

This article was downloaded by:

On: 25 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Journal of Macromolecular Science, Part A

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713597274>

Préparation et Étude Physico-chimique de Quelques Copolyamides Aromatiques Séquencés. I. Synthèse des Copolycondensats Séquencés

Jean-Claude Bollinger^{ab}; Claude Aubineau^{ac}

^a Laboratoire de Physico-Chimie Macromoléculaire, L'Université Paris VI 10 rue Vauquelin, Paris, France ^b Laboratoire de Chimie Générative et Analytique, 123 rue Albert-Thomas, Limoges, France ^c Produits Chimiques Ugine-Kuhlmann, Villers St. Paul, France

To cite this Article Bollinger, Jean-Claude and Aubineau, Claude(1977) 'Préparation et Étude Physico-chimique de Quelques Copolyamides Aromatiques Séquencés. I. Synthèse des Copolycondensats Séquencés', Journal of Macromolecular Science, Part A, 11: 6, 1159 – 1176

To link to this Article: DOI: 10.1080/00222337708061316

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/00222337708061316>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Préparation et Étude Physico-chimique de Quelques Copolyamides Aromatiques Séquencés. I. Synthèse des Copolycondensats Séquencés*

JEAN-CLAUDE BOLLINGER† et CLAUDE AUBINEAU‡

Laboratoire de Physico-Chimie Macromoléculaire,
L'Université Paris VI
10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France

ABSTRACT

A two-stage low-temperature solution polycondensation process is described for the synthesis of two kinds of block copolyamides: poly(p-biphenylene terephthalamide-co-adipamide) and poly(2,5-dimethyl trans-piperazine terephthalamide-co-adipamide). The reactivity of oligomeric end groups in various solvents is examined. This study ascertains the influence of the nature of the solvent on the extent of polycondensation. End groups seem to be more reactive in a medium in which the polyamide is soluble; this property is used for the synthesis of block copolycondensates.

*Cet article constitue une partie de la thèse de Doctorat de 3^o Cycle de J. C. B., soutenue le 29/11/1972 à Paris.

†Adresse actuelle : Laboratoire de Chimie Générale et Analytique, 123 rue Albert-Thomas 87100 Limoges, France.

‡Adresse actuelle : Produits Chimiques Ugine-Kuhlmann, 60470 Villers St. Paul, France.

INTRODUCTION

Les matériaux macromoléculaires sont actuellement de plus en plus employés pour la construction et la décoration, ce qui n'est pas sans créer des risques importants d'incendies qui prennent rapidement de l'ampleur avec ce combustible de choix. D'ou l'intérêt porté depuis quelques années aux polymères auto-extinguibles, aux additifs antiinflammatoires, ainsi qu'aux macromolécules thermostables qui trouvent également des débouchés dans le domaine de l'exploration spatiale.

Dans le cas des polyamides, la résistance aux hautes températures peut être obtenue en introduisant dans la chaîne macromoléculaire des motifs aromatiques, ce qui a conduit la société Du Pont de Nemours à la fabrication de la fibre Nomex, qui est un poly(m-phénylène isophthalamide). Un enchaînement des motifs aromatiques en position para accroît encore la rigidité des chaînes de polyamide, et par suite leur résistance thermique; cependant, l'absence de solvant rend difficile la mise en oeuvre de tels polymères.

C'est pourquoi nos recherches ont porté sur l'amélioration de la solubilité de polyamides aromatiques parasubstitués, soit en supprimant les liaisons hydrogène entre chaînes par substitution sur l'azote du groupement amide, soit en synthétisant des copolyamides comportant à la fois des séquences thermostables et insolubles et des séquences moins stables mais plus solubles.

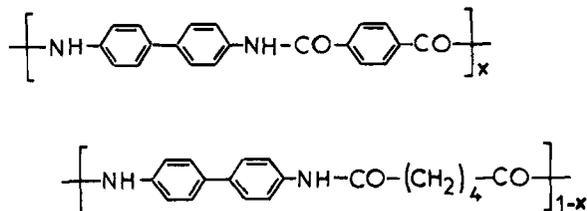
La technique de polycondensation en solution à basse température [1, 2] est particulièrement utile pour la synthèse de polyamides aromatiques, qui souvent se dégradent avant de fondre, et en particulier de copolyamides de compositions variées puisque les rendements sont très proches de 100%.

Peu de travaux ont été consacrés à la synthèse de copolycondensats séquencés. En particulier Morgan et Kwolek ont décrit [3] une méthode permettant d'obtenir des copolyamides ordonnés en séquences et qui consiste à mélanger deux solutions de polyamides différents, à extrémités fonctionnelles réactives, obtenues à partir de monomères en quantités non stoechiométriques. Par ailleurs tout récemment, Yakubovich et al. ont décrit la synthèse de poly(hydroxycarboxy)-amides [4] et de copolyamides séquencés [5], et Goulay et Marechal [6] la préparation de polyamide-polycarbonate par réaction du phosgène sur un mélange de bisphénol et de polyamide à extrémités amines. Cependant, ces auteurs n'isolent pas les intermédiaires, ce qui simplifie la méthode mais conduit à des produits bruts mal définis.

