

# Polyamides à haute performance transformables

L'objectif de ce livre est de mettre en évidence l'utilisation du cyclopentanone comme matière première pour concevoir et produire plusieurs monomères difonctionnels tels que les diamines aromatiques, des diacides utilisés pour synthétiser des polyamides aromatiques à haute performance. Les considérations importantes dans la conception des monomères sont : i) la méta-liaison introduit des "coudes" dans la chaîne principale qui diminuent la rigidité du squelette du polyamide et inhibent le tassement, réduisant ainsi les interactions entre les chaînes et conduisant à une meilleure solubilité, ii) la présence du cycle cardo cyclopentane dans le squelette du polyamide réduit les fortes interactions moléculaires des polyamides aromatiques à chaîne rigide, produisant un effet efficace de séparation des chaînes et contribuant à améliorer la capacité de traitement, iii) la présence d'un groupe méthyle flexible sur le cycle aromatique offre une asymétrie au squelette du polyamide, ce qui conduit à un isomérisme constitutionnel, qui pourrait conférer des propriétés intéressantes aux polyamides. Le second objectif de ce livre est de présenter les effets étudiés de l'incorporation d'un anneau cyclopentane pendant ou cardo sur les propriétés des polyamides, telles que la solubilité, la viscosité inhérente, la cristallinité, la température de transition vitreuse et la stabilité thermique.

Dr Anil Ghanwat travaille actuellement comme professeur associé à l'école des sciences chimiques, Punyashlok Ahilyadevi Holkar, Université de Solapur, Solapur, Maharashtra, Inde.

Dr Sanjay Ankushrao a travaillé comme professeur assistant au département de chimie du Vivekanand College, Kolhapur (autonome), Maharashtra, Inde.



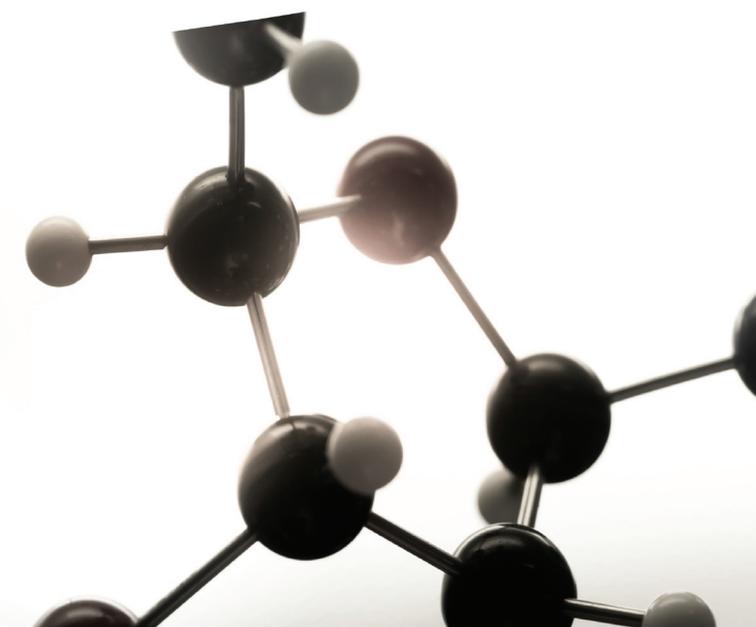
  
EDITIONS NOTRE **SAVOIR**

Polyamides à haute performance transformables

Ankushrao, Ghanwat



EDITIONS NOTRE **SAVOIR**



## Polyamides à haute performance transformables

*Synthèse, caractérisation et propriétés des polyamides à haute performance transformables contenant la fraction cardo*

Sanjay Ankushrao  
Anil Ghanwat

**Sanjay Ankushrao  
Anil Ghanwat**

**Polyamides à haute performance transformables**

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

**Sanjay Ankushrao  
Anil Ghanwat**

# **Polyamides à haute performance transformables**

**Synthèse, caractérisation et propriétés des  
polyamides à haute performance transformables  
contenant la fraction cardo**

FOR AUTHOR USE ONLY

**ScienciaScripts**

## **Imprint**

Any brand names and product names mentioned in this book are subject to trademark, brand or patent protection and are trademarks or registered trademarks of their respective holders. The use of brand names, product names, common names, trade names, product descriptions etc. even without a particular marking in this work is in no way to be construed to mean that such names may be regarded as unrestricted in respect of trademark and brand protection legislation and could thus be used by anyone.

Cover image: [www.ingimage.com](http://www.ingimage.com)

This book is a translation from the original published under ISBN 978-620-2-56517-2.

Publisher:

Sciencia Scripts

is a trademark of

International Book Market Service Ltd., member of OmniScriptum Publishing Group

17 Meldrum Street, Beau Bassin 71504, Mauritius

Printed at: see last page

**ISBN: 978-620-2-50887-2**

Copyright © Sanjay Ankushrao, Anil Ghanwat

Copyright © 2020 International Book Market Service Ltd., member of OmniScriptum Publishing Group

FOR AUTHOR USE ONLY

## *Préface*

Ce livre s'adresse principalement aux diplômés, aux étudiants de premier cycle et aux chercheurs dans le domaine de la chimie des polymères au début de leur carrière de recherche. L'objectif principal est de leur faire connaître certaines des voies de synthèse utilisées dans la synthèse des polyamides aromatiques de haute performance. Les polyamides à haute performance constituent l'un des domaines de spécialité de la science des polymères. Ces polyamides aromatiques sont utilisés comme fibres et revêtements à haute résistance et résistants aux flammes, avec des applications dans l'industrie aérospatiale et de l'armement, les gilets pare-balles, les vêtements de protection, les tissus de sport, l'isolation électrique, les substituts de l'amiante et les filtres industriels, etc.

