

Synthèse par polycondensation en solution de nouveaux polyhydrazides furaniques

A. Afli ^a, S. Gharbi ^a, R. El Gharbi ^{a*}, A. Gandini ^b

^a *Laboratoire de Chimie appliquée : Hétérocycles, Corps Gras et Polymères, Faculté des Sciences, Université 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 23 Février 2002, accepté le 20 Février 2003)

RESUME: L'étude des effets des différents paramètres physico-chimiques intervenant dans la polycondensation en solution d'un système dihydrazide bifurannique / dichlorure d'acide conduit à la détermination des conditions les plus favorables au déroulement de la réaction. L'application de ces conditions à diverses combinaisons de monomères furaniques, aromatiques et aliphatiques permet de synthétiser avec de hauts rendements une nouvelle série de polyhydrazides furaniques présentant des viscosités inhérentes satisfaisantes. Les structures ainsi que le comportement thermique de ces polymères sont discutés.

Mots clés : Polyhydrazides, polycondensation en solution, polymères furaniques

SUMMARY: A study of the effects of various physicochemical parameters governing the solution polycondensation of a system furanic dihydrazide / diacid chloride allowed the most favourable reaction conditions to be determined. The latter procedure gave a novel series of furanic polyhydrazides in high yields and satisfaction inherent viscosities. The structure and thermal behaviour of these polymers are discussed.

Keywords : polyhydrazides, solution polycondensation, furanic polymers

INTRODUCTION

Dans le cadre de la valorisation de la biomasse végétale, source renouvelable à court terme, une grande variété de monomères furaniques issus de la transformation chimique du furfural ou de l'hydroxyméthylfurfural, a été préparée au cours de ces dernières décennies [1]. Leur polymérisation par polyaddition ou par polycondensation a conduit à l'élaboration de nouveaux polymères [1-6] intégrant dans leur structure le motif furanique et présentant des propriétés intéressantes (structures régulières, masses molaires élevées, bonne stabilité thermique) permettant d'envisager leur utilisation au même titre que leurs homologues issus de monomères d'origine pétrochimique.

Malgré la grande diversité des structures obtenues dans ce cadre, les polyhydrazides furaniques ont été très peu décrits. A notre connaissance la synthèse de ce genre de polymères a fait l'objet d'une seule communication décrivant la polycondensation en solution du dichlorure de l'acide furane-2,5-dicarboxylique avec le dihydrazide correspondant et le dihydrazide téréphtalique [7].

Les premiers résultats encourageants que nous avons obtenus lors d'une étude préliminaire sur l'élaboration des polyhydrazides furaniques [8] nous ont conduit à poursuivre nos travaux dans le but d'optimiser la synthèse de ces polymères. Nous avons donc abordé cette nouvelle étude en examinant dans un premier temps le comportement d'un système de référence, constitué par **DHF**₁ / **AC** (Schéma 1) afin de déterminer les conditions d'expérimentation les plus favorables à la formation du polyhydrazide furanique **PHF**₁ avant de les appliquer à diverses combinaisons de monomères furaniques, aromatiques et aliphatiques.

* correspondant

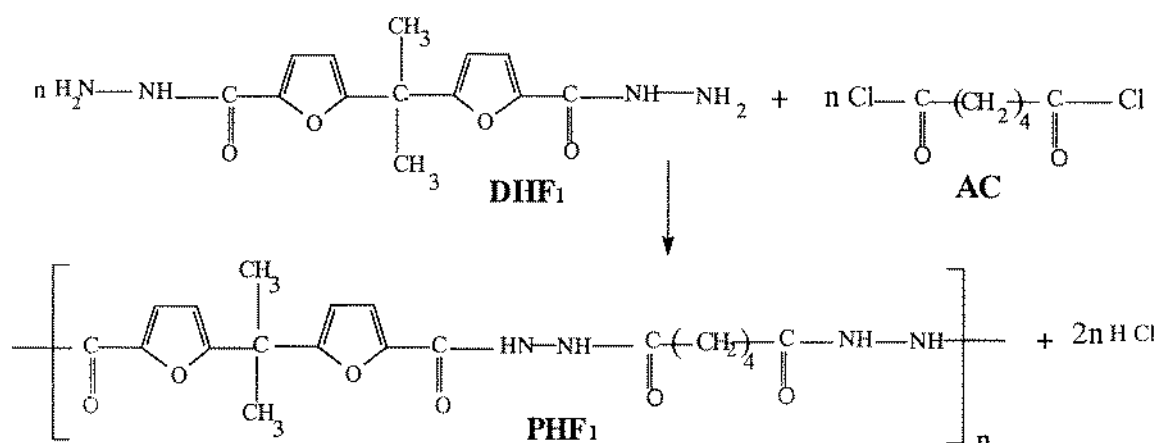
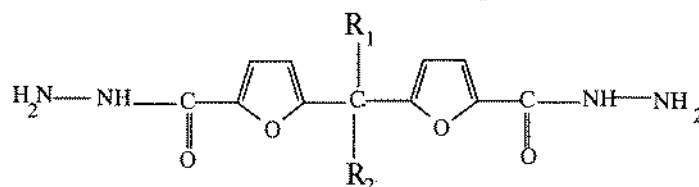