Nous avons choisi d'appliquer le procédé de Morgan et Kwolek [3]

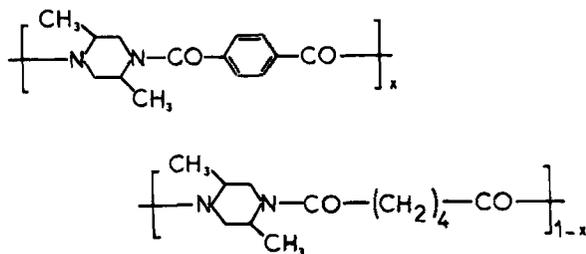
pour obtenir des copolyamides arylaliphatiques, la partie aromatique conférant la stabilité thermique et la partie aliphatique une solubilité relative.

Le polyamide étudié est le poly (p-diphénylène téréphtalamide-co-adipamide), de structure I,



I

dont la synthèse a tout d'abord été effectuée en milieu hétérogène dans le chloroforme, puis en milieu homogène dans l'hexaméthylphosphotriamide. La réactivité des deux prépolymères a été caractérisée en comparant la moyenne pondérée de la viscosité des homopolymères à la viscosité du copolycondensat obtenu. La comparaison des résultats obtenus par réaction dans un solvant ou dans un non-solvant nous a amenés à reprendre les études de Morgan [3] sur le poly(diméthyl-2,5 pipérazine trans-téréphtalamide-co-adipamide) (II)



II

en milieu homogène (chloroforme) et hétérogène (benzène).

ÉTUDE DE LA SYNTHÈSE DU
POLY(p-DIPHÉNYLENE TÉRÉPHTALAMIDE-
CO-ADIPAMIDE) EN MILIEU HÉTÉROGÈNE

Dans ce travail, la synthèse de tous les polymères a été effectuée selon le procédé décrit par Aubineau [7] pour de copolyamides statistiques.

Reactivité des Extrémités Fonctionnelles des Homopolyamides

Afin de savoir s'il est possible de former un copolymère séquencé par réaction entre des prépolymères à extrémités réactives, à l'état précipité dans le chloroforme, nous avons étudié la réactivité du polytéréphtalamide lorsque l'on ajoute un réactif convenable au produit synthétisé avec écart à la stoechiométrie.

Ainsi, pour connaître la réactivité des extrémités amine avec le chlorure de téréphtaloyle, on prépare tout d'abord un poly(p-diphénylène téréphtalamide) avec un défaut d'environ 50% en chlorure par rapport à la stoechiométrie, et on en fait un prélèvement à l'aide d'une seringue à embout en Téflon plongeant dans le milieu réactionnel, afin de mesurer la viscosité. On ajoute alors une quantité aliquote de solution de chlorure de téréphtaloyle, puis après avoir poursuivi la polycondensation on fait un nouveau prélèvement, et ainsi de suite.

Les suspensions prélevées sont aussitôt filtrées sur membrane; on soumet la fraction insoluble à plusieurs lavages avant d'en déterminer la viscosité inhérente dans l'acide sulfurique concentré. Les pourcentages chlorure/amine dans les divers mélanges sont calculés en tenant compte des volumes prélevés et introduits, ce qui permet de tracer l'évolution de la viscosité avec le rapport des monomères. On constate ainsi (Fig. 1) que la viscosité augmente nettement dans les deux cas, ce qui indique que, en suspension dans le chloroforme, les extrémités NH_2 sont réactives vis à vis du chlorure de téréphtaloyle, ainsi que les extrémités COCl vis à vis de la benzidine. Cependant, dès que la stoechiométrie est dépassée, les extrémités sont toutes de même nature et la polycondensation ne peut se poursuivre, ce qui se traduit par une viscosité indépendante de la quantité de monomère en excès.

Nous avons alors vérifié cette réactivité du polymère après élimination du monomère excédentaire (écart à la stoechiométrie = 50%) par filtration, puis redispersion dans le chloroforme et addition du monomère antagoniste.

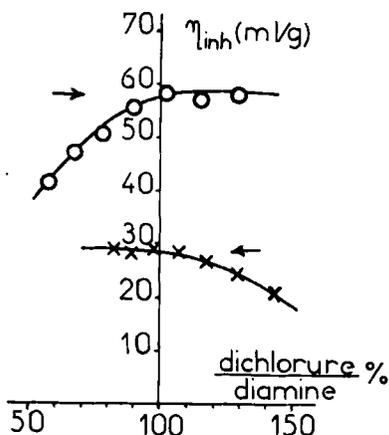


FIG. 1. Réactivité des extrémités fonctionnelles du poly(p-diphénylène téréphtalamide) dans le chloroforme: (X) réactivité des COCl (benzidine versée dans le chlorure de téréphtaloyle); (O) réactivité des NH₂ (chlorure de téréphtaloyle versé dans la benzidine).

