

Le furfural et les polymères furaniques

Alessandro Gandini et Mohamed Naceur Belgacem

Summary

Furfural and furanic polymers

This paper deals with the preparation of polymeric materials bearing furan moieties. The monomers used for these syntheses stem from furfural and hydroxymethylfurfural which, in turn, are obtained from the chemical exploitation of vegetable biomass. The classical procedures related to different types of polymerisation give access to a large variety of homo- and copolymer structures with very diverse properties. Among the most interesting materials obtained one finds high-modulus polyamides, insulating polyurethane foams, conjugated polymers for electronic and photonic applications and reversibly crosslinkable macromolecules.

Mots-clés

Furfural, hydroxyméthyl furfural, polymères furaniques, polymères conjugués.

Key-words

Furfural, hydroxyméthyl furfural, furanic polymers, conjugated polymers.

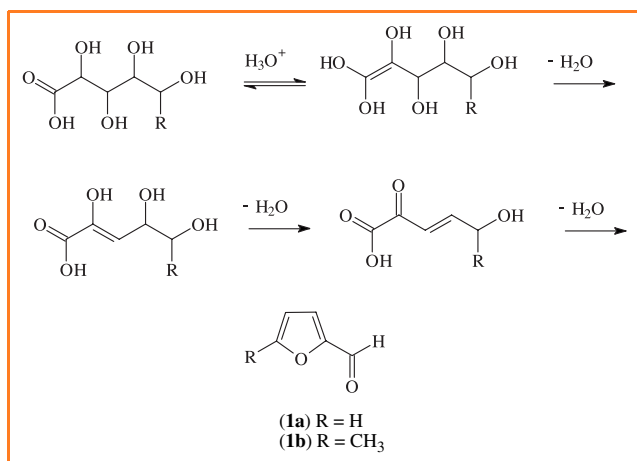


Schéma 1.

Le furfural (1) et l'hydroxyméthyl furfural (2) sont obtenus à partir de la biomasse végétale, et plus précisément de composants moléculaires et macromoléculaires contenant des pentoses et des hexoses respectivement, comme le montrent les schémas 1 et 2. Ces deux unités saccharidiques sont abondantes dans de nombreux sucres et dans les hémicelluloses présentes dans les végétaux (donc dans pratiquement tous les résidus agricoles). L'hydrolyse acide de ces sucres, suivie d'une cyclisation, conduit à la formation des deux composés de première génération de la série furanique. (1) est une commodité industrielle produite à raison d'environ 200 000 t/an dans des petites et moyennes unités à travers le monde, puisqu'une vaste gamme de sous-produits de l'activité agroalimentaire et forestière peut être utilisée comme matière première. Ceci représente un atout considérable, car pratiquement tout pays, indépendamment de sa situation géo-économique, dispose d'une ou plusieurs de ces matières premières et du potentiel technologique associé à une opération industrielle particulièrement simple. La

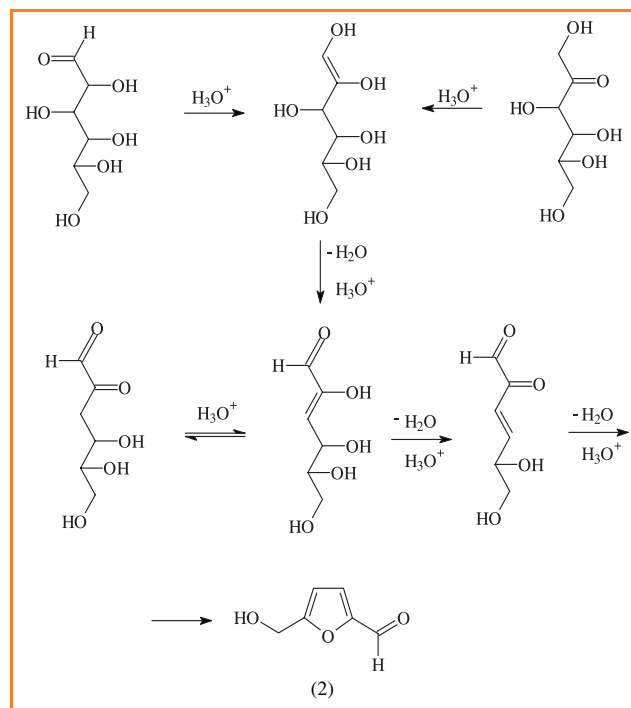


Schéma 2.

production du furfural doit donc être considérée comme globalement accessible sans difficulté, comme le montre déjà la distribution actuelle des sites de fabrication dans le monde (Cuba, États-Unis, Brésil, Tunisie, Chine, République Dominicaine, Russie...).