Schéma 1

PARTIE EXPERIMENTALE

Monomères: Le dichlorure d'adipoyle **AC**, le dichlorure de sébacoyle **SC**, le dichlorure d'azéloyle **AzC**, le dichlorure de téréphtaloyle **TC** et le dichlorure d'isophtaloyle **IC** sont des produits commerciaux. **AC** est purifié avant son utilisation par une double distillation sous vide ($T_{\text{eb}} = 95^\circ\text{C} / 0.07 \text{ mmHg}$). Le dichlorure d'acide bifuranique **DCF** (2,2'-bis(5-chloroformyl-2-furyl)propane) est synthétisé à partir du 2-furoate d'éthyle selon la méthode décrite précédemment [4]. Il est purifié par une double distillation sous pression réduite ($T_{\text{eb}} = 170^\circ\text{C} / 0.07 \text{ mmHg}$) suivie d'une double recristallisation dans l'hexane anhydre sous atmosphère d'azote ($T_{\text{f}} = 42^\circ\text{C}$). Les dihydrazides bifuraniques **DHF**₁ – **DHF**₉ (Tableau I) sont obtenus par action de l'hydrazine monohydrate sur les diesters correspondants [8]. Ils sont purifiés par une triple recristallisation dans l'eau.

Tableau I : Dihydrazides bifuraniques **DHF**₁ – **DHF**₉



	DHF ₁	DHF ₂	DHF ₃	DHF ₄	DHF ₅	DHF ₆	DHF ₇	DHF ₈	DHF ₉
R ₁ / R ₂	CH ₃ /CH ₃	C ₂ H ₅ /C ₂ H ₅	CH ₃ /C ₃ H ₇	CH ₃ /C ₅ H ₁₁	CH ₃ /CF ₃	CH ₃ /H	CH ₃ /Ph	CH ₃ /CH ₂ Ph	CH ₃ /C ₂ H ₅
Pf °C	210	168	151	150	190	159	109	175	170

Solvants: Le diméthylacétamide **DMA**, la N-méthylpyrrolidone **NMP**, le diméthylsulfoxyde **DMSO**, le diméthylformamide **DMF** et l'hexaméthylphosphotriamide **HMPT** sont des produits commerciaux fraîchement distillés avant leur utilisation.

Synthèse des polyhydrazides **PHF₁ – **PHF**₁₉:** A une solution de 5 mmol. de **DHF** dans un volume donné de solvant organique, est additionnée progressivement pendant 15 mn, une solution de dichlorure d'acide dans le même solvant organique. La température du milieu réactionnel est maintenue à 0°C durant l'addition. Le mélange réactionnel est ensuite agité pendant 12 heures sous atmosphère d'azote à une température fixe T. En fin de réaction le **PHF** est isolé par précipitation dans l'eau. Il est ensuite successivement lavé par l'eau, l'acétone et l'éther avant d'être séché sous vide à 70°C jusqu'à masse constante. Le rendement de la polymérisation est calculé à partir de la masse de polymère ainsi obtenue.

Caractérisation : Les spectres RMN ^1H et ^{13}C des polyhydrazides ont été enregistrés en solution dans le DMSO à 300 MHz et ceux FTIR en pastilles KBr. Les viscosités inhérentes ont été déterminées à l'aide d'un viscosimètre type Ubelhode à 25°C dans le DMSO ($C = 1.5 \text{ g L}^{-1}$). Le comportement thermique des polyhydrazides a été examiné par ATG à l'aide d'un appareil Setaram / Thermogravimetric Analyzer sous courant d'azote.

RESULTATS ET DISCUSSION

•Optimisation de la polycondensation en solution du système DHF₁ / AC

La polycondensation en solution du système DHF₁ / AC conduit au polyhydrazide PHF₁ selon le schéma réactionnel 1. L'optimisation de ce procédé de synthèse est réalisée en étudiant la réaction de polycondensation dans différentes conditions d'expérimentation. Les paramètres que nous avons sélectionnés pour réaliser cette étude sont : nature du solvant organique, température, rapport et concentration des monomères et durée de réaction.

