

# Une nouvelle voie de synthèse des polyamides

Pierre-Jean Madec\* professeur, Frédéric Jouffret\*\* ingénieur docteur

**Summary :** *A new route for polyamide synthesis*

*Synthesis of various aliphatic or semi-aromatic polyamides, as well as copolyamides, may be now carried out starting from a new family of precursors consisting in difunctional monoamides (AME-x,y ;  $\alpha$ -amino  $\omega$ -ester monoamide). Such precursors are obtained according a very simple process, easily designed with the nature of reactants (diamine and diester). It consists in a new concept of polyamide synthesis with various interests. Such AME-x,y polyamide-precursors ensure the stoichiometric balance of polyamidification which then proceeds with aminolysis of esters, leading to  $[AABB]_n$  polyamides, reducing their preparation to those of the  $[AB]_n$  type. Studies concerning the very important case of polyamide-6,6 have shown that this route may be an improved alternative, if compared to the classical salt-process, especially in term of reaction time. From a general point of view, this polyamidification process can be carried out by a simple heating under vacuum of precursors, without any care of the stoichiometric balance to reach nevertheless high molar mass polyamides or copolyamides.*

**Mots clés :** *Polyamides, polyamide-6,6, aminolyse des esters, précurseurs de polyamidification, copolyamides.*

**Key-words :** *Polyamides, polyamide-6,6, ester aminolysis, precursors of polyamidification, copolyamides.*

Les polyamides constituent une immense famille de polymères, dont la notoriété et les nombreux intérêts sont toujours d'actualité. Ceux du polyamide-6,6 en particulier ne sont plus à démontrer et ils n'ont, en fait, cessé de croître depuis sa découverte par Carothers en 1936 [1], et son développement commercial a suivi presque immédiatement.

D'une façon générale, les voies de synthèse des polyamides sont nombreuses : polycondensation en masse de monomères difonctionnels ou polymérisation en solution (polymérisation interfaciale) dans le cas des polyamides aromatiques (aramides), polymérisation par ouverture de cycle (polymérisation des lactames), etc. Cette variété de techniques de synthèse est évidemment une des raisons à l'existence d'une très large gamme de polyamides (aliphatiques, aromatiques et semi-aromatiques), puisqu'ils peuvent être obtenus à partir de nombreux monomères ; ceci induit, bien évidemment, une large palette de propriétés. Par ailleurs, des réactions éventuelles de copolymérisation entre différents monomères multiplient, en fait, les possibilités pratiquement à l'infini.

D'un point de vue structural, on distingue en fait deux grandes familles : les polyamides de type  $-[AB]_n-$  et les polyamides de type  $-[AABB]_n-$ , selon qu'ils sont obtenus respectivement à partir de monomères difonctionnels de

type AB (« ouverts » ou cycliques ; par polycondensation d'un  $\alpha$ -amino  $\omega$ -acide ou par polymérisation d'un lactame par exemple) ou bien par réaction de polyamidification de deux monomères difonctionnels de réactivité antagoniste (AA/BB) [par exemple, AA : diacide et BB : diamine]. Quelques exemples de polyamides industriels importants sont présentés dans le *tableau I*.

Durant ces soixante dernières années, de nombreux travaux ont porté sur l'étude et la synthèse des polyamides [2], ainsi que sur leurs propriétés et le nombre de publications s'y rapportant ne cesse de croître.

La différence entre les polyamides de type  $-[AB]_n-$  et  $-[AABB]_n-$  va bien au-delà de l'aspect structural. En effet, le contrôle d'un paramètre essentiel à la polymérisation, *la stœchiométrie de la réaction*, est différent dans les deux cas, et ceci crée une distinction importante entre ces deux familles. Dans le cas des polyamides de type  $-[AB]_n-$ , la stœchiométrie est intrinsèquement contenue dans le monomère de départ, qu'il soit de type lactame cyclique ou difonctionnel « ouvert » (AB) ; en revanche, dans le cas des polyamides de type  $-[AABB]_n-$ , l'accès à des masses molaires élevées est tributaire d'un strict contrôle de la stœchiométrie entre les réactifs AA et BB. En ce qui concerne la synthèse des polyamides (mais ceci est en général vrai pour tous les polycondensats), la masse molaire finale et son contrôle sont de la plus grande importance. Il est connu que,

Laboratoire de synthèse macromoléculaire, Université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu, boîte 184, tour 54, 4<sup>e</sup> étage, 75252 Paris.

\* Université de Caen, Laboratoire de chimie moléculaire et thio-organique, Groupe polymères et interfaces, Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement, 6, bd du Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex. Tél. : 02.31.45.28.46. Fax : 02.31.45.28.77.

E-mail : pjmadec@ismra.unicaen.fr

\*\* Luzenac Europe, 2, place E. Bouillères, BP 1162, 31036 Toulouse Cedex.

