

ETUDE PAR SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE  
DE L'INTERACTION ENTRE UN POLYMERE POLYAMIDE ET LA SURFACE D'UN GEL DE SILICE

J. NECHTSCHIN et B. SILLION

Institut Français du Pétrole, CENG, Cedex 85 -38/Grenoble

(Received in France 2 May 1971; received in UK for publication 17 May 1971)

L'existence de liaisons hydrogène entre certaines molécules simples -amines, aldéhydes, cétones- et les groupements hydroxyles de la surface de la silice a été mise en évidence récemment par plusieurs auteurs (1)(2). On invoque la formation de liaisons hydrogène pour expliquer le mécanisme chimique de l'adhésion des résines sur la surface des verres (3). Dans le cas des polyamides, si l'on a montré qu'il existe une relation entre le pouvoir adhésif et le pourcentage en motifs des polyamides (4), la démonstration du mode d'interaction entre le support et les liaisons amides n'a pas été faite. Il était intéressant, tant d'un point de vue fondamental que d'un point de vue plus appliqué, de mettre clairement en évidence l'existence de liaisons hydrogène entre les amides et la silice. Dans ce but, nous avons entrepris une étude par spectrophotométrie Infrarouge de l'interaction d'amides simples -diméthylacétamide (D.M.A.C.) et N-méthylacétamide (M.A.C.)- et d'un polyamide avec la surface d'un aérosil.

Techniques expérimentales et caractérisation des produits -

Aérosil

On a utilisé un Aérosil Degussa 2491/380 qui est une silice très pure obtenue par hydrolyse dans la flamme de  $\text{SiCl}_4$ . Le diamètre des particules est de 30 à 150 Å. La surface spécifique (B.E.T.) est de 470 m<sup>2</sup>/g.

Le spectre infrarouge présente une bande très large, très intense à 2800-3800 cm<sup>-1</sup>, due à la vibration de valence des hydroxyles Si-OH (5)(6)(7), une bande peu intense à 1640 cm<sup>-1</sup> qui provient de la vibration de déformation de l'eau (8) et dans la région 1300-350 cm<sup>-1</sup> des bandes caractéristiques des vibrations du réseau Si-O-Si.

La bande de vibration des OH se rétrécit au fur et à mesure que l'on chauffe et dégaze l'échantillon (9). L'Aérosil dégazé sous vide (10<sup>-4</sup> mm Hg) à 400°C présente un spectre composé de trois bandes distinctes : l'une très fine, intense à 3750 cm<sup>-1</sup>, attribuée aux OH superficiels libres, une autre plus large, moins intense à 3660 cm<sup>-1</sup>, due aux OH faiblement liés entre eux et la troisième très large, à 3520 cm<sup>-1</sup>, affectée aux OH de l'eau adsorbée et aux OH superficiels liés fortement par liaison hydrogène. Cette dernière bande disparaît complètement par un chauffage suffisamment prolongé à 500°C.

Tous nos échantillons ont été calcinés à l'air à 400°C pendant un temps minimum de 4 heures. Leur surface spécifique (B.E.T.) était alors de 370 m<sup>2</sup>/g. Ils étaient conservés en dessiccateur avant leur emploi.

Réactifs : Le D.M.A.C. a été purifié par distillation. Le M.A.C. était un produit commercial<sup>28</sup> très pur. Le polymère polyamide a été obtenu par condensation de l'acide tertio-butyladipique avec l'hexaméthylènediamine. Sa synthèse a été décrite par ailleurs (10). Tous les solvants de très haute pureté ont été soigneusement séchés avant utilisation.

Spectres infrarouge : Un poids compris entre 4 et 10 mg des échantillons était comprimé sous une pression de 6 tonnes pour former des disques de 13 mm de diamètre. Les spectres étaient enregistrés entre 4000 et 300  $\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau Perkin-Elmer, modèle 521. L'épaisseur des échantillons était telle qu'il n'était pas nécessaire d'atténuer le faisceau de référence. La vitesse de déroulement du spectre était très lente afin de ne pas déformer les bandes. Pour les spectres des produits en solution, une cellule de compensation à épaisseur variable était utilisée.