Il est évident que tout le domaine de la synthèse des polyamides à haute performance ne pourrait pas être couvert dans un livre de cette taille. Une grande partie du livre traite des bases de la chimie des polymères à haute performance, des réactions et des voies qui conduisent à la formation de divers monomères tels que les diamines, les diacides. L'accent a également été mis sur la synthèse de divers polyamides en utilisant des monomères nouvellement conçus et synthétisés. Les caractéristiques et l'étude des propriétés de tous les polyamides et leur relation structure-propriété ont été expliquées, ce qui aide les nouveaux chercheurs à apprendre la conception et la synthèse de monomères et de polyamides à partir de ceux-ci en fonction des besoins et des applications.

Nous voulons profiter de cette occasion pour remercier notre famille et nos amis pour leur soutien constant tout au long de la réalisation de ce livre. Nous remercions tout particulièrement l'ensemble du personnel de direction et notre collègue de la School of Chemical Sciences, Punyashlok Ahilyadevi Holkar Solapur University, Solapur and Vivekanand College (Autonomous), Kolhapur, Maharashtra, Inde.

FOR AUTHOR USE ONLY

## Chapitre 1 : Introduction

---

### 1.1 Introduction aux polymères

La découverte de nouveaux matériaux par l'homme s'est développée avec le temps et on peut dire qu'elle est éternelle. Les matériaux qui sont devenus familiers et acceptés depuis l'apparition de l'homme sur la planète mère, la terre, sont les suivants : morceaux de roches, sable, terre, pierres et divers objets en céramique ; peaux et os d'animaux ; cornes, clous ; feuilles, bois et fibres végétales, couvrant l'herbe et le coton, le coco, la paille, le chanvre, le jute, la laine, les cheveux et de nombreuses autres fibres d'origine végétale et animale ; fibres de soie d'origine insecte ; gommés et résines naturelles adhésives/filmogènes (par ex.gélose, colophane, algues, gomme-laque, etc.) ; les combustibles fossiles, à savoir lignite, charbon, gaz naturel et pétrole ; quartz, verre, métaux et alliages extraits de minéraux et de minerais. Les polymères, en tant que catégorie de matériaux pouvant être utilisés comme résines, plastiques, caoutchoucs et composites, et comme stratifiés, adhésifs et revêtements, sont arrivés presque à la fin de la série de découvertes et de développements de matériaux. Le développement de la science des matériaux à base de polymères et des polymères a réellement commencé et progressé au cours des deuxième et troisième décennies du XXe siècle.

Même si les polymères ont été introduits très tard dans la chaîne des matériaux, ils occupent aujourd'hui une place importante et cruciale dans notre carte des matériaux. En ce qui concerne les perspectives d'application, les caractéristiques de performance, la gamme de propriétés et la diversité, ils offrent une nouveauté et une polyvalence qui ne peuvent être égalées par aucun autre type de matériaux. Les polymères ont profondément et largement contribué à façonner la civilisation et la culture humaines d'aujourd'hui. Même si les scientifiques, en particulier les chimistes, parlaient autrefois des polymères du début du XXe siècle, il subsistait une grande confusion quant à la compréhension de base des structures des molécules de polymères. Les chimistes travaillant avec les polymères avaient

l'habitude de constater que la plupart de ces matériaux étaient très visqueux et collants à l'état fondu ou en solution. On pouvait facilement les transformer en filaments fins ou étaler la masse fondue ou la solution en films minces. En solution, ils étaient plutôt reconnus comme des colloïdes ou des molécules associées. Les tentatives de déterminer leur poids moléculaire à partir de solutions diluées dans des solvants appropriés par cryoscopie ont souvent produit des valeurs douteuses et incertaines, parfois très élevées. Pour les dérivés de la cellulose, on a mesuré des poids moléculaires de rayonne et de caoutchouc naturel allant de 45 000 à 50 000, voire plus. Des valeurs de poids moléculaire aussi élevées ont permis de réaliser que les molécules de polymère concernées étaient vraiment très grandes ; mais cette chose n'a pas été acceptée en raison d'une absence totale de concept structurel concernant des molécules aussi grandes ou grosses. Les chimistes ont continué à préférer le concept de grandes associations de molécules beaucoup plus petites de structures à chaîne courte ou cycliques. Un état de crise et de confusion croissante a donné un nouvel encouragement à la réflexion sur la forme, la taille, la complexité et les modèles de comportement des systèmes moléculaires appelés polymères [1, 2].

Les polymères forment une classe très importante de matériaux sans lesquels la vie semble très difficile. Le polymère est un mot grec (poly signifie beaucoup ou beaucoup et mer signifie partie), et représente une grosse molécule construite en répétant des unités structurelles de molécules identiques ou différentes associées par des liaisons chimiques covalentes. En d'autres termes, les polymères sont d'énormes molécules de poids moléculaire élevé appelées macromolécules, qui sont préparées en reliant entre elles un grand nombre de petites molécules, appelées monomères. La réaction par laquelle les monomères s'associent et forment un polymère est connue sous le nom de polymérisation. Les polymères sont des substances dans lesquelles les molécules ont des masses molaires plus élevées avec une variété de propriétés physiques et chimiques.