**Tableau I** - Quelques grands polyamides industriels représentatifs des différentes familles.

Nylon-6,6	$\left[ \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - (\text{CH}_2)_4 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} \right]_n$	-[AABB] <sub>n</sub> -
Nylon-6,10	$\left[ \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - (\text{CH}_2)_8 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} \right]_n$	-[AABB] <sub>n</sub> -
Nylon-6	$\left[ (\text{CH}_2)_5 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{NH} \right]_n$	-[AB] <sub>n</sub> -
Nylon-11	$\left[ (\text{CH}_2)_{10} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{NH} \right]_n$	-[AB] <sub>n</sub> -
Nylon-6,T	$\left[ \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} \right]_n$	-[AABB] <sub>n</sub> -
Nylon-6,I	$\left[ \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} \right]_n$	-[AABB] <sub>n</sub> -
Nomex®	$\left[ \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}) - \text{NH} \right]_n$	-[AABB] <sub>n</sub> -
Kevlar®	$\left[ \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} \right]_n$	-[AABB] <sub>n</sub> -
Fibre B®	$\left[ \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} \right]_n$	-[AB] <sub>n</sub> -

dans la préparation du nylon-6,6, par exemple, une conversion de 99,0 % des fonctions réactives initiales correspond à un degré moyen de polymérisation moyen DP<sub>n</sub> de 100 et, dans ces conditions, la masse molaire correspondante est d'environ 11 000, ce qui n'est en fait pas très élevé, et en tout état de cause insuffisant pour des applications commerciales. En effet, les masses molaires des polyamides commerciaux se situent assez généralement autour de 20 000.

Dans le cas de la mise en œuvre d'un système réactionnel de type AA/BB, les difficultés commencent dès l'instant où l'on mélange les réactifs, même à température ambiante, car toute notion de mélange de réactifs différents génère inévitablement une imprécision. Ensuite, les réactifs sont chauffés et d'autres phénomènes peuvent perturber la stœchiométrie (évaporation, sublimation, réactions secondaires...), lorsque ceux-ci interviennent préférentiellement sur l'un ou sur l'autre des deux monomères. Malgré tout, la connaissance et l'optimisation du procédé font qu'il est généralement possible de maintenir l'écart à la stœchiométrie dans un domaine souvent inférieur à 1 %. Ainsi, il est possible d'obtenir du polyamide-6,6 avec des masses molaires supérieures à 20 000 par le procédé dit « Sel-N », pour lequel la stœchiométrie initiale est théoriquement assurée par la formation du sel de la diamine et du diacide. Néanmoins, l'expérience montre que, même dans ces conditions, cette stœchiométrie théorique ne peut être totalement conservée en raison de la tension de vapeur relativement basse de l'HMD (hexaméthylène diamine), partiellement en équilibre avec le sel. Un des moyens pour pallier cet inconvénient est d'ajouter un excès contrôlé d'HMD.

Ces quelques remarques ont pour objet de faire sentir que la mise en œuvre d'une polyamidification à partir de deux

monomères nécessite très généralement des conditions opératoires beaucoup plus sophistiquées et optimisées que dans le cas de l'utilisation d'un seul monomère de type AB, si l'on veut atteindre des masses molaires élevées. Néanmoins, force est de reconnaître que des polyamides industriels de type -[AABB]<sub>n</sub>- d'un très grand intérêt sont obtenus par polycondensation de deux monomères AA et BB (par exemple le polyamide-6,6) lorsque les procédés de synthèse sont maîtrisés.

Pendant, il ne nous a semblé ni inutile ni vain de nous poser la question suivante.

*Est-il possible d'envisager la synthèse de polyamides de type -[AABB]<sub>n</sub>- à partir de monomères difonctionnels (deux fonctions à réactivité antagoniste) contenant intrinsèquement la stœchiométrie de la réaction ?*

Nous avons obtenu une réponse positive à cette question en déterminant des conditions opératoires permettant de limiter la polyamidification strictement au premier élément de la chaîne, c'est-à-dire au monoamide. En fait, un tel projet constitue *a priori* un véritable défi aux lois de la polycondensation en milieu homogène, telles qu'elles ont été établies par P.J. Flory [3], selon lesquelles la polycondensation de deux réactifs difonctionnels se déroule suivant la réaction (1) :



Le polymère formé après condensation de n molécules X possède une distribution de masses molaires, mesurée par l'indice de polymolécularité (IP). Dans le cas d'une polycondensation classique réalisée en milieu homogène, IP est généralement voisin de 2. Seul un écart à la stœchiométrie permet de limiter la masse molaire en bloquant de façon privilégiée les extrémités des chaînes par le réactif en excès. Pour obtenir prioritairement, par exemple, le premier élément de la série (n = 1), issu d'une seule condensation, il convient alors de se placer en très large excès de l'un ou de l'autre des réactifs, ce qui, malgré tout, ne permet pas d'éviter totalement la formation d'espèces supérieures.

A l'issue d'investigations concernant la réaction d'aminolyse des esters (réaction ester-amine primaire), il nous est apparu qu'il était néanmoins possible, dans ce cas, de définir des conditions opératoires simples permettant, à partir des deux réactifs difonctionnels (AA : diester et BB : diamine), d'isoler facilement le premier élément de la polyamidification, c'est-à-dire le monoamide α-amine ω-ester [AME (Amine-Monoamide-Ester)] :

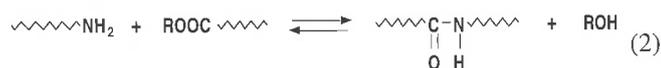


Il apparaît clairement qu'un tel réactif est un monomère de type AB (A : amine, B : ester) qui contient au départ une fonction amide. Par conséquent, une telle molécule est un précurseur de synthèse d'un polyamide de type -[AABB]<sub>n</sub>- avec tous les avantages liés à l'utilisation d'un monomère de type AB. Nous verrons combien ce type de monomère est intéressant, car il permet, en particulier, de simplifier considérablement le procédé de polyamidification, par rapport au procédé « Sel-N » (réaction acide-amine) par exemple.