La vaste majorité de (1) est réduite pour obtenir l'alcool furfurylique (3), qui est une source bien établie de différentes résines furaniques caractérisées entre autres par une très bonne résistance à la température et aux agents chimiques agressifs (solvants, acides et bases). Cette conversion est accomplie par une polycondensation catalysée par les

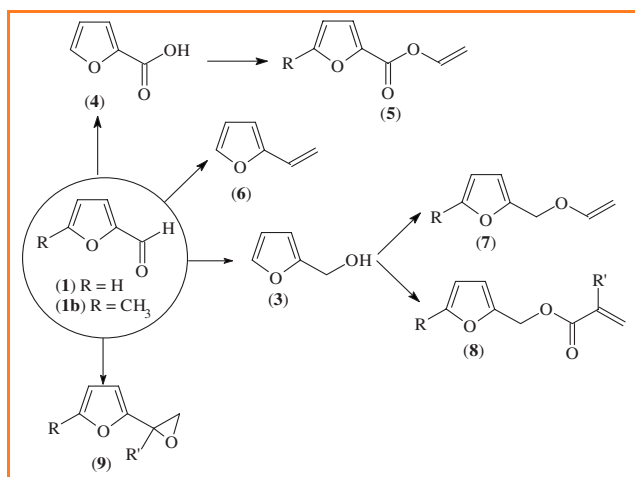


Schéma 3.

acides et/ou la chaleur. Les résines de (3) sont surtout utilisées dans l'élaboration de moules de fonderie et pour le revêtement de sols industriels et de conteneurs ou réacteurs faisant appel à des agents chimiques agressifs.

(1) est aussi le précurseur d'une large série de monomères. Le schéma 3 donne un aperçu des structures les plus intéressantes du point de vue de leur possible utilisation comme source de matériaux. Outre l'alcool furfurylique déjà mentionné, les dérivés vinyliques (5-7), acryliques et méthacryliques (8), ou époxydes (9) constituent des monomères intéressants, capables de polymériser par polyaddition. En effet, une chimie souvent simple permet de convertir la fonction aldéhyde de (1) en ces fonctions polymérisables [1]. Tous ces monomères peuvent être polymérisés par voie radicalaire, cationique, anionique ou stéréospécifique. En plus, les furoates directement dérivés de (1) (oxydation en acide furfuroïque et estérification) peuvent se condenser avec des aldéhydes ou des cétones, comme le montre le schéma réactionnel 4, pour donner lieu à des monomères difonctionnels (10) polymérisables par polycondensation.

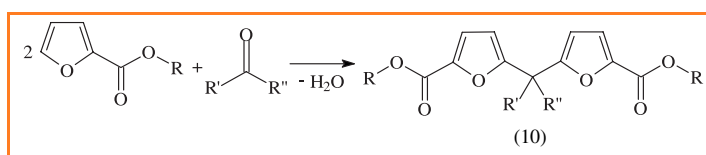


Schéma 4.

Ces fonctions esters peuvent aussi être converties en diols, dialdéhydes, diamines ou diisocyanates pour donner d'autres monomères destinés à la polycondensation.

(2) est aussi le précurseur d'un certain nombre de monomères difonctionnels polymérisables eux aussi par polycondensation. Comme le montre le schéma 5, on a ainsi accès au dialdéhyde (11), aux diacides, dichlorure ou diesters correspondants (12), au diol (13), aux hydroxyesters (14) et (15), aux diisocyanates (16) et à la diamine (17).

Un grand nombre de travaux traitant de la synthèse, de la polymérisation et de la copolymérisation de ces monomères est disponible dans la littérature [1]. Nous citons ici seulement les monomères qui ont donné les matériaux polymères les plus intéressants. Un article de synthèse récent décrit en détail toutes les synthèses des monomères,

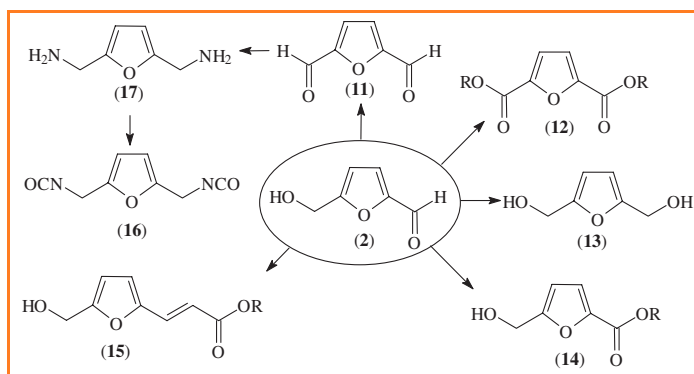


Schéma 5.

leur mode de polymérisation et les propriétés des polymères obtenus [1].