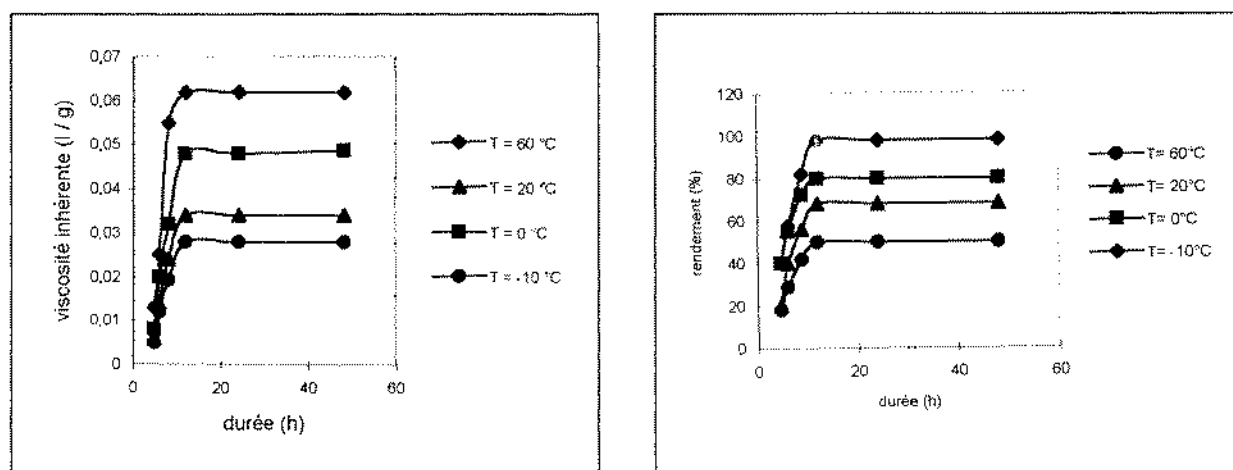
La mauvaise solubilité du DHF₁ dans la plupart des solvants organiques, habituellement utilisés dans la technique de polymérisation en solution, a limité notre choix à quelques solvants électrodonneurs permettant sa dissolution. Les résultats du Tableau II montrent clairement que ce sont les solvants amidiques qui conviennent le mieux à la formation des polyhydrazides. Bien que le DMSO ne pose aucun problème particulier quant à la dissolution du DHF₁ ou à celle du PHF₁ les rendements ainsi que les masses molaires obtenus dans ce solvant sont très faibles. L'introduction dans le milieu réactionnel du chlorure de lithium présente un effet favorable à la formation du polyhydrazide. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature relatives aux polyhydrazides aromatiques [9].

Tableau II : Influence de la nature du solvant organique

Solvant	DMSO	DMF	NMP	HMPT	DMA	DMA + 5% LiCl
Rdt %	10	25	32	48	68	75
$\eta_{inh} (\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	0.008	0.012	0.015	0.021	0.028	0.036

V(solvant) : 25 ml DHF₁ : 5 mmol AC : 5 mmol durée : 8h T : 20°C

La température présente, elle aussi, une importance capitale sur le déroulement de la réaction (Figure1). Nos résultats vont dans le même sens que ceux publiés par Frazer et Wallenberger [9], puisque c'est à basse température que nous obtenons les masses molaires les plus élevées avec un rendement pratiquement quantitatif après 12 h de réaction.