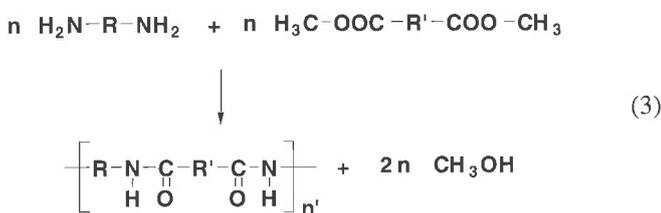
Nous présenterons donc ici un bref historique de la réaction d'aminolyse des esters appliquée à la synthèse des polyamides, puis nous évoquerons par quel procédé nous avons pu préparer cette nouvelle famille de précurseurs AME-x,y, avec des diamines et des diesters différents. Néanmoins, un effort particulier s'est porté bien évidemment sur la synthèse du polyamide-6,6, dont l'importance économique est considérable. Nous verrons également que ce nouveau procédé a permis d'obtenir des précurseurs de type semi-aromatique à partir d'une diamine aliphatique et d'un diester aromatique. Ces précurseurs ont été isolés et caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques et spectroscopiques, avant d'être mis en œuvre pour synthétiser des polyamides.

### Polycondensation par aminolyse des esters

L'aminolyse des esters est une réaction connue depuis fort longtemps (Liebig - 1834) :



Cependant, les premières applications dans le domaine de la synthèse des polymères n'apparaissent qu'environ 120 ans plus tard, alors que le nylon-6,6, obtenu à partir du « Sel-N », a déjà 20 ans. L'aminolyse des esters a néanmoins fait l'objet, à partir de cette date, d'un certain nombre d'études et d'applications dans le domaine de la synthèse des polyamides [4-7], sans que, par ailleurs, la suprématie de la réaction acide-amine en soit pour autant remise en cause (réaction 3).



En fait, son utilisation se cantonne essentiellement à des applications spécifiques, par exemple pour des synthèses réalisées dans des conditions douces (en solution, à température modérée...). En particulier, elle a trouvé un certain nombre d'applications dans le domaine des synthèses peptidiques.

La catalyse de la réaction d'aminolyse des esters est complexe et nous renverrons le lecteur à quelques auteurs, qui ont apporté une contribution importante dans ce domaine [8, 9]. Nous signalerons, simplement ici, la double possibilité, que présente cette réaction, d'être catalysée soit par les bases, soit par les acides. La littérature fait apparaître, par exemple, l'intérêt d'utiliser le méthanolate de sodium comme base ou bien le phénol ou ses dérivés comme acide. Nous limiterons notre propos à l'utilisation de ces deux types de catalyse.

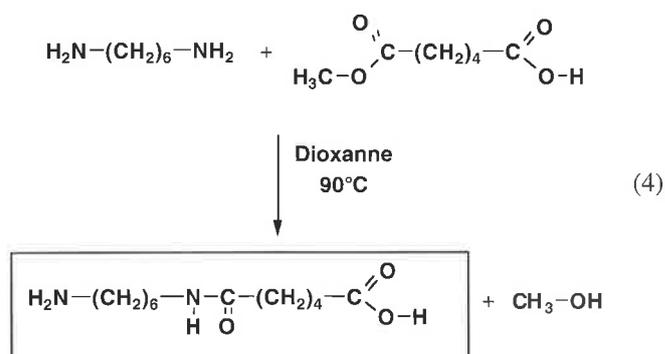
Une étude préliminaire, réalisée sur des molécules monofonctionnelles (ex. dodécylamine et caproate de méthyle) mises en réaction dans des conditions relativement douces (en masse, température inférieure 150 °C), a montré que le

catalyseur d'amidification le plus efficace était le méthanolate de sodium [10]. En revanche, dans le cas de la synthèse de polyamide-6,6 à partir d'hexaméthylène diamine (HMD) et d'adipate de diméthyle (DMA), lorsque le catalyseur est du phénol, on obtient un polyamide de masse raisonnablement élevée ( $\overline{M}_n = 11\ 000$ ), alors que, dans des conditions de synthèse identique mais en présence de méthanolate de sodium comme catalyseur, la masse molaire finale du polyamide n'est que de 2 200. Par ailleurs, et à titre de comparaison, dans des conditions opératoires analogues, lorsque la réaction est effectuée à partir d'hexaméthylène diamine et d'acide adipique (voie acide-amine classique, sans catalyseur ajouté), la masse molaire finale du polyamide que nous avons alors obtenu est de 13 400.

L'intérêt d'utiliser l'aminolyse de l'adipate de diméthyle n'est donc pas *a priori* évident, et cette observation corrobore le fait que cette réaction soit restée quelque peu oubliée, tout du moins par rapport à la synthèse des grands polyamides industriels.