Polymères issus de polycondensations

Dans la littérature, on fait état de la synthèse et de la caractérisation de plusieurs polyamides, polyuréthanes, polyester et polyéthers contenant des noyaux furaniques dans leurs chaînes macromoléculaires. En effet, on rencontre trois familles de polycondensats furano-aliphatiques, furano-aromatiques et totalement furaniques, respectivement [1, 3]. Le polyamide furanique (18) ayant les meilleures performances est un matériau très voisin du Kevlar par sa structure, ses masses moléculaires élevées et ses propriétés de haute technicité. Des solutions de ce polyamide ont été analysées par viscosimétrie, microscopie et DSC et ont montré des propriétés cristaux liquides lyotropes qui facilitent le filage et assurent le bon alignement des macromolécules pendant cette opération. Les fibres de ce polymère aromatique/hétérocycle possèdent une résistance mécanique remarquable, même à haute température.

Les travaux les plus complets sur la synthèse et la caractérisation des polymères furaniques issus de la polycondensation concernent les structures polyuréthanes [1, 4-5]. En effet, avant de s'attaquer à la synthèse macromoléculaire, une étude faisant appel à un nombre important de composés modèles a été réalisée concernant la synthèse, la caractérisation et les cinétiques de condensation relatives à un grand nombre de mono- et diuréthanes modèles. Ensuite, plusieurs polyuréthanes partiellement ou totalement furaniques [4-5] ont été élaborés et caractérisés en termes de structures, propriétés et performances des matériaux correspondants. Cette étude systématique a montré que tous ces polyuréthanes possédaient des masses moléculaires élevées (~20 000) et une structure régulière, conférant à certains d'entre eux une facilité de cristallisation, avec des températures de fusion allant de 160 à 210 °C, selon les monomères utilisés. Les températures de transition vitreuse des structures amorphes correspondantes se situaient dans l'intervalle - 55 à 100 °C. D'une façon générale, les polyuréthanes ainsi synthétisés montraient des propriétés intermédiaires entre celles de leurs homologues aliphatiques et aromatiques. Le polyuréthane (19) a donné les meilleures performances thermiques. En effet, l'analyse thermogravimétrique de ce polymère a montré qu'il gardait 76 % de son poids à 300 °C, 66 % à 400 °C et 44 % à 700 °C. Puisque le résidu était de nature graphitique, ce polymère présente un intérêt certain dans des applications ignifuges.

Les polyesters contenant des motifs furaniques ont aussi fait l'objet de nombreuses études [1]. Dans une première série effectuée il y a une trentaine d'années [1], les masses moléculaires des polymères obtenus étaient modestes et les propriétés assez décevantes. Des études plus récentes, faisant appel surtout à des monomères difuraniques (**10**) [6-7] ont été menées avec le souci d'optimiser les synthèses macromoléculaires (en utilisant aussi des réactions modèles) et ont abouti à des matériaux beaucoup plus prometteurs, grâce à des structures régulières et à des masses moléculaires élevées. Le polyester (**20**) est un exemple de structure furanique/aromatique obtenue avec cette approche.

Plusieurs polybases de Schiff à base de monomères furaniques ont été préparées et caractérisées [8-9]. La majorité de ces polymères étaient de faibles masses moléculaires, très rigides, insolubles et infusibles, ce qui limitait fortement leur intérêt. Néanmoins, et à titre d'exemple, le polymère (**21**) bien qu'ayant un faible DP (environ 10) a montré un haut degré de conjugaison qui lui conférait une absorption dans le visible ($\lambda_{\text{max}} \sim 470 \text{ nm}$) et une conductivité intrinsèque (avant dopage) de 10^{-5} S/cm . Cette conductivité atteint la valeur de 10^{-1} S/cm quand (**21**) est dopé avec de l'iode.