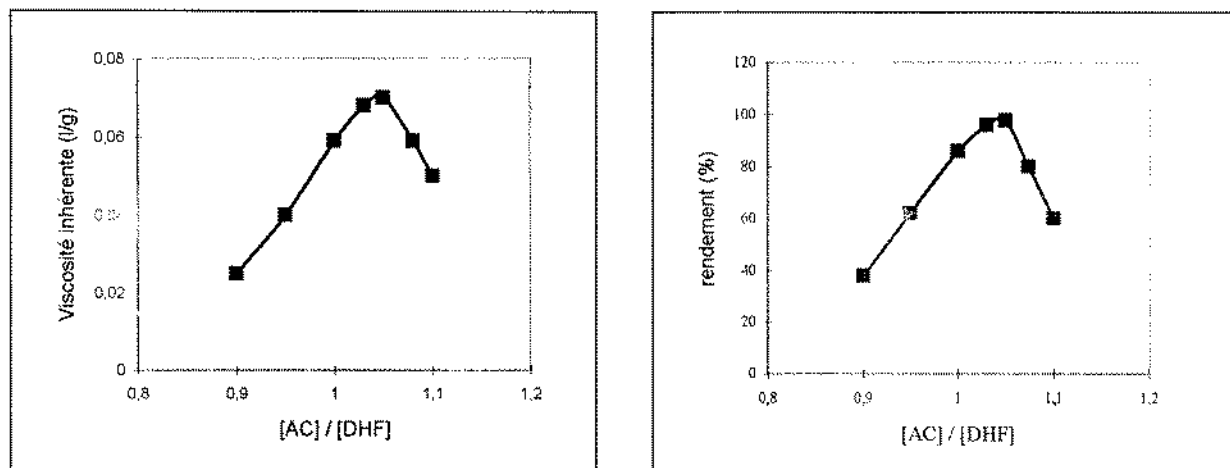


V(DMA) : 25 ml LiCl : 5 % DHF₁ : 5 mmol AC : 5 mmol

Figure 1: Influence de la température



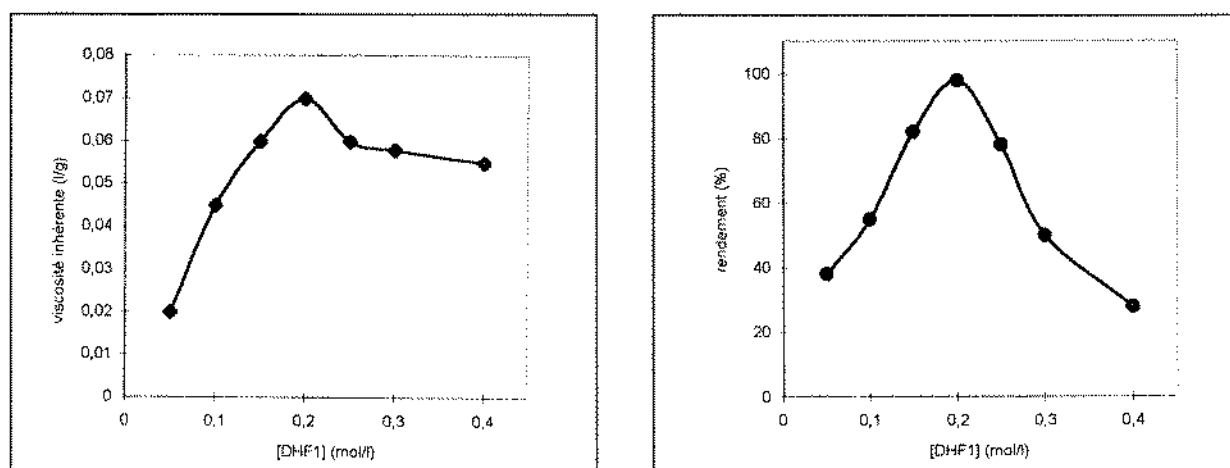
Les courbes de la Figure 2 font apparaître clairement qu'en opérant avec un excès de 5% de **AC**, on aboutit à des rendements et à des masses molaires en polyhydrazide supérieurs à ceux obtenus dans les conditions stœchiométriques. Cela peut être interprété par le fait que le **AC** est susceptible d'être consommé par des réactions secondaires dont principalement l'hydrolyse.



V(DMA) : 25 ml LiCl : 5 % DHF_1 : 5 mmol durée : 12h T : -10°C

Figure 2: Influence du rapport molaire des comonomères

La polycondensation en solution du système DHF_1 / **AC** est également sensible à la concentration des comonomères. Une série d'essais, réalisée en maintenant constants les nombres de moles de DHF_1 et de **AC** et en faisant varier le volume du **DMA**, conduit aux résultats traduits par les courbes de la Figure 3.



Solvant : **DMA** LiCl : 5 % DHF_1 / **AC** : 1.05 durée : 12h T : -10°C

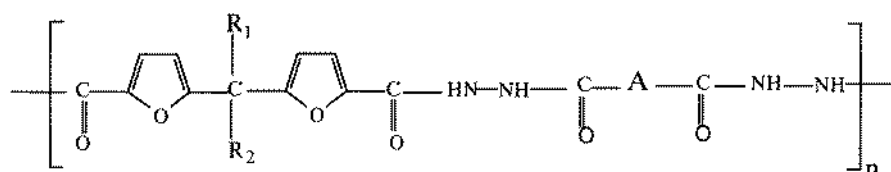
Figure 3: Influence de la concentration des comonomères


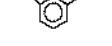
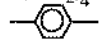
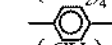
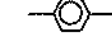
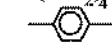


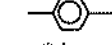
Une diminution de la concentration des comonomères consécutive à une augmentation du volume du **DMA** ne fait que ralentir le processus de polycondensation. En effet nous avons pu vérifier que pour une concentration initiale en DHF_1 de 0.1 mol.L^{-1} , une prolongation dans la durée de la réaction jusqu'à 24 h permet d'atteindre des résultats similaires à ceux obtenus après 12 h, en opérant avec une concentration initiale en DHF_1 égale à 0.2 mol.L^{-1} . Une diminution excessive du volume du **DMA** présente un effet négatif sur la croissance des chaînes macromoléculaires. Il se produit dans ces conditions une précipitation du polyhydrazide PHF_1 , ce qui constitue naturellement un facteur limitant pour la croissance des chaînes.