### 1.1.1 Classification des polymères

- **Basé sur la source du polymère**

- a) **Polymères naturels** : Il s'agit de polymères naturels provenant des plantes et des animaux, par exemple les protéines, la cellulose, l'amidon, les résines et le caoutchouc.
- b) **Polymères semi-synthétiques** : Ces polymères sont dérivés de polymères naturels par certaines modifications chimiques. Par exemple, les dérivés de la cellulose comme l'acétate de cellulose, le nitrate de cellulose, etc.
- c) **Polymères synthétiques** : Les polymères synthétiques sont des polymères artificiels synthétisés dans les laboratoires ou les industries et utilisés dans la vie quotidienne. Par exemple, le polyéthylène, le chlorure de polyvinyle, le nylon, le térylène, la bakélite de téflon, les fibres synthétiques (nylon 6, 6), les caoutchoucs synthétiques (Buna-S), le polypropylène, etc.

- **Basé sur le squelette de la chaîne polymère**

- a) **Polymère organique** : Un polymère dont la chaîne principale est fondamentalement constituée d'atomes de carbone est appelé polymère organique. Les atomes attachés aux valences latérales du carbone du squelette sont généralement ceux de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, etc. La majorité des polymères synthétiques sont organiques.
- b) **Polymères inorganiques** : Un polymère dont le squelette ne contient aucun atome de carbone est appelé polymère inorganique.  
par exemple, le verre, le caoutchouc de silicone, les zéolithes, le polyphosphène, le nitrure de soufre, etc.

- **Basé sur la structure des polymères**

- a) **Polymères linéaires** : Ces polymères contiennent des chaînes longues et linéaires. Les polymères linéaires sont des substances relativement souples, souvent caoutchouteuses et souvent susceptibles de se ramollir (ou de fondre) à la chaleur et de se dissoudre dans certains solvants, par exemple le polyéthylène haute densité, le PVC linéaire, le polystyrène, etc.

- b) **Polymères ramifiés** : Ces polymères comprennent des chaînes linéaires comportant certaines ramifications, par exemple le polyéthylène basse densité, l'amidon, le glycogène, etc.
- c) **Polymères réticulés** : Ils sont généralement formés de monomères bi et trifonctionnels et comportent de fortes liaisons covalentes entre de nombreuses chaînes polymères linéaires. Polymères réticulés infusibles et insolubles. Par exemple, le caoutchouc vulcanisé, les résines urée-formaldéhyde, le phénol-formaldéhyde, la mélamine formaldéhyde, la résine époxy, etc.

• **Basé sur la composition des polymères**

- a) **Homopolymère** : Polymère résultant de la polymérisation d'un seul type de monomère.
- b) **Copolymère** : Lorsque deux types différents de monomères sont liés dans la même chaîne de polymère, le polymère est appelé un copolymère. Un copolymère est un polymère dérivé de deux (ou plusieurs) monomères.  
par exemple SBR, caoutchouc nitrile, styrène-acrylonitrile, styrène-isoprène-styrène (SIS) et éthylène-acétate de vinyle, etc.

Il existe quatre sous-types de copolymères

- i. **Random Copolymer** : Dans ces polymères, les deux monomères peuvent suivre un ordre quelconque.
- ii. **Copolymère alternatif** : dans ces polymères, les deux monomères sont disposés en alternance.
- iii. **Copolymère en bloc** : Un copolymère séquencé peut être synthétisé par la polymérisation contrôlée d'un monomère suivie d'une extension de chaîne avec différents monomères.
- iv. **Copolymère greffé** : Un copolymère greffé peut être préparé par un type de monomères dans sa chaîne principale et un autre type de monomères dans ses chaînes latérales.

v.

- **Basé sur le mode de polymérisation**

a) **Polymères d'addition** : Les polymères d'addition sont conçus par l'addition répétée de molécules monomères possédant des liaisons doubles ou triples. Par exemple, le polyéthylène de l'éthane, le polypropylène du propène, le Buna-S, le Buna-N, etc.

b) **Polymères de condensation** : Les polymères de condensation sont conçus par une réaction de condensation répétée entre deux unités monomériques bifonctionnelles ou trifonctionnelles différentes par l'élimination de petites molécules telles que l'eau, l'alcool, le chlorure d'hydrogène, etc. par exemple les polyamides, les polyimides, les polyazométhines, les polyesters, les polycarbonates, etc.

- **Basé sur les forces moléculaires ou l'utilisation finale du polymère**

Les propriétés mécaniques des polymères sont régies par les forces intermoléculaires (forces de van der Waals et liaisons hydrogène) présentes dans le polymère, ces forces lient également les chaînes du polymère. Dans cette catégorie, les polymères sont classés dans les groupes suivants sur la base de la quantité de forces intermoléculaires présentes en eux, ils sont comme suit

a) **Les élastomères** : Il s'agit de solides semblables au caoutchouc et possédant des propriétés élastiques. Dans ces polymères élastomères, les chaînes de polymères ont une structure enroulée aléatoire, elles sont maintenues ensemble par les forces intermoléculaires les plus faibles, ce sont donc des polymères hautement amorphes. Ces faibles forces de liaison permettent au polymère d'être étiré. Quelques "liaisons transversales" sont introduites entre les chaînes, ce qui aide le polymère à se rétracter à sa position initiale après que la force soit relâchée, comme dans le caoutchouc vulcanisé, par exemple le polyisoprène, le SBR, le néoprène, etc.

b) **Fibres** : Les fibres sont des polymères semblables à des fils qui possèdent une grande résistance à la traction et un module élevé. Ces caractéristiques sont dues à de fortes forces intermoléculaires comme la liaison hydrogène qui

entraîne un tassement serré de la chaîne conférant une structure cristalline au polymère, par exemple le nylon 6, 6, le térylène, le nylon 6, la soie, etc.