Pour pallier au caractère très rigide des polymères obtenus et par conséquent à l'impossibilité de leur mise en forme, plusieurs solutions ont été proposées. La plastification interne des macromolécules synthétisées s'est avérée la plus prometteuse. En effet, et à titre d'exemple, l'hydrazine (diamine rigide) a été partiellement remplacée par une diamine oligo (oxyde d'éthylène) (Jeffamine, $M_n = 600$) pour donner un polymère (**22**) plus facile à mettre en œuvre et pouvant être envisagé comme matériau pour la conduction à la fois électronique et ionique.

Finalement, les polycondensats les plus répandus, car déjà largement utilisés à un niveau industriel, sont ceux qui résultent de la polycondensation de (**3**) comme évoqué plus haut. Ce monomère *a priori* difonctionnel donne des résines noires, insolubles et infusibles quand il est soumis à une polymérisation catalysée par des acides de Brønsted ou de Lewis. Ces propriétés sont en contradiction avec ce à quoi on pouvait s'attendre si l'on considère que la fonction hydroxyle de (**3**) se condense avec l'hydrogène mobile de la position 5 de l'hétérocycle, pour donner lieu à une polycondensation linéaire et donc la structure (**23**). Une étude détaillée sur les mécanismes de polymérisation de (**3**) ainsi que sur l'origine de la couleur noire et du mécanisme de réticulation a pu expliquer ces apparentes anomalies, dont la cause principale est la mobilité des atomes d'hydrogène portés par le carbone situé entre les deux noyaux [10].

Plusieurs travaux concernant la synthèse de polymères conjugués à base de monomères furaniques ont été réalisés [1]. Le travail le plus rigoureux et complet traite de la synthèse et de la caractérisation du poly(2,5-furylène vinylène) (**24**) et d'une série d'oligomères bien définis, obtenus par l'autocondensation nucléophile du 5-méthylfurfural (**1b**). Le schéma réactionnel 6 illustre le mécanisme qui opère dans ces condensations.

Grâce à la conjugaison assurée par les motifs alcènes séparant les hétérocycles, on aboutit à des produits qui manifestent des propriétés de conduction électronique après dopage, de luminescence modulable en fonction de la taille des oligomères et de photoréactivité qui peut être appliquée à la réticulation des macromolécules portant ces chromophores [1, 11].

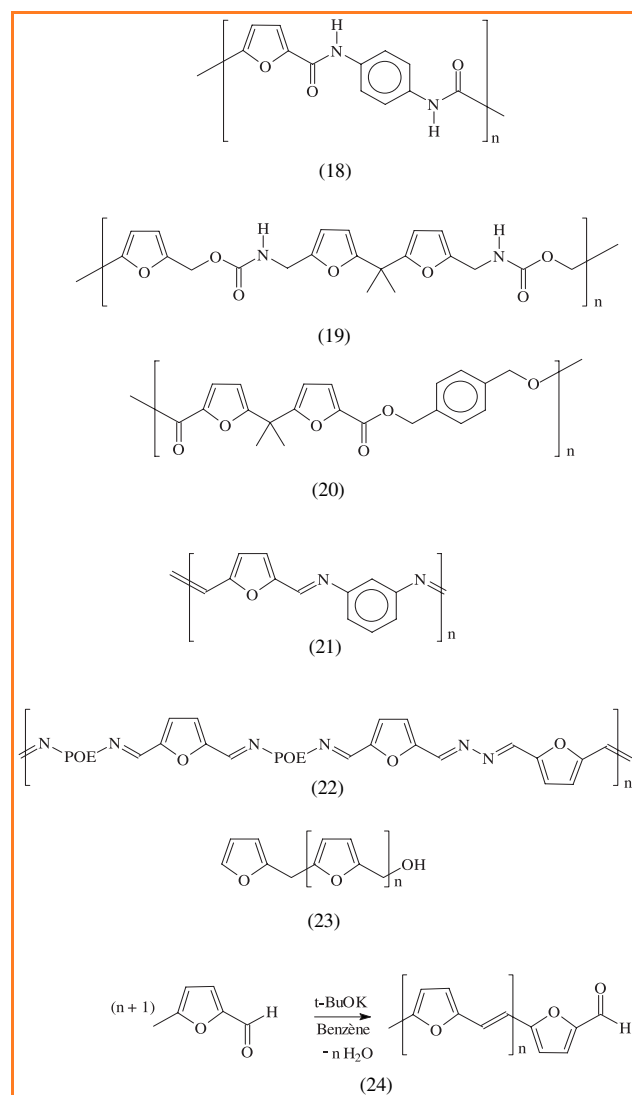


Schéma 6.