### Vers un autre intérêt de l'aminolyse des esters... [10-13]

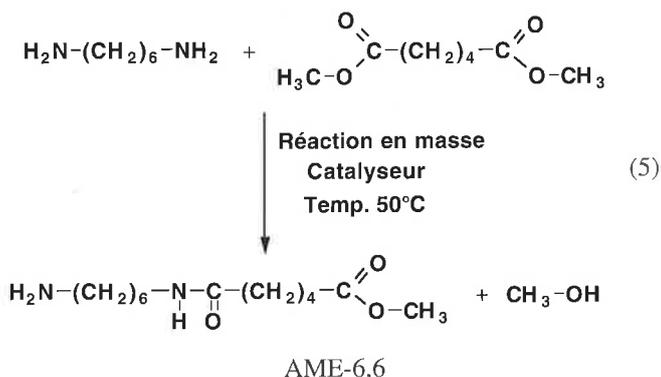
Les études de la réaction d'aminolyse des esters, que nous avons réalisées sur des modèles et à température modérée, nous ont néanmoins montré que cette réaction pouvait présenter des avantages notables par rapport à la réaction acide-amine (cinétique rapide en présence de certains catalyseurs). Ces observations avaient été également effectuées par Zahn et col. [5], qui avaient montré l'intérêt du monométhylate de l'acide adipique pour obtenir le composé équivalent à AME-6,6, mais monoacide (réaction 4) :



L'inconvénient d'un tel système est lié d'une part à l'accessibilité limitée du monoester de l'acide adipique et, d'autre part, au fait que la synthèse est effectuée en solution dans le dioxanne (90 °C). Par ailleurs, le monoamide n'est isolé qu'après des recristallisations successives. Cependant, dans son principe, ce procédé reste un moyen d'accéder à un précurseur de type AB pour la synthèse du polyamide-6,6.

A partir d'observations réalisées sur des modèles, nous avons montré qu'il était possible d'effectuer l'aminolyse des esters à basse température (par exemple 50 °C) pourvu que l'on utilise un catalyseur efficace à cette température [10].

Dans ces conditions, la réaction conduit sélectivement au précurseur AME-6,6 [11, 12] :



Contrairement au principe général de la polycondensation (réaction 1), la conjonction de plusieurs facteurs a permis la réalisation de la réaction (5). Tout d'abord, elle est effectuée à la stœchiométrie de HMD (hexaméthylène diamine) et de DMA (adipate de diméthyle), en présence d'un catalyseur efficace (méthanolate de sodium ou dérivé du phénol ; 5 % en poids) et à une température telle (environ 50 °C) que, dans ces conditions, le monoamide AME-6,6, formé en premier lieu, est insoluble (ou très peu soluble) dans le milieu réactionnel ; ceci est le point déterminant du procédé. Par conséquent, il apparaît alors sous la forme d'un solide blanc qui précipite. De toute évidence, ce phénomène provoque un déplacement de la réaction vers la formation de AME-6,6. Cette précipitation intervient le plus généralement au bout de 30 min à 1 h, mais le milieu réactionnel est maintenu sous une pseudo-agitation pendant 3 à 4 h. Ensuite, la masse réactionnelle est simplement lavée à l'eau afin d'éliminer le méthanol formé lors de la condensation ainsi que les éventuelles traces résiduelles de HMD et DMA. Après séchage à froid sous vide, on obtient un solide blanc de granulométrie variable, qui peut être alors broyé, afin de faciliter son utilisation ultérieure. Après lavage, le rendement en précurseur AME-6,6 est de l'ordre de 90 %.

Dans ces conditions, nous pouvons considérer que l'essentiel du catalyseur ajouté pour effectuer la monoamidification est éliminé par lavage à l'eau. Néanmoins, nous verrons que cette élimination n'est que partielle, puisque la polyamidification de AME-6,6 est largement dépendante de la nature du catalyseur utilisé lors de la monoamidification. La polyamidification de AME-6,6 est, dans tous les cas, effectuée sans catalyseur ajouté ; elle ne se fait donc qu'en présence des traces éventuelles du catalyseur de monoamidification utilisé lors de la synthèse de AME-6,6. Compte tenu des effets spécifiques de ces traces de catalyseur, nous qualifierons toujours le précurseur par son catalyseur de synthèse, afin de mieux caractériser son comportement vis-à-vis de la polyamidification.

### Caractérisation de AME-6,6

Le composé ainsi obtenu a été caractérisé par RMN liquide <sup>13</sup>C et <sup>1</sup>H. Toutes les attributions sont en accord avec la formule théorique de AME-6,6, mais un certain nombre de raies parasites, de faible intensité, ont été attribuées à un

début de polyamidification en solution, compte tenu de la réactivité potentielle des fonctions terminales dans le solvant utilisé pour la RMN (CDCl<sub>3</sub>/m-crésol [95/5 (vol)]).