Dépôt des amides et du polyamide sur l'Aerosil : Deux méthodes ont été utilisées

1°/ Adsorption de vapeur - Une pastille de l'Aerosil était introduite dans une cellule chauffante à vide. Après désorption de l'échantillon à 400°C jusqu'à obtention d'un vide de  $10^{-4}$  mm Hg, elle était refroidie à température ambiante et son spectre enregistré. On appliquait ensuite dans l'enceinte à température ambiante une tension de vapeur inférieure à la pression de vapeur saturante de l'amide pendant 2 heures. On établissait ensuite le vide dans la cellule contenant l'échantillon et on enregistrait le spectre.

2°/ Imprégnation - Par utilisation des modèles moléculaires de Leybold, on calculait approximativement la surface occupée par la molécule afin de connaître la quantité maximum de produit nécessaire pour l'obtention d'une couche monomoléculaire sur la surface de l'Aerosil (recouvrement  $\theta \sim 1$ ). Le poids d'amide ainsi calculé pour un poids donné d'Aerosil était dissous dans une quantité de benzène correspondant à une imprégnation à sec de l'Aerosil. La solution était versée lentement sur l'Aerosil agité fortement. Après introduction de toute la solution, l'Aerosil était conservé sous atmosphère sèche pendant plusieurs heures puis séché à l'étuve à 50°C pendant une heure juste avant confection de la pastille et enregistrement du spectre.

Résultats et discussion : Diméthylacétamide - Il présente l'intérêt d'avoir une bonne tension de vapeur à température ambiante et de ne pas pouvoir donner de liaisons hydrogène intermoléculaires. Sur la figure 1 sont reproduits les spectres de l'Aerosil témoin, du même échantillon après adsorption de D.M.A.C., et du D.M.A.C. en solution diluée (0,1 %) dans le benzène.

On peut constater une forte diminution de l'intensité de la bande à 3750  $\text{cm}^{-1}$  (OH libres) s'accompagnant d'une forte augmentation de la bande caractéristique des OH liés. Cette bande subit un déplacement de 80  $\text{cm}^{-1}$  par rapport à sa position en l'absence de D.M.A.C. Par rapport aux OH libres le déplacement de la bande est de 410  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui est caractéristique d'une liaison hydrogène forte. La bande amide I à 1650  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique de la vibration C=O (11) est déplacée vers les plus basses fréquences de 50  $\text{cm}^{-1}$  environ lorsque l'amide est adsorbé sur la silice. Le sens de ces déplacements ainsi que leur ordre de grandeur relatif correspond tout à fait à ce qu'on peut attendre pour la formation d'une liaison hydrogène C=O...HO (29). Notons que l'échantillon traité sous vide pendant 15 heures ne subit aucune modification du spectre et que lorsqu'on utilise la méthode d'imprégnation, le spectre est identique à celui de la figure 1.

N-méthylacétamide : Sur la figure 2 sont reproduits les spectres de l'Aerosil témoin (calciné 4 h à 400°C, imprégné de benzène pur et séché), et de l'Aerosil imprégné de M.A.C. à différentes valeurs de  $\theta$ . Le spectre du M.A.C. dissous dans le tétrachlorure de carbone (0,1 % en poids) est donné pour référence. Cette dilution est nécessaire pour éviter les liaisons hydrogène intermoléculaires. Au fur et à mesure que  $\theta$  augmente, on peut noter la disparition progressive de la bande des OH libres à 3750  $\text{cm}^{-1}$  et le développement de la bande large à 3330-3370  $\text{cm}^{-1}$ . Le déplacement  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  est de l'ordre de 400  $\text{cm}^{-1}$ . L'épaule à 3450  $\text{cm}^{-1}$  est de plus en plus marqué et correspond à la vibration de valence de NH non lié ou très faiblement lié. La bande amide I ( $\nu_{\text{C=O}}$  à 1680  $\text{cm}^{-1}$ ) se trouve déplacée vers les basses fréquences de 55  $\text{cm}^{-1}$ . Ce déplacement est supérieur à celui qu'on observe dans l'amide solide (35  $\text{cm}^{-1}$ ). La bande amide II, caractéristique d'une vibration complexe de déformation de NH dans le plan, couplée avec la vibration d'allongement de C-N (12) est déplacée vers les plus hautes fréquences de 50  $\text{cm}^{-1}$ . Ce résultat correspond à ce que l'on observe quand on passe de l'amide en solution très diluée à l'amide liquide.