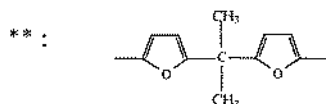
• Généralisation du procédé de synthèse

L'application des conditions d'expérimentation ainsi optimisées à diverses combinaisons de monomères furaniques, aromatiques et aliphatiques a conduit à l'élaboration d'une série de nouveaux polyhydrazides furaniques **PHF₁ – PHF₁₉**. Les masses molaires de ces polymères évaluées à partir des valeurs des viscosités inhérentes (Tableau III), sont beaucoup plus importantes que celles obtenues par Heertjes et Kok [7] lors de la polycondensation du dichlorure de l'acide furane -2,5- dicarboxylique avec le dihydrazide correspondant ou le dihydrazide téréphtalique.

Tableau III : Polyhydrazides furaniques **PHF₁ – PHF₁₉**



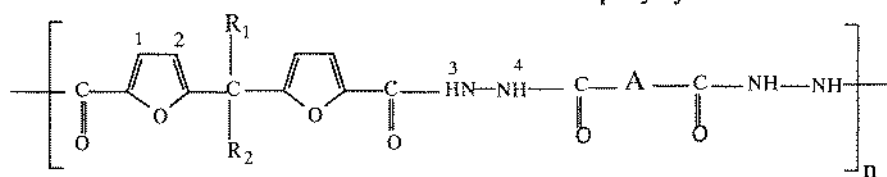
Polyhydrazide	R ₁	R ₂	A	η _{inh} (L/g)	Rdt (%)
PHF₁	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₄ -	0.070	99
PHF₂	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₇ -	0.072	98
PHF₃	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₈ -	0.076	97
PHF₄	CH ₃	CH ₃		0.096	96
PHF₅	CH ₃	CH ₃		0.071	95
PHF₆	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	-(CH ₂) ₄ -	0.061	92
PHF₇	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁		0.064	95
PHF₈	CH ₃	n-C ₃ H ₇	-(CH ₂) ₄ -	0.059	89
PHF₉	CH ₃	n-C ₃ H ₇		0.060	96
PHF₁₀	CH ₃	CF ₃	-(CH ₂) ₄ -	0.038	93
PHF₁₁	CH ₃	CF ₃		0.066	94
PHF₁₂	CH ₃	C ₆ H ₅	-(CH ₂) ₄ -	0.042	89
PHF₁₃	CH ₃	C ₆ H ₅		0.076	95
PHF₁₄	CH ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂	-(CH ₂) ₄ -	0.055	93
PHF₁₅	CH ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂		0.070	95
PHF₁₆	CH ₃	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₄ -	0.039	52
PHF₁₇	CH ₃	H		0.045	64
PHF₁₈	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		0.049	73
PHF₁₉	CH ₃	CH ₃	**	0.069	96



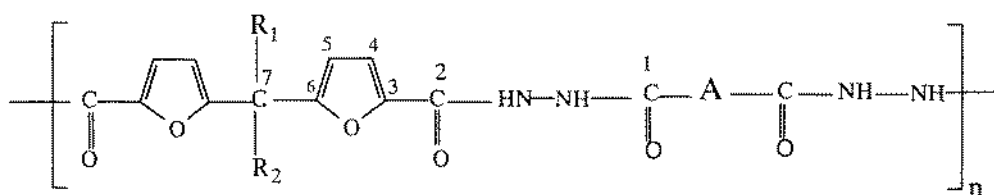
• Caractérisation spectroscopique

Les spectres RMN ¹H (Tableau IV) et RMN ¹³C (Tableau V) des polyhydrazides synthétisés confirment bien les structures proposées pour ces polymères et montrent qu'ils présentent des structures tout à fait régulières. Deux spectres RMN ¹H et ¹³C typiques sont donnés à titre d'exemple à la Figure 4.

Sur les spectres FTIR des polyhydrazides apparaissent les bandes d'absorption caractéristiques de C=O, de NH, de l'hétérocycle furanique 2,5-disubstitué et du motif aliphatique ou aromatique. Les données FTIR de ces polymères, consignées au tableau VI, sont en accord avec les structures proposées. La Figure 5 montre le spectre FTIR de **PHF₁**.