TABLEAU 1. Réactivité des Extrémités Fonctionnelles du Prépolymère

Extrémités du polymère	η _{inh} (ml/g)	
	Après filtration du prépolymère	Après réaction
-NH ₂	70	76
-COCl	33,5	37

Cette expérience indique, dans les deux cas, une augmentation de 10% environ de la viscosité inhérente (Tableau 1).

Synthèse d'Homopolyamides en Deux Etapes

Utilisant les résultats précédents, nous nous sommes proposés de reproduire le schéma de synthèse des copolyamides séquencés, mais avec un seul type de motifs.

Une mesure viscosimétrique a permis, ici également de savoir si le mélange a réagi ou non; s'il y a bien eu réaction entre les deux prépolymères, la masse moléculaire du produit final devrait augmenter, donc la viscosité inhérente devrait être supérieure à la viscosité inhérente du mélange.

Dans le but d'analyser le comportement viscosimétrique d'un mélange de polymères différents dans un solvant unique, plusieurs auteurs ont proposé des équations donnant le comportement d'un système idéal. Ainsi, Krigbaum et Wall [8] proposent pour les solutions idéales de mélanges de polymères:

$$\eta_{sp,m} = [\eta_1]C_1 + [\eta_2]C_2 + b_{11} \cdot c_1^2 + b_{22} \cdot c_2^2 + 2 \sqrt{b_{11} \cdot b_{22}} \cdot c_1 c_2$$

où $\eta_{sp,m}$ est la viscosité spécifique du mélange; $[\eta_1]$ et $[\eta_2]$ sont les viscosités intrinsèques des composants 1 et 2, présents aux concentrations respectives C_1 et C_2 dans le mélange: b_{11} et b_{12} sont les coefficients d'interaction spécifiques des composés 1 et 2 en solution simple.

Catsiff et Hewett [9], pour leur part, utilisent une relation totalement empirique:

$$\eta_{sp,m} = [C_1(\eta_{sp,1})_C + C_2(\eta_{sp,2})_C] / C$$

dans laquelle $(\eta_{sp,1})_C$ et $(\eta_{sp,2})_C$ sont les viscosités spécifiques des composants 1 et 2 à la concentration $C = C_1 + C_2$.

En fait, pour définir le comportement d'une solution idéale d'un mélange de polymères semblables, Williamson et Wright proposent [10] de considérer simplement la viscosité intrinsèque, qui est donnée à partir des deux équations précédentes par:

$$(\eta_{sp,m}/C)_{C \rightarrow 0} = [\eta_1](C_1/C)_{C \rightarrow 0} + [\eta_2](C_2/C)_{C \rightarrow 0}$$

C'est à dire que la viscosité intrinsèque d'un mélange de deux polymères est la moyenne pondérée des viscosités intrinsèques de deux

polymères pris séparément, (x_i = fraction en poids),

$$[\eta]_m = \sum_i x_i [\eta_i]$$

résultat qui avait déjà été donné par Philippoff [11].

Dans notre cas, Aubineau a montré [7] que la viscosité inhérente, mesurée pour des concentrations inférieures à 5×10^{-3} g/ml dans l'acide sulfurique concentré, est égale, aux erreurs de mesure près, à la viscosité intrinsèque. La viscosité d'un mélange des deux homopolyamides sera donc donnée par la relation:

$$\bar{\eta} = (C_1 \eta_1 + C_2 \eta_2) / (C_1 + C_2)$$

Nous avons vérifié ce résultat, et on obtient par exemple:

$$\eta_{\text{calc}} = 40,4 \text{ ml/g}$$

$$\eta_{\text{exp}} = 40,3 \text{ ml/g}$$

On a ainsi pu constater que, pour les polyadipamides comme pour les polytéraphthalamides, la viscosité inhérente des produits obtenus après mélange des deux prépolymères en suspension dans le chloroforme, est peu différente de la moyenne arithmétique, pour un écart à la stoechiométrie de 50%; dans ce cas, l'augmentation est de l'ordre de 5% seulement.

Ceci indique que, bien que les extrémités fonctionnelles du polyamide précipité réagissent avec des réactifs de petite taille (ce qui est mis en évidence) elles ne sont que peu réactives vis à vis d'une autre macromolécule également à l'état précipité.

D'autre part, nous avons également pu utiliser les résultats sur les prépolymères pour étudier l'influence de l'écart à la stoechiométrie sur la masse moléculaire.