En revanche, l'enregistrement du spectre RMN <sup>13</sup>C en phase solide est totalement en accord avec la structure attendue. Nous avons représenté (figure 1) les spectres RMN <sup>13</sup>C en phase solide du précurseur AME-6,6 (spectre a) et du polyamide-6,6 obtenu à partir de ce dernier (spectre b). L'attribution du spectre a est totalement en accord avec la structure attendue. On y caractérise, en particulier, la présence des deux fonctions réactives de AME par l'intermédiaire de carbones correspondants (1'' ; 6 et 6'). Après polyamidification (spectre b), ces carbones ont disparu et nous retrouvons la structure du polyamide-6,6 décrite par Kubo [14]. En particulier, nous notons les raies 1'<sub>a</sub> et 1'<sub>b</sub> qui ont respectivement été attribuées par ces auteurs aux CH<sub>2</sub> cristallins et non cristallins.

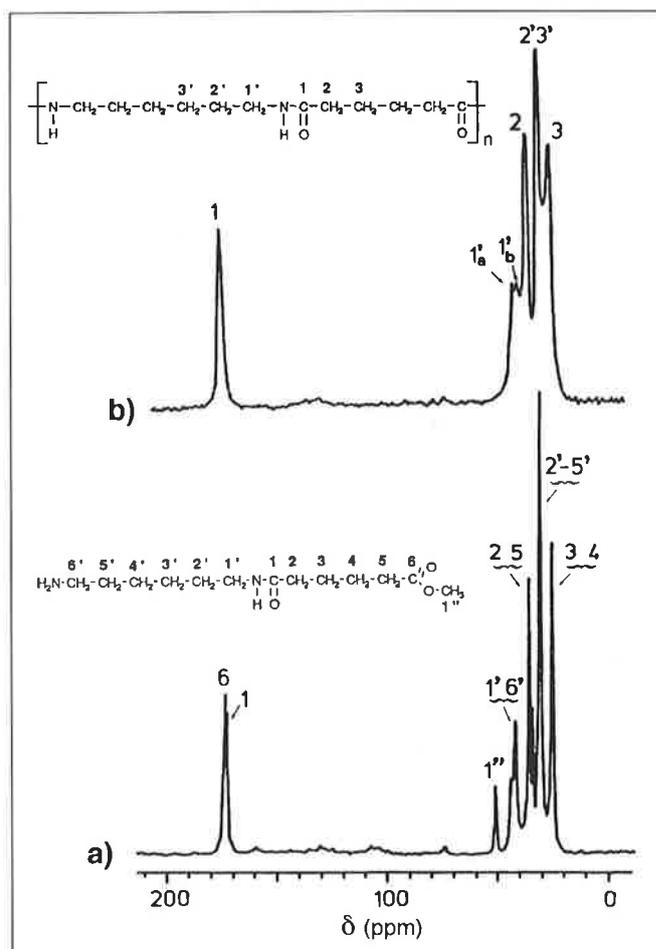


Figure 1 - Spectres RMN <sup>13</sup>C en phase solide (50,31 MHz) du précurseur AME-6,6 (a) et du polyamide-6,6 correspondant (b) [précurseur préparé en présence de 5 % de phénol].

AME-6,6, ainsi que tous les précurseurs aliphatiques que nous avons synthétisés, ont été caractérisés par chromatographie d'exclusion stérique (CES) (figure 2). Les chromatogrammes obtenus correspondent à des distributions isomoléculaires avec des masses molaires en accord avec un étalonnage réalisé avec des monoamides modèles analogues. AME-6,6 a également été caractérisé par microanalyse. L'ensemble des analyses, que nous avons effectuées sur



conditions relativement douces. Après quoi, nous procédons à une mise sous vide et à un chauffage à 270 °C. Dans le procédé B, nous supprimons la première phase de reflux du méthanol pour chauffer directement AME-6,6 sous vide à 270 °C.

Les synthèses de polyamide-6,6, réalisées à partir de différents lots de AME-6,6, sont toutes effectuées dans des réacteurs de laboratoire en verre avec un système d'agitation classique (ancrage de verre et entraînement mécanique). Les performances d'un tel appareillage ne peuvent en aucune manière rivaliser avec celles d'un réacteur industriel dont la géométrie et le système d'agitation ont été optimisés afin d'agiter un milieu réactionnel de viscosité élevée. Néanmoins, les masses molaires finales du polyamide-6,6, que nous avons obtenues, sont tout à fait du même ordre de grandeur que celles obtenues selon la technologie industrielle classique de la voie Sel-N.

Dans ces conditions, le précurseur est donc chauffé sans catalyseur ajouté, mais, comme nous l'avons évoqué précédemment, en présence de traces éventuelles de catalyseur de synthèse. A titre d'exemple, nous présentons ici l'évolution de la viscosité inhérente lors de la polyamidification de AME-6,6 selon les deux procédés de chauffage A et B (figure 5).