La recherche concernant la polycondensation de monomères furaniques en vue d'obtenir des matériaux intéressants est un domaine assez récent en comparaison avec ce qui existe dans le domaine des matériaux issus de la pétrochimie. Néanmoins, plusieurs travaux exhaustifs sont déjà disponibles et tous montrent, d'une part, la faisabilité de matériaux dont les monomères sont issus d'une source renouvelable alternative à celle des gisements fossiles et, d'autre part, que les polymères obtenus ont des propriétés tout à fait viables et parfois remarquables.

Polymères issus de polyadditions

Polymérisation radicalaire

Le vinylfuran (**6**) est l'homologue du styrène en série furanique et par conséquent c'est lui qui a suscité le plus la curiosité des chercheurs. Cependant, en dépit des nombreuses études sur sa polymérisation radicalaire [1] et un effort sérieux d'optimisation des conditions de synthèse par rapport au rendement et aux masses moléculaires, tous ces polymères souffrent d'une instabilité intrinsèque liée à la mobilité de l'hydrogène sur le carbone tertiaire attaché à l'hétérocycle qui se solde par une réticulation progressive induite

par l'oxygène atmosphérique. (6) peut aussi copolymériser avec différents monomères vinyliques (styrène, acrylonitrile, chlorure de vinylidène et butadiène) et les produits ainsi obtenus sont nettement plus stables.

L'acrylate et le méthacrylate de furfuryle (8) polymérisent aisément et ont montré un comportement similaire à celui de leurs homologues aliphatiques et que la présence de l'anneau furanique n'est pas préjudiciable à la croissance des macromolécules. Leur copolymérisation avec le styrène ou le méthacrylate de méthyle a indiqué que les rapports de réactivité correspondants étaient proches de l'unité. Ceci peut s'expliquer par la formation d'un radical (centre actif) (25) avec un degré de stabilisation semblable à celui d'autres monomères acryliques et méthacryliques et du styrène. On peut obtenir des polymères ayant des masses moléculaires de l'ordre de 85 000 qui sont stables sous atmosphère inerte jusqu'à environ 250 °C.

Le furoate de vinyle (5) a montré une inertie totale vis-à-vis de la propagation radicalaire car le centre actif réagit plus facilement avec le noyau furanique du monomère qu'avec sa fonction vinylique. Seules des quantités énormes (15-20 %) d'amorceur thermique (AIBN) ont induit une polymérisation de (5), mais de nombreux produits secondaires accompagnaient les polymères attendus qui avaient par ailleurs des DP's très faibles (< 10).

En conclusion, la forte affinité de l'hétérocycle furanique vis-à-vis des radicaux libres fait que ce type de polymérisation s'adapte uniquement aux structures furanacryliques.

Polymérisation cationique

(6) et ses homologues méthylés en α ou en position C5 de l'anneau sont hautement nucléophiles et par conséquent leur polymérisation par voie cationique a été particulièrement intéressante à explorer [1]. L'acide trifluoroacétique s'est avéré être l'amorceur le plus adéquat pour les activer. Il est également à noter que la polymérisation de (6) par voie cationique donne lieu à des structures ramifiées et conjuguées à cause de la facilité de substitution électrophile en C5 et de la labilité de l'hydrogène en position α (qui est extrait sous la forme H⁺), respectivement. Pour éviter ces réactions secondaires, on introduit donc des substituants (par exemple méthyle) dans ces positions pour aboutir à un polymère linéaire et/ou saturé.

Le furoate de vinyle polymérise par voie cationique en présence d'acides de Lewis, mais la structure du polymère (26) obtenu est inattendue [1], car la propagation s'effectue par alkylation, selon le schéma 7.

Le furfuryl vinyl éther (7) est aussi un monomère hautement nucléophile qui souffre des mêmes irrégularités que (6), et ici aussi l'homologue méthylé en C5 donne des polymères et des copolymères tout à fait réguliers [1].

Le furfural et le 5-méthylfurfural ne peuvent pas homopolymériser à cause de leur température plafond trop basse, mais ils peuvent copolymériser avec les alcènes (en particulier avec l' α -méthylstyrène) pour donner des copolymères comme (27) ayant une structure fortement alternée.