Des courbes expérimentales types représentant l'influence de l'écart à la stoechiométrie sur la masse moléculaire sont données (Fig. 2). On constate que la masse moléculaire maximale est obtenue pour le polyamide synthétisé dans les conditions stoechiométriques; d'autre part, les courbes présentent une certaine dissymétrie. De tels résultats ont déjà été observés, en particulier par Morgan [1].

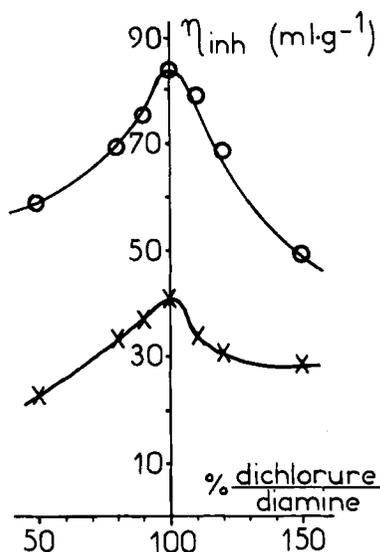


FIG. 2. Influence de l'écart à la stoechiométrie sur la viscosité des polyamides: (O) poly(p-diphénylène téréphtalamide); (X) poly(p-diphénylène adipamide).

Synthèse en Deux Étapes de Poly(p-diphénylène Teréphtalamide-co-Adipamide)

Compte-tenu des résultats précédents, nous avons synthétisé une série de copolyamides séquencés, selon la technique décrite par Morgan et Kwolek [3], en utilisant des réactifs fraîchement purifiés et du chloroforme extemporanément desséché (voir en Annexe).

Une première série d'essais nous a permis de préciser que les conditions optimales sont réalisées pour un écart à la stoechiométrie de 50%.

On prépare séparément un polyadipamide à extrémités amines et un polytéréphtalamide à extrémités chlorures; nous avons opéré en isolant les prépolymères par filtration sur membrane suivie d'un rinçage au chloroforme afin d'éliminer les monomères excédentaires, pour éviter des réactions de polycondensation parasites, puis en redispersant les poudres des deux prépolymères dans du chloroforme. L'augmentation relative de viscosité est alors de l'ordre de 10 à 20% (Tableau 2), ce qui prouve bien une réaction des deux prépolymères.

TABLEAU 2. Accroissement Relatif de Viscosité au Cours de la Polycondensation de Prepolymères à Extrémités Réactives Différentes

T (%) ^a	Écart à la stoechiométrie (%)	η_{finale} (ml/g)	$\bar{\eta}$ (ml/g)	$\Delta\nu/\bar{\eta}$ (%) ^b
48	10	52	50	4
41	20	46	43,5	6
58	50	38,5	35	10
33,5	50	25	21	19
29	50	37	31	19
33	50	24	21	14
55	50	30	27	11
50	50	44	39	13
55	50	44	40	10

^a Pourcentage de chlorure de téréphtaloyle dans le mélange des monomères.

^b $\bar{\eta}$ = moyenne arithmétique pondérée des viscosités des prépolymères; $\Delta\eta = \eta_{\text{finale}} - \bar{\eta}$.

La confirmation de l'existence des deux types de motifs dans le copolymère a été ensuite obtenue par la mise en oeuvre de diverses techniques physicochimiques (voir partie II de ce travail [12]).

ÉTUDE DE LA SYNTHÈSE DU POLY(p-DIPHENYLENE TEREPHTALAMIDE-CO- ADIPAMIDE) EN MILIEU HOMOGÈNE

L'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) a déjà été employé [13-15] comme solvant pour des polycondensations en solution à basse température. Il nous a paru intéressant de l'utiliser pour la préparation de copolyamides séquencés, puisque l'on sait [7] qu'il donne des solutions stables avec les polyamides totalement aliphatiques ou peu riches en motifs aromatiques.

Dans ce but, il nous a d'abord fallu déterminer des conditions

telles que les homopolyamides se forment dans ce solvant en y restant solubles et réactifs. Les deux chlorures, d'adipyle et de téréphtaloyle, sont facilement solubles dans HMPT; par contre, la benzidine est lente à se dissoudre, même à raison de 5×10^{-3} mole dans 100 ml.

L'hexamétopol est un solvant difficile à purifier et à conserver; toutes les manipulations ont été effectuées en verrerie inactinique. De plus, il est difficile à éliminer; sa présence dans le polyamide séché se signale par un brunissement et une odeur aminée, dus à une dégradation. C'est pourquoi il est nécessaire de disperser soigneusement à l'Ultra-Turrax, tous les précipités de polyamide au cours de chaque lavage, afin de permettre une meilleure élimination.

Synthèse du Poly(p-diphénylène Adipamide) dans HMPT

Si l'on opère dans des conditions identiques à celles utilisées avec le chloroforme, soit 5×10^{-3} moles de chlorure d'adipyle et de benzidine dans 80 ml de solvant, à une température voisine de 0°C et en présence de 1,4 ml de triéthylamine comme accepteur d'acide, on obtient une suspension blanche opalescente, qui laisse décanter un gel. Cette suspension, précipitée dans l'acétone, conduit après purification à un polyamide de viscosité inhérente $\eta_{\text{inh}} = 24$ ml/g dans l'acide sulfurique concentré, avec un rendement de 75%.