Tableau IV : Données RMN ^1H des polyhydrazides


Polyhydrazide	δ (ppm) TMS / DMSO						
	H1	H2	H3	H4	R ₁	R ₂	A
PHF ₁	7.15	6.40	10.15	9.80	1.71	1.71	2.20 – 1.65
PHF ₂	7.04	6.42	10.03	9.81	1.74	1.74	2.20 -1.60 -1.30
PHF ₃	7.04	6.34	10.16	9.74	1.74	1.74	2.13-1.51-1.25
PHF ₄	7.32	6.54	10.58	10.80	1.86	1.86	8.15
PHF ₅	7.18	6.41	10.40	10.67	1.73	1.73	8.50– 8.15 7.70
PHF ₆	7.28	6.50	10.24	9.90	1.70	2.3-1.35-0.9	2.30 – 1.77
PHF ₇	7.14	6.38	10.44	10.75	1.81	2.4-1.6-1.19	7.96
PHF ₈	7.24	6.50	10.25	9.90	1.71	2.3-1.02 -0.9	2.31 – 1.71
PHF ₉	7.30	6.83	10.46	10.65	1.74	2.12-1.8-0.9	8.04
PHF ₁₀	7.23	6.75	10.33	9.85	1.97	-	2.20 – 1.69
PHF ₁₁	7.30	6.83	10.42	10.68	1.94	-	8.01
PHF ₁₂	7.25	6.48	10.22	9.80	2.15	7.4-7.25-7.1	2.30 – 1.70
PHF ₁₃	7.24	6.35	10.41	10.64	2.14	7.4-7.24-7.1	8.09
PHF ₁₄	7.10	6.37	10.06	9.71	1.63	7.33-7.11- 6.89-3.57	2.37 – 1.75
PHF ₁₅	7.31	6.53	10.65	10.95	1.69	7.3-7.1-6.95	8.17
PHF ₁₆	7.10	6.37	10.06	9.71	1.63	2.17-0.97	2.17 – 1.57
PHF ₁₇	7.22	6.45	10.20	9.63	4.47	1.65	8.00
PHF ₁₈	7.20	6.51	10.41	10.62	2.16-0.81	2.16-0.81	7.99
PHF ₁₉	7.28	6.53	10.40	10.40	1.83	1.83	7.28– 6.53-1.83

Tableau V : Données RMN ^{13}C des polyhydrazides


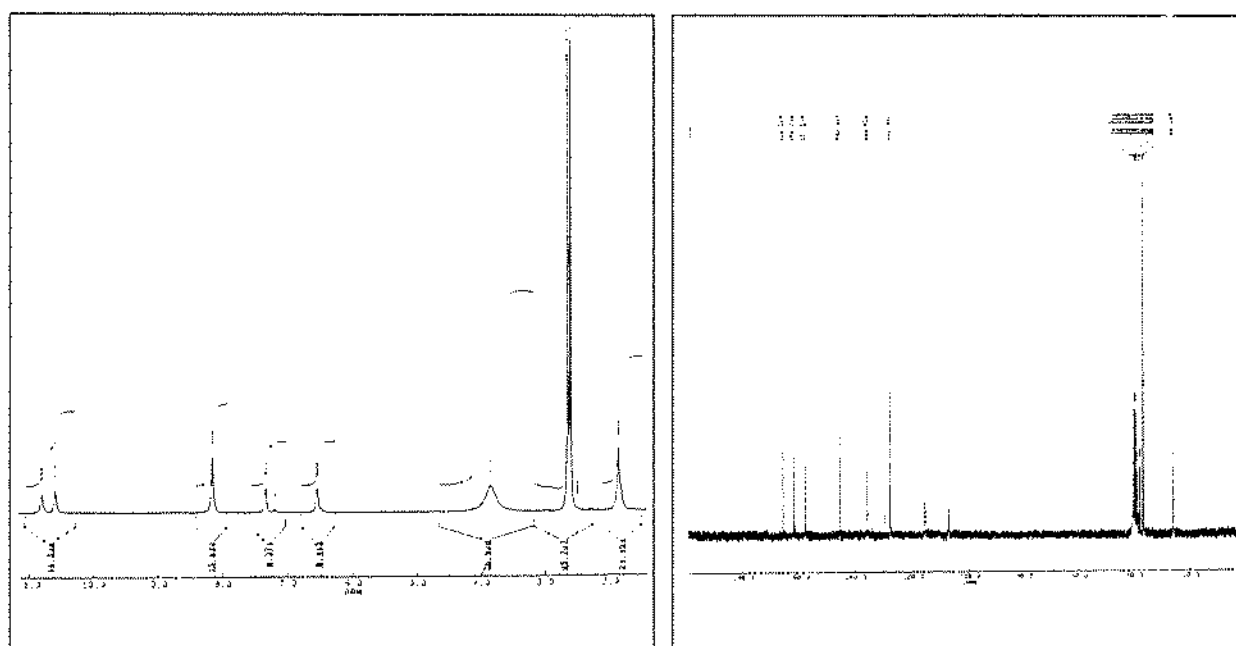
Polyhydrazide	δ (ppm) TMS / DMSO									
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	R ₁	R ₂	A
PHF ₁	171.8	161.6	157.3	115.6	107.5	145.4	37.8	26.0	26.0	33.3 – 24.9
PHF ₂	172.0	161.5	157.3	115.6	107.5	145.4	37.8	26.0	26.0	33–33 – 28 –25
PHF ₃	172.0	161.5	157.3	115.6	107.5	145.4	37.8	26.0	26.0	33– 33-29- 25
PHF ₄	165.5	161.7	157.5	115.8	107.5	145.4	38.8	26.0	26.0	135.6– 127.9
PHF ₅	165.7	161.7	157.5	115.9	107.6	145.4	37.9	26.0	26.0	133–130-129-127
PHF ₆	171.6	160.8	157.1	115.3	107.9	145.1	40.2	21.9	31-30-28-1713	33.2 – 24.7
PHF ₇	165.3	160.9	157.2	115.5	108.0	145.0	41.3	21.5	31-30-2817-13	135.3 –127.7
PHF ₈	171.7	160.9	157.1	115.4	107.9	145.2	40.0	22.2	29-17-14	33.2 – 24.8
PHF ₉	165.6	161.3	157.6	115.9	108.3	145.4	40.1	23.0	29-17- 13	135.7– 128.1
PHF ₁₅	165.4	160.0	157.4	115.8	108.9	145.3	40.4	21.4	136130129126 42	135.5– 127.9
PHF ₁₉	161.5	161.5	157.4	115.7	107.4	145.2	38.3	25.8	25.8	157-145-115-107- 38-25