Polymérisation anionique

Le furyl oxirane (9) est probablement le monomère furanique qui polymérise le mieux par voie anionique. Le triisopropoxyde d'aluminium s'est avéré le catalyseur le plus efficace pour la polymérisation en masse de (9) qui donne une structure macromoléculaire très régulière. En solution

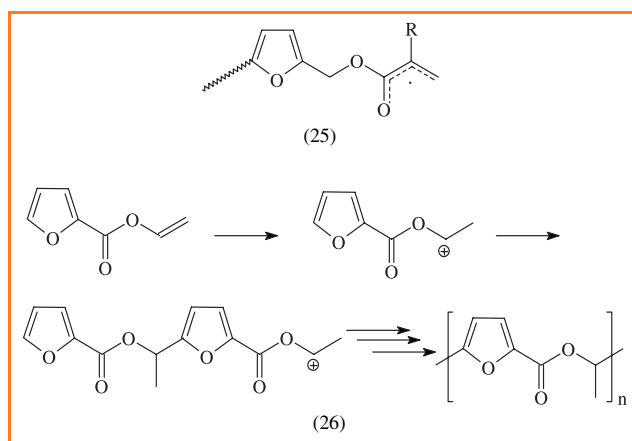


Schéma 7.

dans le DMSO, le t-butoxyde de potassium a également donné des résultats intéressants. Le cycle oxirane de (9) a également montré une extrême facilité d'ouverture et de polymérisation car n'importe quelle structure nucléophile ayant un hydrogène mobile (eau, alcool, amine...) induit sa polyaddition, même en absence de catalyseur et à température ambiante. On peut ainsi greffer des polymères portant des fonctions OH (alcool polyvinylique, cellulose...) par simple addition de (9), bien que le greffage soit accompagné de réactions de transfert qui produisent de l'homopolymère.

Les quelques essais de polymérisation stéréospécifique de (6) et de ses homologues n'ont pas abouti à des résultats très concluants, surtout en termes de préparation de polymères cristallins [1].

Malgré la richesse des travaux sur les différents modes d'amorçage de la polyaddition de monomères furaniques, le nombre de matériaux qui présentent un intérêt potentiel d'application reste modeste, surtout par rapport au plus grand succès dans ce contexte des polycondensations. Le furyl oxirane est sans doute le monomère le plus intéressant qui mérite donc une poursuite des recherches.

La réaction de Diels-Alder appliquée aux monomères furaniques

Comparé avec le pyrrole et le thiophène, le noyau furanique est l'hétérocycle insaturé à cinq atomes ayant le caractère diénique le plus prononcé, ce qui le rend très adapté à son utilisation dans les réactions de Diels-Alder. Ainsi, la cycloaddition de nombreux dérivés furaniques avec plusieurs diénophiles a été largement étudiée. L'utilisation de cette voie réactionnelle a donc été envisagée soit pour obtenir des polycondensats, soit pour modifier des polymères portant des noyaux furaniques dans leur structure [1].

Concernant la première approche, plusieurs tentatives ont été menées pour induire la polymérisation du type A-A + B-B entre un dérivé bis-furanique (comme (28)) et un bis-diénoophile (comme (29)).

Une seule étude fait part de l'utilisation d'un monomère de type AB (30) portant à la fois la fonction diène (furanique) et le groupement diénoophile.

Ces réactions procèdent suivant les mécanismes attendus, mais ne donnent pas de masses moléculaires élevées, car l'équilibre entre cycloaddition et retour aux structures réactives n'est pas suffisamment déplacé vers les produits.