Après centrifugation du gel, le surnageant peut être précipité dans l'acétone et sa viscosité est de 22 ml/g. De plus, le gel est totalement soluble dans l'eau : il s'agit du chlorure de triéthylammonium, insoluble dans HMPT aux concentrations employées.

Etant donné le caractère basique bien connu de l'hexaméthylphosphotriamide, nous l'avons utilisé à la fois en tant que solvant et en tant qu'accepteur d'acide chlorhydrique, en opérant donc dans des conditions identiques mais en l'absence de triéthylamine: il a, en effet, été montré que de l'acide chlorhydrique libéré dans une réaction d'élimination est fixé par HMPT donnant un complexe qui a été étudié par Normant et Deshayes [16].

On obtient dans ce cas une solution limpide, dont la viscosité n'évolue pas avec le temps, mais qui jaunit nettement au bout d'une heure, probablement par dégradation du solvant à la lumière [17].

Cette solution, précipitée par l'acétone, donne un polyadipamide de viscosité 22 ml/g. On obtient donc des résultats analogues avec et sans triéthylamine; cependant les viscosités obtenues dans HMPT

sont légèrement plus faibles que pour le chloroforme (19 à 22 contre 25 à 35).

Synthèse du Poly(p-diphénylène Téréphtalamide) dans HMPT

Essais Préliminaires. La polycondensation dans HMPT de la benzidine et du chlorure de téréphtaloyle donne un précipité jaune de polyamide. Nous avons alors fait varier les conditions de température et de dilution, dans le but d'obtenir une solution, me même métastable, de polytéréphtalamide dans HMPT.

La température ne doit pas être trop basse, car le solvant cristallise vers 7°C. C'est pourquoi la réaction a été effectuée en bain d'eau froide ($T = 18-20^{\circ}\text{C}$), en versant lentement la solution de chlorure dans la solution de benzidine, et en suivant l'évolution de la température du milieu réactionnel à l'aide d'un thermocouple.

On obtient, tout d'abord, une solution limpide jaune vif, qui se trouble rapidement lors de l'addition du chlorure, pour donner en fin de réaction une suspension jaune laiteuse, dont on peut précipiter le polytéréphtalamide sous forme d'une poudre jaune, rendement $> 95\%$, $\eta_{inh} = 17$ à 21 ml/g^{-1} selon la dilution.

La synthèse dans HMPT pur du poly(p-diphénylène téréphtalamide) ne conduisant pas à une solution, même métastable, nous avons cherché à améliorer la solubilité du polymère par addition de chlorure de lithium.

On sait en effet, en particulier par l'étude systématique de Fedorov, Savinov, et Sokolov [18], que l'emploi des sels alcalins et alcalino-terreux dans différents solvants amides permet la solubilisation et la synthèse de polyamides aromatiques de masses moléculaires élevées.

Synthèse dans l'Hexaméthylphosphotriamide en Présence de Chlorure de Lithium. Les mélanges solvants sont préparés extemporanément en dissolvant du chlorure de lithium dans HMPT fraîchement distillé. On a opéré dans de la verrerie inactinique, en raison de la dégradation du solvant par la lumière, dégradation qui est favorisée par la présence de sels [17].

Les solutions de chlorure de téréphtaloyle et de benzidine ainsi obtenues sont respectivement vert-jaune et rose. Il faut signaler que la viscosité du solvant est considérablement augmentée par la dissolution de telles quantités de chlorure de lithium ($\eta_{\text{solvant mixte}}/\eta_{\text{HMPT}} = 3,3$ et $6,8$ pour 3 et 5% LiCl, respectivement), et celle des solutions de polyamides encore plus.

On a opéré dans le dispositif habituel, en bain d'eau froide (15 à 20°C), en versant lentement 30 ml de chlorure dans 50 ml de diamine agitée convenablement à l'Ultra-Turrax. La couleur passe du rose à l'orange, puis au jaune, le mélange restant parfaitement limpide. La solution jaune obtenue, qui est très visqueuse, est précipitée en la versant lentement dans de l'acétone. On obtient, avec un rendement de 50%, un polymère brunâtre de viscosité inhérente 11 ml/g dans H₂SO₄.

Avec HMPT et 3% LiCl, on observe une précipitation du milieu réactionnel après 45 min de repos environ, alors que les solutions à 5% LiCl ne précipitent qu'au bout de 2 h. Cependant, dans HMPT contenant 5% de LiCl, le milieu réactionnel redevient facilement limpide par dilution avec le même mélange solvant et reste stable plusieurs jours; avec HMPT et 3% LiCl, le milieu reste trouble.

