *Macromolecules*, **2003**, 36, 9784.
- [21] P. Karimi, A.S.Rizkalla, K. Mequanint, *Materials*, **2010**, 3, 2346.
- [22] L. Asin, E. Armelin, J. Montané, A. Rodriguez-Galan, J. Puiggali, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **2001**, 39, 4283.
- [23] M. T. Casas, S. Gest, J. Puiggali, *Crystal Growth & Design*, **2005**, 5, 1099.
- [24] P. A. M. Lips, R. Broos, M. J. M. Van Heeringen, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Polymer*, **2005**, 46, 7823.
- [25] M. Vera, M. Admetlla, A. Rodriguez-Galan, J. Puiggali, *Polym. Deg. and Stab.*, **2005**, 89, 21.

- [26] M. Vera, A. Rodriguez-Galan, J. Puiggali, *Macromol Rapid Commun.*, **2004**, *25*, 812.
- [27] S. Mehdipour-Ataei, *Eur. Polym. J.*, **2005**, *41*, 65.
- [28] Sheng-Huei Hsiao, Wen-Tsuen Leu, *Eur. Polym. J.*, **2004**, *40*, 2471.
- [29] I. Ben Mansour, K. Alouani, E. Chauveau, V. Martin, F. Schiets, R. Mercier, *Eur. Polym. J.*, **2010**, *46*, 814.
- [30] G. Deshayes, C. Delcourt, I. Verbruggen, L. Trouillet-Fonti, F. Touraud, E. Fleury, Ph. Degée, M. Destarac, R. Willem, Ph. Dubois, *Eur. Polym. J.*, **2011**, *47*, 98.
- [31] A. Khrouf, M. Abid, S. Boufi, R. El Gharbi, A. Gandini, *Mac+omol. Chem. Phys.*, **1998**, *199*, 2755.
- [32] H. Paul, T. Lodge, *Polymer Chemistry*.. Boca Raton, Florida **2007**: CRC Press. ISBN 1-57444-779-3.