- c) **Résines liquides** : Les polymères utilisés comme adhésifs, mastics d'étanchéité, etc. sous forme liquide sont décrits comme des résines liquides. Par exemple, les adhésifs époxy, les mastics polysulfurés, l'acétate de polyvinyle, etc.
- d) **Plastique** : Un polymère est façonné en articles utilitaires durs et résistants par l'application de chaleur et de pression ; il est utilisé comme "plastique". Les forces intermoléculaires entre les chaînes polymères du plastique sont intermédiaires entre les élastomères et les fibres, de sorte qu'elles sont partiellement cristallines. Par **exemple, le** polystyrène, le PVC, le polyméthacrylate de méthyle, etc.

• **Basé sur le comportement thermique des polymères :**

- a) **Thermoplastique** : De nombreux polymères se ramollissent à la chaleur et peuvent être transformés en n'importe quelle forme qu'ils peuvent conserver au refroidissement. Le processus de chauffage, de transformation et de maintien de la forme lors du refroidissement peut être répété plusieurs fois. Il s'agit de polymères linéaires ou légèrement ramifiés capables de se ramollir à la chaleur et de durcir au refroidissement. Ces polymères possèdent des forces d'attraction intermoléculaires qui se situent entre les élastomères et les fibres, par exemple le polyéthylène, le PVC, le nylon, le polystyrène, la cire d'étanchéité, etc.
- b) **Plastique therm durcissable** : ces polymères subissent un certain changement chimique en chauffant et se transforment en une masse infusible. Ces polymères sont appelés polymères "therm durcissables". Ces polymères sont des molécules réticulées ou fortement ramifiées qui, lorsqu'elles sont chauffées, subissent une réticulation importante dans des moules et redeviennent infusibles et ne peuvent pas être remodelées. Par exemple, la

bakélite, les résines urée-formaldéhyde, le phénol-formaldéhyde, la mélamine formaldéhyde, etc.

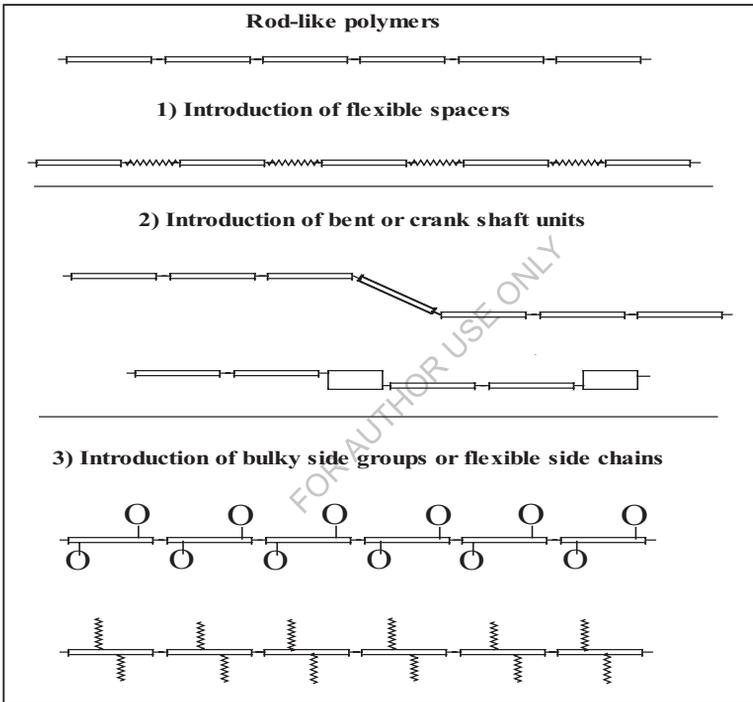
## **1.2 Polymères à haute performance**

Ce type de polymère est l'un des domaines de la science des polymères. Il est reconnu comme un domaine distinct de la chimie des polymères depuis plus de 60 ans. Comme de nombreuses facultés scientifiques, il a reçu l'essentiel de son impulsion du programme spatial en raison du besoin de systèmes ablatifs, d'adhésifs à haute température, de revêtements, de fibres résistant à la chaleur et à la flamme.

Les polymères à haute performance comprennent tous les matériaux polymères qui peuvent résister à des milliers d'heures à 230°C, des centaines d'heures à 300°C, des minutes à 540°C ou des secondes jusqu'à 760°C et possèdent des propriétés mécaniques, optiques, électriques, superficielles et rhéologiques exceptionnelles [6]. Des polymères de haute performance tels que les poly(ester-amides), les poly(éther-amides), les poly(ester-imides), les poly(éther-azométhines) et les polyesters présentant une plus grande stabilité thermique et de meilleures propriétés mécaniques ont été identifiés pour diverses applications, comme les dispositifs optiques et électroniques, les plastiques techniques pour l'industrie aérospatiale, ainsi que les films ou membranes [7-11]. La grande régularité et la grande rigidité du squelette des polymères à hautes performances se traduisent par de fortes interactions entre les chaînes, une faible solubilité et des points de fusion élevés. Par conséquent, bien qu'ils présentent une excellente combinaison de propriétés, la plupart des polymères hautes performances présentent de graves inconvénients, comme l'insolubilité dans les solvants organiques courants, l'intractabilité et l'infusibilité, qui rendent leur traitement difficile et limitent souvent leur utilité dans diverses applications technologiques avancées.