A la suite de ces essais, nous avons utilisé le mélange solvant HMPT + 5% LiCl pour nos synthèses; les viscosités inhérentes des produits obtenus, mesurées dans l'acide sulfurique, sont très faibles: de 7 à 16 ml/g.

Synthèse du Copolyamide, en Deux Étapes, dans HMPT en Présence de Chlorure de Lithium

Mettant à profit la stabilité des solutions de polytéraphalamides dans HMPT + 5% LiCl, nous avons utilisé ce milieu pour la synthèse en deux étapes: les deux homopolyamides à groupements fonctionnels réactifs sont préparés séparément, puis la solution incolore de polyadipamide à extrémités amine est versée dans la solution jaune vif de polytéraphalamide à extrémités chlorure. L'agitation est maintenue 10 min.

La bonne solubilité du polycondensat dans le milieu HMPT + 5% LiCl et les difficultés d'élimination totale de ce solvant rendent délicate l'obtention du polymère sec. La viscosité inhérente des produits obtenus est de l'ordre de 15 à 20 ml/g.

SYNTÈSE DE POLYAMIDES A BASE DE DIMETHYL-2,5-PIPÉRAZINE-TRANS

Afin de préciser l'interprétation des résultats présentés ci-dessus, et d'améliorer la solubilité des polycondensats, nous avons effectué la synthèse de nouveaux polyamides, en remplaçant la benzidine, diamine bis-primaire aromatique, par la diméthyl-2,5 pipérazine-trans qui est une diamine bis-secondaire aliphatique.

Ce monomère a déjà été utilisé par Morgan et al. [1-3] dans leurs premières études sur les polycondensations à basse température (ainsi que, plus récemment, par Bruck et al [19] pour la préparation d'implants médicaux). Il a sur la benzidine, l'avantage de donner des polyamides plus solubles, grâce à sa nature aliphatique d'une part, et à la substitution totale sur l'atome d'azote dans le polymère, d'autre part. Il est bien connu, en effet, que ce dernier facteur assure la cohésion des polyamides [20].

Les résultats de Morgan [1-3] indiquent que l'on peut alors opérer, soit en milieu homogène dans le chloroforme (qui donne des solutions métastables durant plusieurs heures), soit en milieu hétérogène dans la benzène, ou le polymère et le chlorure de triéthylammonium précipitent.

Synthèse des Homopolyamides: Influence du Milieu Reactionnel

Nous avons repris le mode opératoire de Morgan afin d'obtenir le polytéraphtalamide et le polyadipamide de la diméthyl-2,5 pipérazine-trans, en présence de triéthylamine comme accepteur d'acide chlorhydrique, soit en milieu homogène, soit en milieu hétérogène. Les polycondensats obtenus se présentent, après purification, sous forme de poudres blanches.

Les résultats, rassemblés dans le Tableau 3, indiquent clairement que la viscosité du polymère formé en milieu homogène (chloroforme) est supérieure à celle obtenue en milieu hétérogène (benzène): ceci se comprend aisément puisque l'état précipité diminue la probabilité de rencontre, donc de réaction, des groupements fonctionnels terminaux des macromolécules.

Cependant, les propriétés de ces polyamides ne dépendent pas de leur milieu de synthèse: ainsi, la solubilité, la dégradation thermique, les spectres infrarouge et ultraviolet sont identiques pour le produit obtenu en milieu homogène et celui obtenu en milieu hétérogène.

Synthèses de Copolyamides

Copolyamides Statistiques. Ils sont obtenus en faisant réagir un mélange en proportions convenables de chlorures d'adipyle et de téréphthaloyle sur la diméthyl-2,5-pipérazine-trans. Ce sont des poudres blanches, de viscosités inhérentes 65 à 90 ml/g, les rendements variant de 60 à 80%.

Ces copolyamides statistiques nous ont servi de références et

TABLEAU 3. Synthèse d'Homopolyamides à Base de Diméthyl-2,5-piperazine-trans

Polyamide	Milieu de synthèse	Rendement (%)	η_{inh} (ml/g)
Polyadipamide	C ₆ H ₆	71	80
	CHCl ₃	74	92
Polytéréphtalamide	C ₆ H ₆	93	68
	CHCl ₃	90	98

TABLEAU 4. Synthèse de Copolyamides Séquencés à Base de Diméthyl-2,5-Pipérazine-trans

Rapport T/A ^a	Rendement (%)	Viscosité ^b			
		η_A	η_T	η	η_{fin}
50/50	100	80,5	71	76	92,5
30/70	65	71,5	70,5	71	89,5

^aT/A = rapport molaire de chlorures de téréphtaloyle et d'adipyle dans le mélange des monomères.

^b η_A = viscosité inhérente du prépolyadipamide; η_T = viscosité inhérente du prepolytéréphtalamide; η = moyenne arithmétique des deux précédentes, pondérée par les quantités en présence; η_{fin} = viscosité inhérente du produit final.

de comparaison avec les copolyamides séquencés, pour les études physiques.