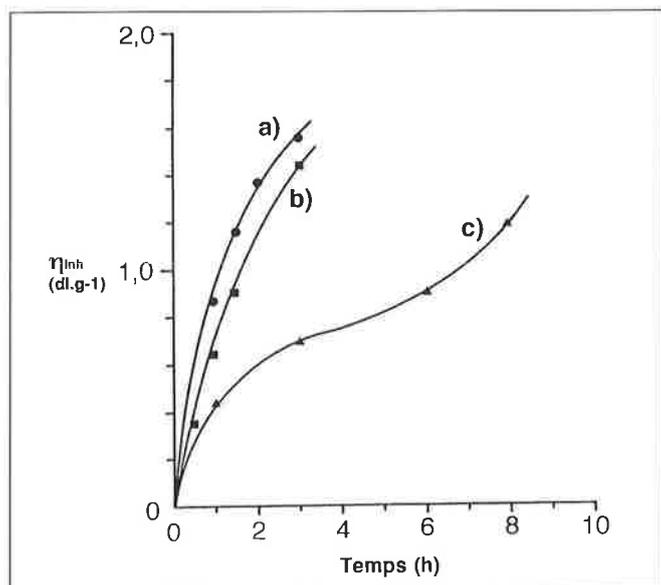


Figure 5 - Variations de la viscosité inhérente ( $\eta_{inh}$  : dl.g<sup>-1</sup> ; m-crésol ; 30 °C) en fonction du temps de polyamidification de différents AME-6,6 (voir tableau II) : a) PA(4), b) PA(3), c) PA(2).

La conclusion est évidente ; il est inutile d'utiliser un procédé sophistiqué et le résultat le meilleur est obtenu par simple chauffage sous vide du précurseur (courbes a et b pour deux catalyseurs résiduels différents). Nous voyons qu'à la température utilisée (270 °C), dans un réacteur de verre, le chauffage sous vide de AME-6,6 conduit, au bout de 3 heures, à un polyamide de masse molaire voisine de 20 000. La réaction est, en fait, alors arrêtée car la masse réactionnelle n'est, dans ces conditions, plus convenablement agitée. Compte tenu de la viscosité élevée, la masse réactionnelle n'est plus correctement chauffée car la diffusion thermique ne se fait plus de façon homogène. Il va sans dire qu'un système d'agitation dont la géométrie a été optimisée permettra, dans un réacteur industriel, d'agiter dans de meilleures conditions un tel milieu visqueux et, par conséquent, d'augmenter la masse molaire finale du polyamide.

Par ailleurs, nous avons réalisé une polyamidification de AME-6,6, après un stockage sous air pendant 50 jours, et la masse molaire finale du polyamide obtenu est sensiblement égale à celle obtenue avec un précurseur fraîchement préparé. La stabilité des précurseurs AME-x,y obtenus (pour différents diesters et diamines) constitue de toute évidence un avantage considérable d'un point de vue pratique car elle permet, d'une part, de séparer la synthèse de ceux-ci de la phase de polyamidification proprement dite. D'autre part, elle rend l'obtention de copolyamides particulièrement simple, puisque celle-ci se réduit alors à un simple mélange de poudres dans les proportions souhaitées, sans aucun soucis de la stœchiométrie amine/ester puisqu'elle est intrinsèquement contenue dans chaque précurseur.

Nous avons résumé dans le tableau II quelques résultats obtenus avec différents catalyseurs utilisés lors de la monoamidification. Il apparaît clairement que le catalyseur n'est pas totalement éliminé après le lavage. Il est en effet évident que le méthanolate de sodium, ou plutôt la soude qui en résulte après lavage à l'eau, a un effet désastreux sur la viscosité finale du polyamide et, par conséquent, sur la masse molaire correspondante. Les masses molaires les plus élevées sont obtenues à partir des précurseurs dont la synthèse a été conduite en présence de phénol.

Tableau II - Synthèses de polyamide-6,6 à partir du précurseur AME-6,6 - Influence des conditions opératoires sur quelques propriétés finales.

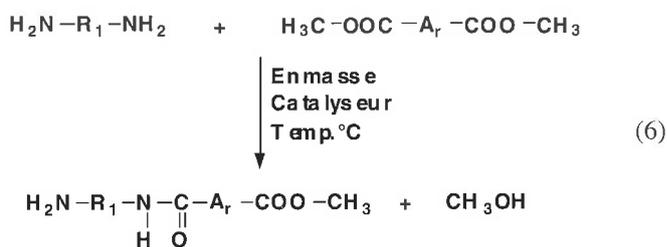
Exp.	Catalyseur de AME-6,6 <sup>a)</sup>	$\eta_{inh}$ <sup>b)</sup>	( $\bar{M}_n$ ) <sup>c)</sup>	Temps de réaction (heure)	Procédé <sup>d)</sup>
PA(1)	NaOCH <sub>3</sub>	0,33	2 500	8	A
PA(2)	résorcinol	1,18	13 600	8	A
PA(3)	résorcinol	1,44	17 800	3	B
PA(4)	phénol	1,55	19 600	3	B

- a) AME-6,6 ont été synthétisés en présence de 5 % de catalyseur.
- b) dl.g<sup>-1</sup>, dans le m-crésol, 30 °C
- c) calculées à partir de  $\eta_{inh}$
- d) Procédé A : Reflux de méthanol et vide - Procédé B : vide direct.

### Généralisation du concept réactionnel

Nous avons vu précédemment comment obtenir le précurseur AME-6,6 et quelles étaient les conditions les plus favorables pour obtenir du polyamide-6,6 de masse molaire élevée.

Nous avons tenté de généraliser ce principe réactionnel afin d'obtenir une famille de précurseurs différents selon le nombre de motifs -CH<sub>2</sub>- (valeurs de x et y ; AME-x,y). Deux exemples sont décrits concernant des précurseurs semi-aromatiques obtenus à partir de diesters aromatiques (AME-6,T et AME-6,I).