Polyamide : Le polyamide n'étant soluble que dans les solvants polaires, en particulier l'alcool éthylique, l'Aerosil témoin, imprégné d'alcool pur a été séché sous vide à 40°C et on s'est assuré que ce procédé de séchage était convenable pour éliminer l'alcool de la surface. Sur la figure 3 sont reportés les spectres de l'Aerosil à différents recouvrements ainsi que les spectres du polymère en film et en solution diluée dans le chloroforme (0,07 % en poids). Pour les bandes caractéristiques des groupements OH de la surface de la silice, les observations sont les mêmes que pour les amides simples. Le déplacement  $\Delta\nu_{\text{C=O}}$  de la base est de 25  $\text{cm}^{-1}$  par rapport au polymère en solution très diluée. Par rapport au polymère film, on peut observer un léger déplacement qui indiquerait que les liaisons intermoléculaires du polymère sont légèrement plus faibles que les liaisons hydrogène avec les OH de la silice.

En conclusion, nous avons montré l'existence de liaisons hydrogène entre les OH libres de la surface de la silice et les groupements C=O des amides simples et d'un polyamide. Une étude plus approfondie en cours permettra de savoir s'il existe aussi des liaisons hydrogène entre les groupements NH des amides et les Si-O de la surface silicique. Une étude systématique de la liaison hydrogène entre les OH de la surface et les groupements C=O d'amides et de polyamides diversement substitués est en cours.

#### Références

- (1) ELKINGTON P.A. et CURTHOYS G., J. of Colloid Interf. Sc. **28** 331 (1968)
- (2) HERTL W., HAIR M.L., J. Phys. Chem. **72**, 4676, (1968)
- (3) HOVWINK R., SALOMON G., Adhesives Elsevier Publ. Co. N.Y. 1965
- (4) FLOYD D.E., Polyamides Resins, Reinhold Publ. Corp. 1966, p. 184
- (5) Mc DONALD R.S., J. Phys. Chem. **62**, 1168 (1958)
- (6) DAVYDOV V. Ya., KISELEV A.V., SHURALEV L.I., Trans. Farad. Soc. **60**, 2254 (1964)
- (7) PERI J.B., J. Phys. Chem. **70**, 2937 (1966)
- (8) FRIPPIAT J.J., UYTTERHOEVEN J., J. Phys. Chem. **66**, 800 (1962)
- (9) LITTLE L.H., Infrared Spectra of Adsorbed Species, Acad. Press London 1966
- (10) MILEO J.C., SILLION B., de GAUDEMARIIS G., Brevet Fr. n° enreg. n° 70 05 882 (18.2.70)
- (11) BELLAMY L.J., Advances in Infrared Group Frequencies, Methuen and Co Ltd, London 1968
- (12) MIYAZAWA T., SHIMANOCHI T., MIZUSHIMA S.I., J. Chem. Phys. **29**, 611 (1958)