**Tableau VI** : Données FTIR des polyhydrazides

Polyhydrazide	v (cm ⁻¹)									
	NH libre	NH Associée	= CH Fu	CH ₂ CH ₃	CH Ar	C=O	C=C Fu	C=C Ar	Respiration de Fu	Fu 2,5 disub.
PHF₁	3451	3255	3122	2980 2938 2874	-	1653	1543	-	1021	955 810 731
PHF₂	3455	3245	3100	2978 2920 2869	-	1658	1540	-	1025	956 808 758
PHF₃	3460	3268	3112	2980 2930 2865	-	1666	1552	-	1026	962 802 755
PHF₄	3455	3261	3157	2972	3028	1652	1536	1601	1016	951 807 748
PHF₅	3448	3255	3125	2980	3041	1668	1542	1610	1031	962 802 754
PHF₆	3469	3253	3142	2950 2914 2866	-	1652	1530	-	1024	964 808 750
PHF₇	3448	3236	3128	2953	3059	1655	1533	1606	1023	969 805 752
PHF₈	3454	3265	3140	2958 2925 2845	-	1668	1525	-	1024	954 801 756
PHF₉	3458	3246	3111	2974	3042	1643	1543	1605	1029	955 805 745
PHF₁₀	3447	3251	3125	2985 2935 2829	-	1646	1541	-	1024	951 812 761
PHF₁₁	3452	3249	3119	2956	3061	1658	1547	1610	1023	962 803 761
PHF₁₂	3458	3243	3122	2951 2922 2835	3052	1656	1528	1604	1022	954 808 750
PHF₁₃	3448	3236	3138	2985	3050	1655	1541	1606	1031	952 809 763
PHF₁₄	3455	3253	3112	2958 2924 2843	3064	1682	1556	1612	1028	952 811 767
PHF₁₅	3467	3210	3124	2962 2944 2814	3028	1655	1553	1606	1025	955 802 752


Tableau VI (suite) : Données FTIR des polyhydrazides

Polyhydrazide	ν (cm ⁻¹)									
	NH libre	NH associée	= CH Fu	CH ₂ CH ₃	CH Ar	C=O	C=C Fu	C=C Ar	Respiration de Fu	Fu 2,5 disub.
PHF₁₆	3469	3249	3136	2950 2928 2822	-	1652	1530	-	1024	964 808 750
PHF₁₇	3448	3238	3118	2993 2955	3059	1654	1526	1612	1023	959 810 774
PHF₁₈	3443	3261	3119	2951 2905 2854	3018	1652	1525	1602	1029	954 811 762
PHF₁₉	3459	3241	3133	2955	-	1659	1548	-	1024	950 803 756


 Figure 4 : Spectres RMN ¹H et ¹³C du polyhydrazide **PHF₄**

•Comportement thermique

Le comportement thermique des polyhydrazides a été examiné par analyse thermogravimétrique ATG et par analyse différentielle calorimétrique DSC. Les thermogrammes ATG montrent que la perte en masse de ces polyhydrazides se fait en trois étapes distinctes : (i) la première se manifestant à 100°C est relative à la perte d'eau adsorbée (4-10%) ; (ii) la deuxième apparaissant vers 300°C correspond à la perte d'eau suite à la transformation du polyhydrazide en poly-1,3,4-oxadiazoles par réaction de cyclodéshydratation (schéma 2) ; (iii) la troisième se produisant à partir de 450°C correspond à la décomposition du poly-1,3,4-oxadiazole formé in-situ.