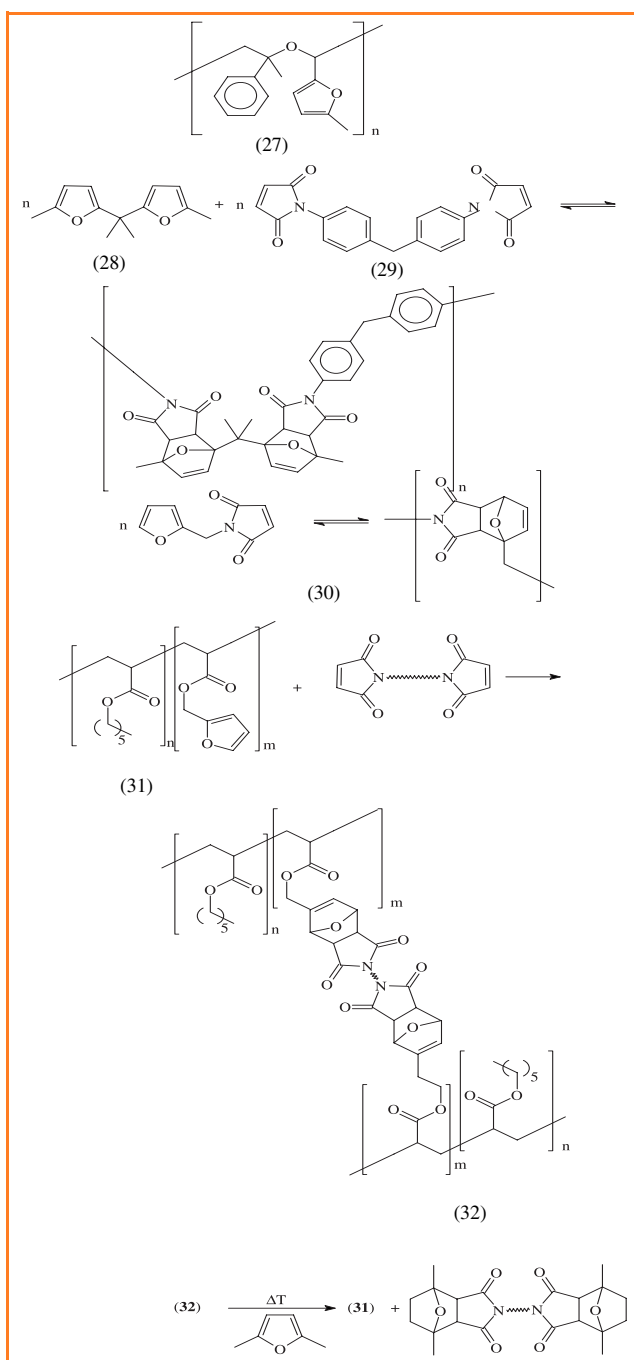


Schéma 8.

Cette compétition entre réactions de Diels-Alder et de rétro-Diels-Alder a été d'ailleurs exploitée dans la deuxième approche mettant en jeu la modification de polymères. Ici l'idée était de réticuler (Diels-Alder) un polymère contenant des noyaux furaniques en utilisant un bis-diénoophile, puis d'induire sa dé-réticulation par rétro-Diels-Alder en présence d'un piège [1]. Parmi les systèmes étudiés, on peut citer la synthèse de différents copolymères contenant 5 à 10 % de comonomère furanique et leur réticulation avec le même type de bis-diénoophile ainsi que la réticulation de polyuréthanes furaniques [1, 11]. La dé-réticulation est effectuée en mettant le gel en suspension dans un milieu à haut point d'ébullition en présence d'un excès d'un dérivé monofuranique comme le 2,5-diméthylfurane et en chauffant jusqu'à la dissolution complète du polymère. En effet, le bis-diénoophile libéré sera piégé par le 2,5-diméthylfurane lors du

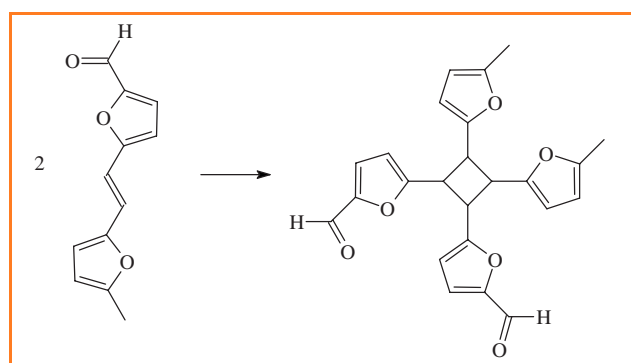


Schéma 9.

refroidissement et le polymère furanique régénéré lors de la réaction de rétro-Diels-Alder pourra être récupéré dans sa forme initiale. Le schéma 8 donne un exemple de cette approche globale [12]. L'approche complémentaire faisant intervenir un polymère portant des fonctions diéniques et un agent de réticulation de type bis-furane a aussi été étudiée [12]. Cette démarche vise des applications comme la possibilité de recycler les pneus usagés par un simple traitement thermique. A cet effet, des polymères et des agents de réticulation possédant des températures de transition vitreuse très basses ont été élaborés et testés avec succès [12].