Afin d'améliorer la transformabilité des polymères à haute performance, plusieurs approches ont été utilisées (figure 1.1), notamment

Ces caractéristiques structurales favorisent la dissymétrie moléculaire, empêchent un tassement étroit entre les chaînes et augmentent le volume libre, ce qui améliore la solubilité et la transformabilité du polymère. En outre, l'amélioration de la transformabilité doit être effectuée sans scarifier la stabilité thermique [12].



**Fig 1.1. Approches macromoléculaires pour améliorer la transformabilité des produits à haute teneur en**

**Polymères de performance**

**1.2.1 Brève histoire des polymères à hautes performances [HPP]**

Avant le début des années 1500, les pionniers britanniques ont exposé l'ancienne civilisation maya en Asie centrale. Pour la première fois, ils ont mis en

place l'application de polymères, alors que leurs enfants commençaient à jouer avec des balles prêtes à partir des arbres à caoutchouc locaux. En 1839, Charles Goodyear a mis au point la méthode de vulcanisation qui a permis de transformer le latex collant du caoutchouc naturel en un élastomère utile pour la synthèse des pneus [13]. En 1847, Christian F. Schonbein a fait réagir la cellulose avec de l'acide nitrique pour obtenir du nitrate de cellulose [14], qui a été utilisé en 1860 comme premier thermoplastique (celluloïd) fabriqué par l'homme [15]. En 1907, Leo Baekeland a produit de la bakélite (phénol-formaldéhyde) et sa résistance maximale à la chaleur en a fait une sélection éblouissante comme isolant électrique [16]. En 1920, Staudinger concluait dans son article intitulé "Über Polymerization", ce document indiquait une décennie de recherche intense pour le développement de la théorie moderne des polymères. En 1927, on a commencé à produire à grande échelle des résines de chlorure de vinyle, qui sont aujourd'hui largement utilisées pour fabriquer des bouteilles en plastique, des tuyaux de plomberie (PVC) et des carreaux.

Tout au long des années 1930-38, Du Pont et ses collègues aux États-Unis avaient fabriqué une variété de nouveaux polymères, notamment du caoutchouc synthétique, du polystyrène et des matériaux plus exotiques comme le téflon et le nylon [17].

En 1938, Dow avait fabriqué pour la première fois de nombreux tons de polystyrène alors que le polyéthylène a été fabriqué en 1941 par un scientifique de l'ICI en Angleterre [18]. Après la seconde guerre mondiale, alors que de nombreux matériaux naturels, comme le caoutchouc lourd, étaient en pénurie, des efforts ont été faits pour développer des matériaux innovants, en particulier le caoutchouc synthétique. En 1950, Ziegler et Natta ont créé indépendamment une famille de catalyseurs stéréospécifiques à base de métaux de transition qui ont conduit à la commercialisation du polypropylène en tant que matière plastique de base [19].

Dans les années 1960, l'industrie aérospatiale a été un moteur important du développement de nouveaux matériaux pour des environnements exigeants, et elle reste encore le principal utilisateur. Les années 1960 à 1970 ont été la décennie la plus fructueuse pour les polymères à haute performance (HPP), où les anneaux hétérocycliques les plus stables thermiquement ont été incorporés dans les structures polymères et où les polyimides sont apparus dans le scénario. Au début de cette ère, les efforts se sont concentrés principalement sur une meilleure stabilité thermique ; une minuscule attention a été accordée à la transformabilité.

En 1960-1970 [20], le progrès des polymères de haute performance qui pouvaient participer de manière constructive à des matériaux plus traditionnels, tels que les métaux, pour des applications aérospatiales et automobiles. Plusieurs polymères ont été développés et d'autres seront synthétisés à l'avenir.

La commercialisation de nombreux HPP a eu lieu au cours des années 1970, et on a vite compris que la grande régularité structurale, la coplanarité et les fortes interactions entre les chaînes qui les rendent très stables thermiquement et rendent ces polymères presque insolubles dans les solvants organiques courants les rendent donc difficiles à traiter.

Les travaux des années 1980 se sont concentrés sur la découverte de moyens de produire des polymères avec une meilleure transformabilité et de voies rentables pour convertir ces polymères en plusieurs matériaux prêts à l'emploi. La recherche se poursuit dans de nombreux autres domaines tels que les membranes échangeuses de protons pour les piles à combustible, la microélectronique (diélectriques intercouches, photorésistants), les guides d'ondes à fibres optiques, les matériaux de séparation/barrière, etc.