Copolyamides Séquencés. Un polytéréphtalamide à extrémités chlorure et un polyadipamide à extrémités amine sont simultanément synthétisés, en milieu homogène, dans le chloroforme avec un écart de $\pm 10\%$ par rapport à la stoechiométrie.

Avant de mélanger sous agitation les deux solutions limpides obtenues, un prélèvement est effectué qui permettra, après précipitation des homopolyamides dans l'hexane, de déterminer leurs viscosités inhérentes pour s'assurer qu'il y a bien eu réaction.

Après réaction, précipitation et purification des poudres blanches obtenues, on a déterminé les résultats consignés dans le Tableau 4.

L'augmentation très nette de la viscosité inhérente du produit final, tant par rapport à la moyenne arithmétique pondérée, que par rapport aux viscosités des produits initiaux, indique clairement qu'il y a eu réaction et que l'on a très probablement du copolyamide séquencé, mélangé aux homopolyamides. La preuve de la présence de ce copolyamide sera obtenue par comparaison avec les copolyamides statistiques et les mélanges d'homopolyamides correspondants, en mettant en oeuvre plusieurs méthodes physiques, décrites dans la partie II de ce travail [12].

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons étudié l'obtention de copolyamides ternaires séquencés, par une technique de polycondensation en solution à basse température en deux étapes, en nous attachant particulièrement à l'isolement des prépolymères pour en caractériser la réactivité.

La possibilité de réaction des extrémités fonctionnelles, qui a été suivie par l'évolution de la viscosité des produits, dépend fortement de la nature du milieu réactionnel: on obtient de meilleurs résultats si le polymère reste soluble dans le solvant, ce qui est normal puisque l'état précipité diminue la probabilité de rencontre, donc de réaction, des groupements fonctionnels terminant les macromolécules.

Ces résultats ont été mis à profit pour réaliser la synthèse en deux étapes de divers copolyamides aromatiques, en milieu homogène et hétérogène. La présence de séquences dans ces produits a été mise en évidence par la confrontation de plusieurs techniques physico-chimiques, exposées dans la deuxième partie de ce travail [12].

ANNEXE

Purification des Monomères et des Solvants

Il convient d'attacher une attention toute particulière à la purification rigoureuse de tous les réactifs et solvants utilisés en polycondensation en solution à basse température. Nous avons précisé ci-dessous les conditions opératoires et les tests de pureté employés.

Benzidine. La benzidine Merck pour analyses est sublimée à 150°C environ sous 0,05 Torr; on obtient, avec un rendement de 94%, de fines écailles translucides fondant à 131°C .

Diméthyl-2,5-pipérazine-trans. Le produit Schuchardt conduit, après sublimation ($50^{\circ}\text{C}/10^{-2}-10^{-3}$ Torr), à un solide blanc microcristallin fondant à 117°C .

Chlorure de Téréphtaloyle. Une première sublimation ($T = 50^{\circ}\text{C}$, $p = 0,05$ Torr, rendement = 90%) du chlorure de téréphtaloyle Fluka "purum" élimine l'acide téréphtalique sous forme de poudre blanche; une seconde sublimation (rendement = 98%) conduit à un produit très pur, $F = 82^{\circ}\text{C}$, sous forme de fins cristaux blanc-jaunâtre.

Chlorure d'Adipyle. Le produit commercial E. G. A. est rectifié sous vide; la fraction centrale ($Eb = 80^{\circ}\text{C}/0,2$ Torr; rendement = 85%), incolore, est conservée en flacon inactinique.

Triéthylamine. Utilisée lors de nos synthèses comme accepteur d'acide chlorhydrique, la triéthylamine chimiquement pure Touzart et Matignon, est mise à reflux 2 h en présence de 4% en volume de chlorure de benzoyle, pour éliminer les traces d'amines primaire et secondaire, puis distillée sur sodium après filtration.

La fraction distillant à 88°C sous pression atmosphérique est conservée sur sodium filé, en flacon inactinique. Le spectre infrarouge du liquide pur, tracé sous une épaisseur de 0,2 mm, ne révèle aucune trace de fonctions N-H ou O-H.

Chloroforme. Afin d'éliminer l'eau et l'éthanol toujours présents, le chloroforme commercial a été distillé à l'évaporateur rotatif en présence d'anhydride phosphorique.

Le spectre infrarouge du liquide pur, tracé sous une épaisseur de 3 mm, présente une bande O-H libre dont la transmission est supérieure à 97%. Le flaconnage en verrerie inactinique assure au solvant une conservation de quelques jours, contrôlée par l'absence de la bande du phosgène à 1809 cm^{-1} dans le spectre infrarouge.