Polymères photoactifs

Parmi les oligomères (24), le dimère ($n = 1$) a fait l'objet d'une étude photochimique détaillée qui a montré que si on limite l'énergie d'excitation à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm, la seule réaction opérant dans les systèmes à forte concentration du substrat est sa cyclodimérisation moléculaire, comme le montre le schéma 9. Grâce à la fonction aldéhyde portée par (24), il a été aisé de greffer différentes proportions du dimère sur l'alcool polyvinylique par une réaction d'acétalisation. On a ainsi préparé des macromolécules photosensibles qui peuvent être réticulées par irradiation dans l'ultraviolet proche selon le schéma 10. Ces matériaux ont été utilisés avec succès comme « résines négatives » pour plaques lithographiques [13].

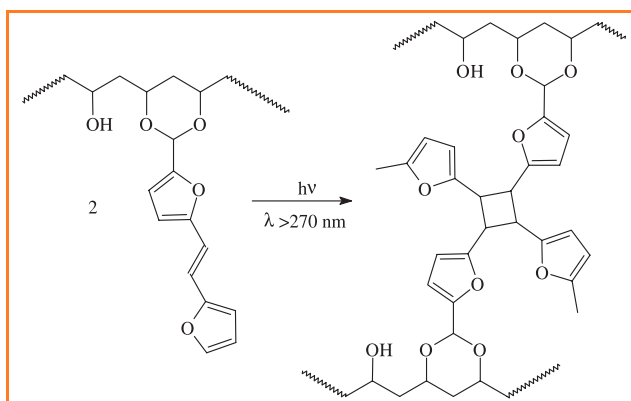


Schéma 10.

Conclusion

Le but de cet article très succinct était surtout de montrer l'étendue des possibilités d'utilisation de monomères issus

de sources renouvelables. Bien entendu, ces travaux n'aspirent pas à trouver une alternative générale à la très riche chimie macromoléculaire basée sur les monomères dérivés du pétrole et du charbon, mais à chercher plutôt des domaines qui privilégieraient l'utilisation de la réactivité et des caractéristiques spécifiques aux structures furaniques pour aboutir à des matériaux avec des propriétés originales et des applications à haute technicité.

Références

- [1] Gandini A., Belgacem M.N., *Progress Polym. Sci.*, **1997**, *22*, p. 1203.
 [2] Belgacem M.N., Gandini A., *Handbook of Adhesion and Adhesives*, A. Pizzi et M. Mittal, Marcel Dekker, New York, **2002**.
 [3] Gharbi S., Afli A., El Gharbi R., Gandini A., *Polym. Intern.*, **2001**, *50*, p. 509.
 [4] Boufi S., Belgacem M.N., Quillerou J., Gandini A., *Macromolecules*, **1993**, *26*, p. 6706.
 [5] Boufi S., Gandini A., Belgacem M.N., *Polymer*, **1995**, *36*, p. 1689.
 [6] Khrouf A., Boufi S., El Gharbi R., Gandini A., *Polym Intern.*, **1999**, *48*, p. 649.
 [7] Gharbi S., Andreolety J.-P., Gandini A., *Eur. Polym. J.*, **2000**, *36*, p. 463.
 [8] Méalares C., Gandini A., *Polym. Intern.*, **1996**, *40*, p. 33.
 [9] Hui Z., Gandini A., *Eur. Polym. J.*, **1992**, *28*, p. 1461.
 [10] Choura M., Belgacem M.N., Gandini A., *Macromolecules*, **1996**, *29*, p. 3839.
 [11] Coutterez C., Goussé C., Gheneim R., Waig Fang S., Gandini A., *ACS symposium Series # 784*, Bozell J.J., American Chemical Society, Washington DC, **2001**, p. 98.
 [12] Gheneim R., Perez-Berumen C., Gandini A., *Macromolecules*, **2002**, *35*, p. 7246.
 [13] Waig Fang S., Timpe H.J., Gandini A., *Polymer*, **2002**, *43*, p. 3505.



A. Gandini

Alessandro Gandini et Mohamed Naceur Belgacem sont professeurs à l'Institut National Polytechnique de Grenoble*.



M.N. Belgacem

* Laboratoire de génie des procédés papetiers, École Française de Papeterie et des

Industries Graphiques, BP 65, 38402 Saint Martin d'Hères.
 Tél. : 04 76 82 69 00. Fax : 04 76 82 69 33.
 E-mails : Alessandro.Gandini@efpg.inpg.fr ;
 Naceur.Belgacem@efpg.inpg.fr