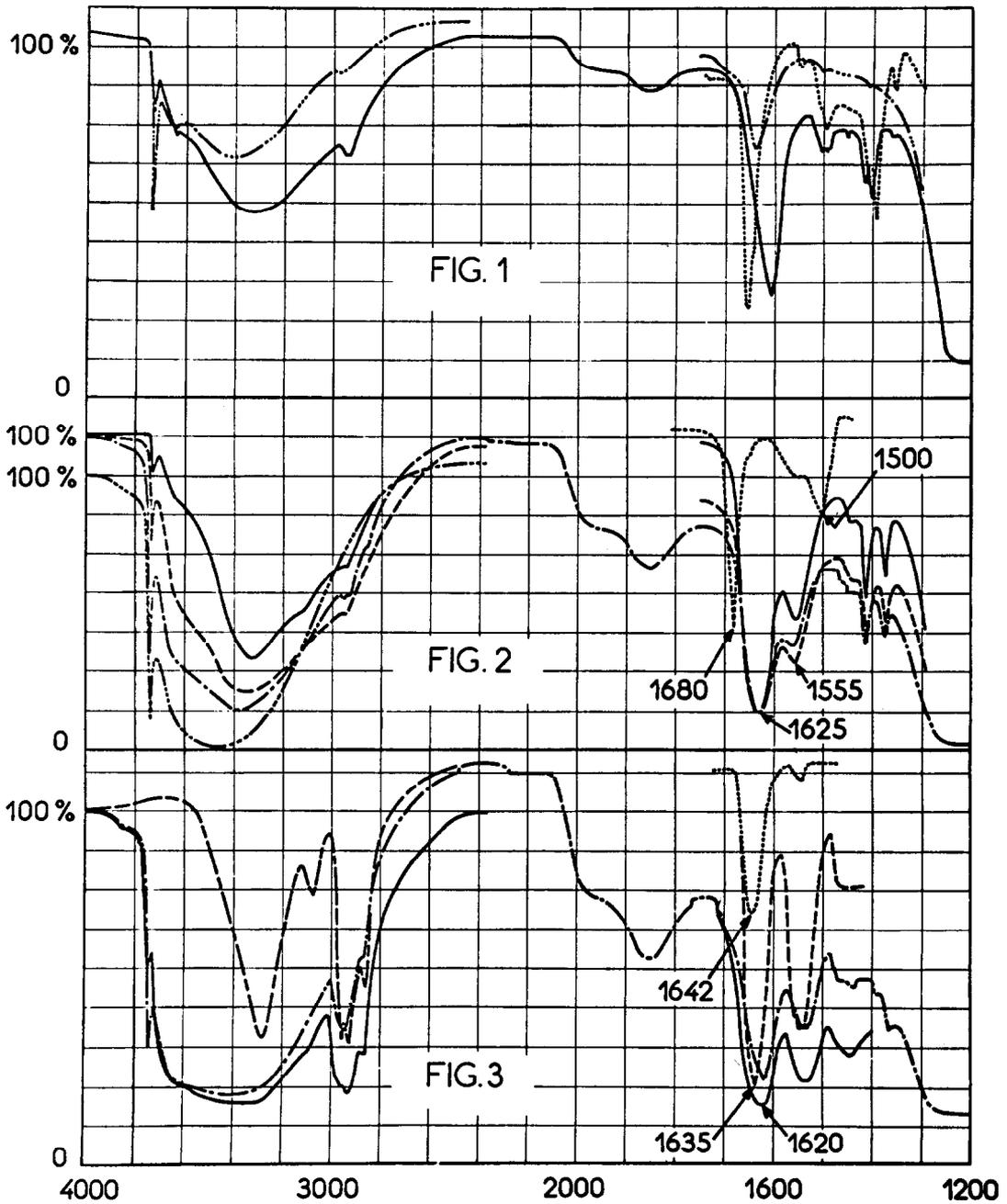


Fig. 1 : D.M.A.C.

Fig. 2 : M.A.C.

Fig. 3 : Polymère

----- Aerosil témoin,      - - - - - Amides et polyamides en solution,      - - - - - polyamide film

Amides et polyamides sur Aerosil      ———  $\theta = 1$ ,      - - - - -  $\theta = 0,5$ ,      - - - - -  $\theta = 0,25$