Hexaméthylphosphotriamide. Le solvant brut contient d'importantes quantités d'eau et de diméthylamine, qui sont éliminées par distillation après séchage sur sulfate de magnésium anhydre: $Eb = 70^{\circ}\text{C}/0,5$ Torr.

Fraichement distillé, l'hexaméthylphosphotriamide se dégrade rapidement en présence d'oxygène et de lumière, [17] donnant en particulier de la diméthylamine et un peroxyde; c'est pourquoi il a été conservé en flacons inactiniques soigneusement bouchés et utilisé dans les plus brefs délais. C'est également la raison qui nous a amenés à utiliser systématiquement de la verrerie inactinique lors de l'emploi de ce solvant.

Polycondensation en Deux Étapes

On verse rapidement 5×10^{-3} mole de chlorure de téréphtaloyle, dissous dans 30 ml de solvant fraîchement distillé, dans 50 ml de solvant contenant $5(1 - x) \times 10^{-3}$ mole de diamine, plus éventuellement 1,4 ml de triéthylamine (accepteur d'acide chlorhydrique). Le réacteur est refroidi extérieurement par un mélange glace/chlorure de sodium, et une agitation violente est maintenue 3 à 5 min au moyen d'une turbine Ultra-Turrax TP 18/2 de Janke & Kunkel.

On réalise simultanément une synthèse identique avec 5×10^{-3} mole de chlorure d'adipyle et $5(1 + x) \times 10^{-3}$ mole de diamine.

Les poudres de polyamides sont filtrées sur membrane de cellulose régénérée Alpha 6 Metricell Gelman, et lavées soigneusement afin d'en éliminer le monomère excédentaire.

Puis elles sont redispersées dans 100 ml de solvant frais, et l'agitation maintenue 5 à 10 min. Les copolyamides bruts sont isolés par filtration sur membrane, lavés à l'acétone et à l'eau, puis séchés une nuit sous vide de pompe à palettes.

Les viscosités inhérentes sont déterminées à 25°C, sur des solutions environ 5×10^{-3} g/ml dans l'acide sulfurique concentré.

RÉFÉRENCES

- [1] P. W. Morgan, Condensation Polymers, by Interfacial and Solution Methods, (Polymer Reviews Vol. 10), Interscience, New York, 1965.
- [2] P. W. Morgan, J. Polym. Sci. C, **4**, 1075 (1964).
- [3] P. W. Morgan et S. L. Kwolek, J. Polym. Sci. A, **2**, 181 (1964) (méthode G, p. 192).
- [4] A. Ya. Yakubovich, A. N. Flerova, et V. S. Yakubovich, Vysokomol. Soedin. A13, 994 (1971); Polym. Sci. USSR, **13**, 1118 (1971).
- [5] A. Ya. Yakubovich, A. N. Flerova, V. S. Yakubovich, G. F. Shalygin, V. S. Naumov, et L. B. Sokolov, Vysokomol. Soedin., **A14**, 1838 (1972).
- [6] M. Goulay et E. Marechal, Bull. Soc. Chim. France, **1971**, 854.
- [7] C. Aubineau, R. Audebert, et G. Champetier, Bull. Soc. Chim. France, **1970**, 533.
- [8] W. R. Krigbaum et F. T. Wall, J. Polym. Sci., **5**, 505 (1950).
- [9] E. H. Catsiff et W. A. Hewett, J. Appl. Polym. Sci., **6**, S30 (1962).

- [10] G. R. Williamson et B. Wright, J. Polym. Sci. A, 3, 3885 (1965).
- [11] W. Philippoff, Ber., 70, 827 (1937).
- [12] J. C. Bollinger et C. Aubineau, J. Macromol. Sci.-Chem., A11, 1177 (1977).
- [13] A. H. Frazer et F. T. Wallenberger, J. Polym. Sci. A, 2, 1137, 1147 (1964).
- [14] J. R. Holsten, J. Preston, et M. R. Lilyquist, Appl. Polym. Symp., 9, 63 (1969).
- [15] J. Preston, R. W. Smith, W. B. Black, et T. L. Tolbert, J. Polym. Sci. C, 22, 855 (1969).
- [16] J. F. Normant et H. Deshayes, Bull. Soc. Chim. France, 1001 (1969).
- [17] J. Y. Gal et T. Yvernault, C. R. Acad. Sci. (Paris), C272, 42-44 (1971); Bull. Soc. Chim. France, 1971, 2770; Bull. Soc. Chim. France, 1972, 839.
- [18] A. A. Ferodov, V. M. Savinov, et L. B. Sokolov, Vysokomol. Soedin., A12, 2185 (1970); Polym. Sci. USSR, 12, 2475 (1970).
- [19] S. D. Bruck, Polymer, 10, 939 (1969).
- [20] G. Champetier et R. Aelion, Bull. Soc. Chim. France, 683 (1948).

Accepted by editor December 12, 1976

Received for publication January 12, 1977