Les objectifs des chimistes spécialistes des polymères à haute température ont toujours été de parvenir à un matériau qui puisse exister pendant une longue période dans l'air à 500°C. Au début de l'ère des polymères haute performance, les stabilités étaient de l'ordre de 400°C à 500°C dans l'air. En six ans, le

développement de ces polymères pour des propriétés thermiques jusqu'à 600°C dans l'air a été réalisé. Jusqu'à ce stade, les poly(phénylène) et les poly(quinoxaline) présentaient la stabilité thermique la plus élevée parmi tous ces types de polymères. Par la suite, de nombreux systèmes de polymères résistants à la chaleur ont été mis au point et certains de ces matériaux sont maintenant disponibles dans le commerce. L'évolution de ces types de polymères est décrite dans le **tableau 1.2**.

Au milieu des années 60, on soupçonnait de véritables limites à la stabilité et le problème de la traçabilité était facilement perceptible. C'est à ce moment-là qu'ont débuté les recherches visant à modifier les systèmes connus pour les rendre plus solubles et plus faciles à traiter. Ces modifications structurelles comprenaient la réduction de la phénylation du squelette, de la cristallinité et l'introduction de groupes fonctionnels flexibles/ponts tels que l'éther, l'alkylène, la sulfone, etc., la co-polymérisation et la construction d'une structure de squelette unicolore aléatoire.

**Tableau 1.2 Liste des polymères à hautes performances (HPP) avec leur année de déclaration/commencement**

<b>Polymères</b>	<b>Année du rapport / de l'introduction</b>	<b>Références</b>
Poly(sulfure de phénylène)	1948	21
Poly(benzimidazole)s	1961	22
Polyimides	1962	23-25
Poly(quinoxaline)s	1964	26,27
Poly(amide-imide)s	1965	28
Poly(aryl-sulfone) [Astrel*3600]	1967	29
Poly(phényl quinoxaline)	1967	30

Poly(imide)s contenant un groupe hexa-fluoroisopropylidène	1968	31
Résines bismaléimides	1970	32
Polyamides aromatiques [PRD-49, Kevlar*].	1970	----
Polyimides à terminaison norbornène (PMR-15)	1972	33
Polyamides à terminaison éthényle (Thermid*600)	1974	34
Poly(éther-imide)s (Ultem)	1974	35
Polyimide contenant de l'indane (Matrimid*)	1975	36
Polyesters cristallins liquides [Poly(4-benzoate) Ekonol*]	1976	37
Poly(cétoimide)s (LARC-TPI)	1976	38,39
Tige rigide comme (PBT, PBI, PBO)	1981	40,41,42
Polyimides semi-cristallins (LARC-CPI, nouveau TPI)	1987	
Poly(arylsulfone)s (Radel*c)	1989	----

### 1.2.2 Facteurs influençant la propriété de résistance à la chaleur

Des travaux antérieurs ont permis de découvrir de nombreux facteurs qui contribuent à la stabilité thermique des polymères. Parmi ces facteurs, citons la structure intra-chaîne rigide, la force de liaison primaire, les forces de liaison secondaires, le poids moléculaire, la stabilisation de la résonance, la distribution du poids moléculaire et les groupes terminaux stables sur les molécules. Les facteurs chimiques qui influencent la stabilité thermique, les propriétés mécaniques et la ténacité de ces polymères sont les suivants [43-46].

### **1.2.2.1 Résistance de la liaison primaire**

La force de liaison primaire est le facteur le plus important qui influence la résistance à la chaleur. L'énergie de dissociation des liaisons [47, 48] de la liaison simple carbone-carbone est de 350 KJ/mole, celle de la liaison double carbone-carbone est de 610 KJ/mole et celle des systèmes aromatiques est encore plus élevée. Par conséquent, les cycles aromatiques et hétérocycliques sont largement utilisés dans les polymères thermiquement stables. Les principales exigences pour les polymères résistant aux températures élevées sont un point de ramollissement plus élevé et une résistance à l'oxydation thermique. En termes de structure moléculaire, ces exigences peuvent être satisfaites de nombreuses manières. La force de liaison plus élevée des polymères inorganiques pourrait offrir le potentiel d'une bonne propriété de résistance élevée. Les liaisons carbone-fluor ont une plus grande force de liaison que les liaisons carbone-hydrogène ou carbone-carbone ; les polymères fluorés sont donc extrêmement résistants à la dégradation oxydative. Ils présentent également une superbe résistance aux attaques chimiques et aux solvants.

### **1.2.2.2 Cautionnement secondaire ou de Van der Waals**

La présence de ces forces offre une résistance et une stabilité thermique supplémentaires au polymère. Les interactions dipôle-dipôle et la liaison hydrogène contribuent à la stabilité moléculaire et affectent la densité d'énergie de cohésion, ce qui a un impact sur la rigidité, la T<sub>g</sub>, le point de fusion et la solubilité.

La stabilisation de la résonance, le mécanisme de clivage des liaisons, la structure rigide intra-chaîne, la symétrie moléculaire (régularité de la structure), la ramification et la réticulation affectent également les propriétés d'un polymère. Les propriétés physiques du polymère sont également influencées par l'interaction atomique entre les atomes de la chaîne. La flexibilité des chaînes, la capacité des polymères à cristalliser et l'espacement des groupes polaires sont d'une importance considérable.

Les polymères résistants à la chaleur contiennent souvent des groupes polaires, par exemple -SO<sub>2</sub>-, -CO-, etc. qui participent à une forte association intermoléculaire. Les polymères contenant des groupes attracteurs d'électrons, par exemple -SO<sub>2</sub>-, -CO-, etc., comme groupes de liaison, sont généralement plus stables que ceux contenant des groupes donneurs d'électrons comme -O-. La substitution d'un cycle aromatique ou hétérocyclique dans le squelette du polymère conduit à une structure rigide. Les polymères aromatiques *p-orientés* ont une solubilité et une transformabilité plus faibles que celles des polymères aromatiques *m-orientés*. La réticulation augmente la résistance à la chaleur d'un polymère et la ramification dans un polymère tend à diminuer la stabilité thermique.