Les différents précurseurs, ainsi que les caractéristiques opératoires permettant de les obtenir, sont décrits dans le *tableau III*. Les précurseurs AME-x,y aliphatiques sont donc obtenus préférentiellement dans un domaine de température entre 50 et 70 °C en présence de 5 % (en masse) de phénol, selon les conditions opératoires précédemment décrites pour AME-6,6.

**Tableau III** - Différents précurseurs AME-x,y aliphatiques et semi-aromatiques.

Exp.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	AME-x,y	Temp. Réac. (°C)	Catalyseur (%)
1	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	12,6	70	phénol (5)
2	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	6,8	50	phénol (5)
3	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>	6,10	50	phénol (5)
4	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>		6,T	160	b)
5	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>		6,I	90	b)

a) Esters diméthyliques

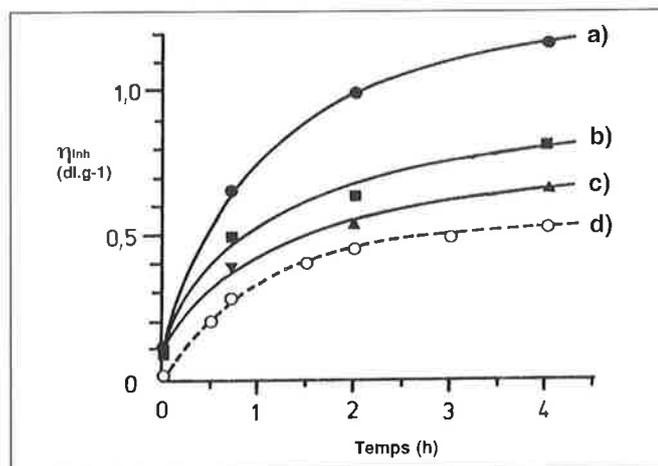
b) sans catalyseur ajouté

Nous avons pu obtenir deux précurseurs semi-aromatiques AME-6,T et AME-6,I dans des conditions opératoires sensiblement différentes compte tenu des points de fusion supérieurs des diesters aromatiques. En effet, nous avons montré qu'il était possible d'effectuer la monoamidification respectivement à 160 et 90 °C et, à ces températures, il n'est plus nécessaire d'ajouter de catalyseur pour voir le monoamide précipiter dans le milieu réactionnel.

Les précurseurs ainsi obtenus, après lavage à l'eau, ont été réduits en poudre, puis caractérisés selon l'ensemble des techniques analytiques décrites précédemment dans le cas de AME-6,6.

## Polyamidification des différents AME-x,y

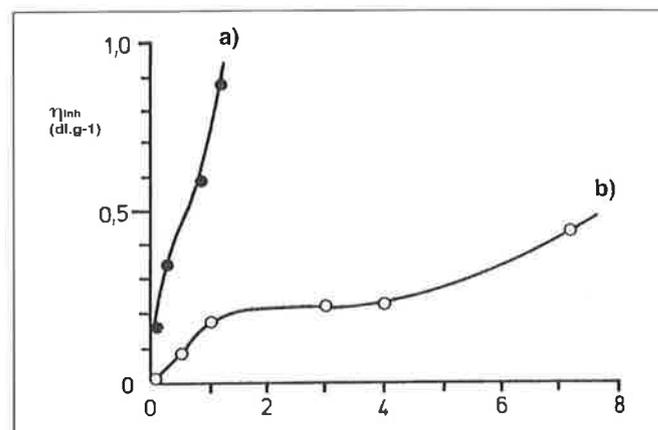
Dans le cas des précurseurs aliphatiques (autres que AME-6,6), nous avons reporté sur la *figure 6* l'évolution de



**Figure 6** - Variation de la viscosité inhérente ( $\eta_{inh}$  : dl.g<sup>-1</sup> ; m-crésol ; 30 °C) en fonction du temps de polyamidification de AME-6,8 (c), de AME-6,10 (b) et de AME-12,6 (a) et de la synthèse de PA-12,6 par voie diamine-diester (d).

la viscosité inhérente en fonction du temps de polyamidification. Un des intérêts à utiliser de tels précurseurs peut se juger lorsque l'on compare les courbes **a** et **d** qui correspondent, en fait, à des synthèses du même type de polyamide (polyamide-12,6), respectivement par chauffage du précurseur AME-12,6 (courbe **a**) et par la réaction classique diamine-diester (en présence de 5% de phénol) (courbe **d**).

Dans le cas des précurseurs semi-aromatiques, l'intérêt n'est pas moins évident lorsque l'on observe l'évolution comparée de la viscosité inhérente du milieu réactionnel par exemple dans le cas de la synthèse du nylon-6,T soit à partir du précurseur AME-6,T (sous vide, en masse, à 320 °C), soit selon une réaction diamine-diester classique (*figure 7*).



**Figure 7** - Variation de la viscosité inhérente ( $\eta_{inh}$  : dl.g<sup>-1</sup> ; m-crésol ; 30 °C) en fonction du temps de polyamidification de AME-6,T (a) [conditions opératoires : sous vide, en masse à 320 °C], par réaction diamine-diester en présence de 5 % de phénol (b).