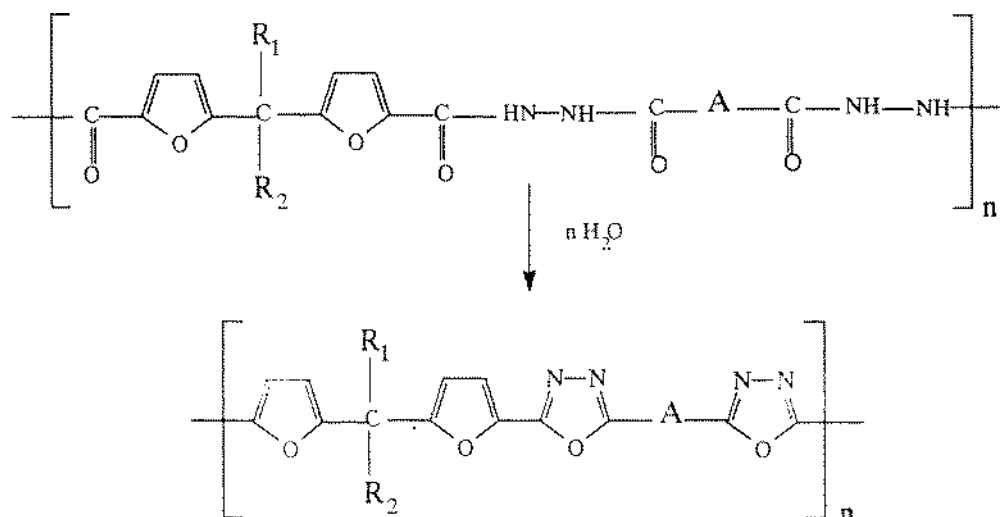
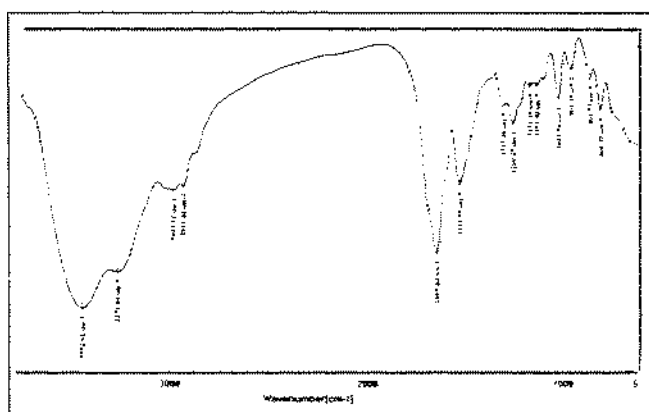
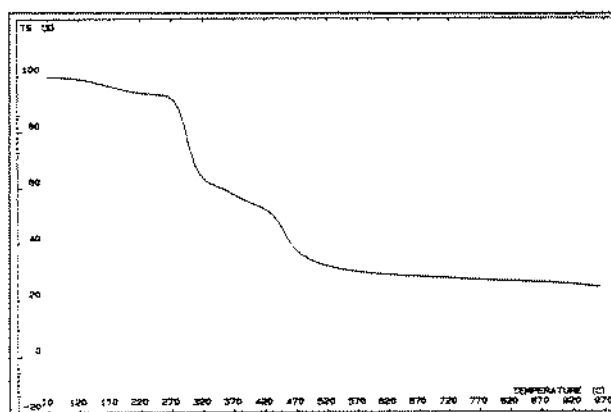


Schéma 2

Figure 5 : Spectre FTIR du polyhydrazide PHF_1 Figure 6 : Thermogramme ATG PHF_1

CONCLUSION

Les polyhydrazides furaniques peuvent être obtenus par polycondensation en solution des dihydrazides bifuraniques avec des dichlorures d'acides aliphatiques, aromatiques ou furaniques. Ces matériaux sont ainsi obtenus avec de hauts rendements, et des viscosités inhérentes satisfaisantes. Nos travaux se poursuivent pour tester d'autres techniques de synthèse et pour caractériser les propriétés de ces nouveaux polymères.

REFERENCES

- [1] A. Gandini, M. N. Belgacem, *Prog. Polym. Sci.*, **1997**, 22, 1203.
- [2] A. Khrouf, M. Abid, S. Boufi, R. El Gharbi, A. Gandini, *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, 199, 2755.
- [3] S. Gharbi, A. Gandini, *Acta Polym.*, **1999**, 50, 293.
- [4] M. Abid, R. El Gharbi, A. Gandini, *Polymer*, **2000**, 41, 3555.
- [5] S. Gharbi, J. P. Andréolety, A. Gandini, *Europ. Polym. J.*, **2000**, 36, 463.
- [6] S. Gharbi, A. AFLI, R. El Gharbi, A. Gandini, *Polym. Int.*, **2001**, 50, 509.
- [7] P. M. Heertjes, G. J. Kok, *Delft Progr. Rep.*, **1974**, A1, 59.
- [8] A. AFLI, S. Gharbi, R. El Gharbi, Y. Le Bigot, A. Gandini, *Europ. Polym. J.* **2002**, 38, 667.
- [9] A. H. Frazer, F. T. Wallenberger, *J. Polym. Sci.*, **1964**, A2, 1137.