### 1.2.2.3 Stabilité et transformabilité des polymères

La plupart des polymères résistant aux hautes températures sont composés principalement d'unités aromatiques ou hétéroaromatiques. La structure chimique qui rend un polymère thermiquement stable rend également difficile sa transformation en articles utiles en raison de sa solubilité et de sa moulabilité limitées.

La grande rigidité et la régularité du squelette de certains polymères à hautes performances se traduisent par des points de fusion élevés, une cristallinité élevée, une faible solubilité et une forte interaction entre les chaînes. Le traitement des polymères en bâtonnets est donc souvent difficile. La recherche actuelle consiste à transformer les polymères thermiquement stables connus plutôt qu'à trouver de nouvelles classes pour améliorer la stabilité thermique. Plusieurs approches ont été utilisées pour réviser l'unité structurelle des polymères en bâtonnets. Elles le sont :

1. Insertion d'entretoises flexibles dans les unités rigides.
2. Insertion d'unités "coudées" ou "vilebrequin", le long du squelette aromatique.
3. Fixation de groupes de pendentifs volumineux ou de chaînes latérales flexibles sur la colonne vertébrale aromatique.

4. Copolymérisation pour former des copolymères aléatoires ou alternatifs.

La stabilité thermique des polymères est liée à la cristallinité, à la grande rigidité et à la réticulation. Pour obtenir une bonne stabilité thermique, les liaisons faibles à éviter sont principalement les liaisons alicycliques, alkylène, non aromatiques, hydrocarbures insaturés et -NH-. Ainsi, il devrait y avoir un équilibre satisfaisant entre la stabilité thermique et la solubilité. Les dérivés d'acides carboxyliques (amide, imide), les sulfones dans le squelette des polymères se sont avérés être de bonnes tentatives. L'insertion d'un groupe aromatique pendant signale une bonne solubilité sans négocier la stabilité thermique.

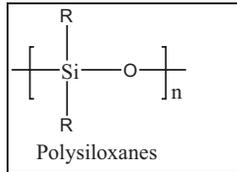
L'approche de la mise au point de nouveaux polymères techniques avancés couvre une multitude de domaines. Parmi ces "polymères à haute performance", non seulement ils répondent à des exigences inhabituelles de durabilité à long terme à température élevée, mais ils peuvent également présenter des caractéristiques distinctives et diverses telles que des propriétés isolantes, la conductivité, l'auto-extinction, la résistance chimique et des propriétés de barrière sélective aux gaz. Ils sont normalement utilisés comme fibres de films, adhésifs, élastomères et revêtements ainsi que comme matériaux moulables par injection, dans un très grand nombre de domaines, notamment la médecine, l'automobile, les instruments de haute technologie sophistiqués, la construction, l'agriculture et l'aérospatiale, etc. Certaines des classes de polymères à hautes performances et thermiquement stables, importantes sur le plan industriel, sont brièvement abordées ci-dessous.

### **1.3 Types de polymères à haute performance**

#### **1.3.1 Polymères inorganiques**

Les polymères contenant des éléments autres que le carbone dans le squelette sont connus sous le nom de polymères inorganiques. De nombreux efforts ont été consacrés à la production de polymères inorganiques [49-52]. Les élastomères de silicium se distinguent par le fait qu'ils conservent leurs propriétés élastiques dans la plus large gamme de températures et principalement à basse température.

Cependant, à la seule exception des polymères de silicium, *c'est-à-dire les polysiloxanes*, composés de l'unité répétitive suivante, aucun n'a atteint une importance commerciale. Les polysiloxanes présentent souvent une faible stabilité à l'hydrolyse.



Les polymères de silicones avec des groupes R-méthyle ou phényle mixte ont des valeurs de Tg très faibles (environ -1000C). Les caoutchoucs de silicium à haut poids moléculaire offrent non seulement une bonne résistance aux températures élevées, mais aussi une bonne flexibilité à basse température. Le silicium réticulé a trouvé une utilisation mineure en tant que plastique thermodurcissable renforcé de verre pour l'isolation électrique à haute température et d'autres applications spéciales.

### 1.3.2 Polymères organiques

Depuis la fin des années 1950, des efforts importants sont déployés pour synthétiser des polymères organiques résistants aux hautes températures. Les polymères organiques résistants à la chaleur possèdent des propriétés telles qu'une grande stabilité dans divers environnements (solvant, UV, produits chimiques et oxygène), une stabilité dimensionnelle à haute température qui correspond à celle d'autres polymères à basse température et une résistance et un module mécaniques élevés. La motivation pour les polymères résistants à la chaleur vient des besoins dans des domaines technologiques tels que l'électronique et la défense, l'aéronautique et l'espace ainsi que les applications grand public.

Les principales nécessités pour les polymères à haute température sont un point de ramollissement élevé et une résistance à l'oxydation thermique. L'approche la plus réussie pour la conception de polymères résistant aux hautes

températures, en particulier pour les domaines d'application les plus importants, a été d'utiliser les caractéristiques de la chaîne polymère composée de cycles phényle, c'est-à-dire de cycles aromatiques.