## Conclusion

Une nouvelle famille de monoamides difonctionnels AME-x,y (monoamide  $\alpha$ -amino  $\omega$ -ester) a été obtenue et ces molécules sont de nouveaux précurseurs pour la synthèse de polyamides de type [AABB]<sub>n</sub>. Nous avons montré que ces précurseurs AME-x,y peuvent être obtenus selon un principe simple, facilement modulable en fonction de la nature des réactifs (diamine et diester). Nous avons donc ainsi préparé et caractérisé des précurseurs aliphatiques et semi-aromatiques. La méthodologie, que nous avons utilisée dans ce cas, tant par son caractère général, que par les ouvertures qu'elle permet dans le domaine de la synthèse des polyamides et des copolyamides, nous incite à parler de concept de synthèse. Les niveaux d'intérêt en sont multiples. Les précurseurs AME-x,y assurent la stœchiométrie de la polyamidification conduisant à des polyamides de type [AABB]<sub>n</sub> en réduisant leur préparation au principe de la synthèse des polyamides de type [AB]<sub>n</sub>. Les masses molaires finales, que nous avons obtenues dans le cas de la synthèse du nylon-6,6, par exemple, sont du même ordre de grandeur que celles de polyamides industriels obtenus selon le procédé classique acide-amine, qui repose sur une maîtrise de nombreux paramètres réactionnels (température, pression, concentration en eau...), afin de maintenir la stœchiométrie du système et pour lequel le cycle de préparation d'un nylon-6,6 est de plusieurs heures. A titre de comparaison, partant de

AME-6,6 (qui n'est pas plus difficile à obtenir que le « sel-N »), nous avons obtenu et caractérisé du polyamide-6,6 ayant une masse molaire de 20 000 dans un réacteur (rudimentaire par rapport à un réacteur industriel) en environ deux heures. Une économie de plusieurs heures de réaction à environ 270 °C ne peut être que bénéfique sur le plan du contrôle des réactions secondaires. De toute évidence, une optimisation du système mettant en œuvre le précurseur AME-6,6 doit permettre d'obtenir du nylon-6,6 de masse molaire beaucoup plus élevée. L'application de ce nouveau principe de synthèse permet de préparer une large famille de précurseurs (aliphatiques ou semi-aromatiques) et de les utiliser par simple chauffage sous vide pour préparer des polyamides, ou bien des copolyamides par simple mélange de ces précurseurs, sans le moindre souci concernant la stœchiométrie des polyamidifications. L'intérêt de cette nouvelle voie de synthèse permettra certainement, au moins, de valoriser la production des diesters et, plus certainement encore, de la promouvoir.

## Références

- [1] a) Carothers W.H., E.I. du Pont de Nemours & Co. Inc., US Pat. 2,071,250 (16 fév. 1937) ; b) idem, US Pat. 2,071,253 (16 fév. 1937) ; c) idem, US Pat. 2,130,523 (20 sept. 1938) ; d) idem, US Pat. 2,130,948 (20 sept. 1938).
- [2] a) *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol.11, p. 315 (J. Zimmerman) ; b) *idem*, p. 381 (J. Preston) ; c) *idem*, p.410 (J.H. Saunders) ; d) *idem*, p. 445 (R.J. Welgos).
- [3] Flory P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
- [4] Speck S.B., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, 74, p. 2876.
- [5] a) Zahn H., Schmidt F., *Chem. Ber.*, 1959, 92, p. 1381 ; b) Zahn H., Schmidt F., *Makromol. Chem.*, 1960, 36, p. 1.
- [6] a) Ogata N., Sanui K., Iijima K., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1973, 11, p. 1095 ; b) Ogata N., Sanui K., Tanaka H., Suzuki T., *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem. Ed.*, 1977, 15, p. 2531 ; c) Ogata N., Sanui K., Ohtake T., Nakamura H., *Polym. J.*, 1979, 11, p. 827.
- [7] a) Kirret O., Kongas A., Kogerman A., *Esti NSV Tead. Akad. Toim., Keem., Geol.*, 1974, 23 (2), p. 137 ; b) Kirret O., Kongas A., Murel A., Kogerman A., *Esti NSV Tead. Akad. Toim., Keem., Geol.*, 1974, 23 (2), p. 167.
- [8] Betts R.L., Hammett L.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, p. 1568.
- [9] a) Jencks W.P., Carriuolo J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82, p. 675 ; b) Jencks W.P., Gilchrist M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 88, p. 104 ; c) Cox M., Jencks W.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, p. 580.
- [10] Jouffret F., thèse, université P. et M. Curie, Paris, 1993.
- [11] Jouffret F., Madec P.J., Rhône-Poulenc SA, EP 0,680,465 (extension US), juillet 1995.
- [12] Jouffret F., Madec P.J., *J. Polym. Sci., Pol. Chem. Ed.*, 1996, 34, p. 2363.
- [13] Jouffret F., Madec P.J., Maréchal E., *J. Chim. Phys.*, 1996, 93, p. 1427.
- [14] Kubo K., Ando I., Shiibashi T., Yamanobe T., Komoto T., *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.*, 1991, 29, p. 57.