### **1.3.3 Fluoropolymères**

Le polymère de tétrafluoroéthylène a été découvert par R. J. Plunkeett [53]. Les liaisons carbone-fluor ont une plus grande force de liaison que les liaisons carbone-carbone et carbone-hydrogène. Les fluoropolymères sont extrêmement résistants aux attaques des radicaux libres impliqués dans la dégradation oxydative et donc à la dégradation thermo-oxydante. De plus, ils présentent une excellente résistance aux produits chimiques et aux solvants.

Les applications des fluoropolymères comprennent les applications mécaniques (segments de piston, joints, roulements), électriques (rubans, câble coaxial), les revêtements anti-adhérents pour les ustensiles de cuisine, les pièces de résistance chimique (joints, revêtements de tuyaux, rubans), les pièces autolubrifiantes et les micro-poudres (utilisées dans les plastiques, les liens, les laques, les lubrifiants, les meubles). Une application unique des fluoropolymères est la protection de la Statue de la Liberté contre la corrosion. Les applications des polymères fluorés sont des applications spécialisées [54], mais elles sont limitées par leur coût élevé.

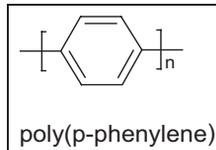
### **1.3.4 Polymères aromatiques**

L'approche la plus réussie pour la conception de polymères résistant aux hautes températures, en particulier pour les domaines d'application les plus importants comme les matières plastiques, a été d'utiliser les caractéristiques avantageuses des chaînes de polymères composées de cycles benzéniques liés, *c'est-à-dire* de cycles aromatiques. Ces polymères combinent deux exigences principales pour la résistance aux températures élevées. Premièrement, ils ont une bonne résistance à l'oxydation, puisque les liaisons C-H des anneaux de benzène résistent à l'abstraction par la chaîne en propageant des radicaux libres par rapport à la liaison C-H aliphatique. Il est à peu près vrai qu'un polymère sensible à

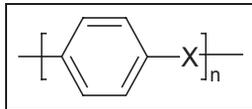
l'oxydation thermique est en corrélation avec sa teneur en liaisons C-H aliphatiques. Deuxièmement, l'intégration de la structure du cycle benzène dans la chaîne du polymère raidit la chaîne et augmente donc la Tg (et la Tm si le polymère est cristallin). Cependant, l'effet de raidissement peut être exagéré.

### 1.3.5 Polyphénylènes

Les polymères sont entièrement constitués de cycles benzéniques liés entre eux, *c'est-à-dire de* poly-p-phénylène [55, 56], bien qu'ils présentent une excellente résistance à l'oxydation et un point de ramollissement supérieur à 500°C, et ne peuvent donc pas être traités à l'état fondu.



Cet exemple démontre la nécessité d'atteindre un compromis entre un point de ramollissement élevé et une transformabilité adéquate, de préférence par une technique conventionnelle de traitement de la masse fondue telle que l'extrusion et le moulage par injection. Toutefois, pour les polymères dont l'utilisation finale nécessite les points de ramollissement les plus élevés, une technique de traitement spéciale plus proche de la technique métallurgique peut être nécessaire. C'est pourquoi les polymères commerciaux qui atteignent le compromis requis sont pour la plupart de ce type ;

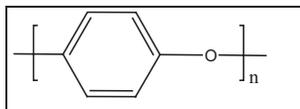


Où "X" est un atome ou un groupe d'atomes, ce qui donne à la chaîne polymère un certain degré de flexibilité et donc de transformabilité à l'état fondu. Dans la plupart des polymères commerciaux, les anneaux de benzène sont liés par la *position p*, ce qui donne le type de structure le plus symétrique et donc la meilleure possibilité de cristallisation.

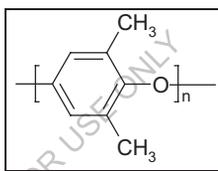
Une grande variété d'atomes ou de groupes flexibilisants est l'amide, l'ester, le sulphone, le céto, etc.

### 1.3.6 Les polyéthers

Les liaisons éther offrent un très bon choix de groupe flexibilisant puisque - C - O - C - la liaison est elle-même très flexible et est également très résistante à l'oxydation thermique. Le poly(oxyde de phénylène) commercial (PPO)



est basé sur le phénol 2,6-diméthyl substitué comme monomère de départ, avec une Tg de 208°C, il ne cristallise pas à partir de la masse fondue.



Poly (oxy-2, 6-diméthyl-1, 4-phénylène)

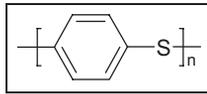
Le polyéther aromatique [57-59] est relativement nouveau dans le domaine des plastiques techniques. Les propriétés mécaniques des mélanges PPO/polystyrène sont nettement meilleures que celles du polystyrène vierge et ces mélanges suscitent donc un intérêt croissant en tant que plastiques techniques [60, 61].

Il est devenu évident au cours des deux dernières décennies que les polyéthers aromatiques sont un groupe de polymères polyvalents qui peuvent être utiles comme résines pour les composites de haute performance, comme plastiques techniques thermostables, comme matériau de base pour la production de membranes et comme adhésifs à haute température [62,63]. On trouve un large éventail d'applications pour le poly(oxyde de p-phénylène) modifié ; l'automobile (enjolveurs de roues, tableau de bord, garnitures, grilles

métallisées), l'électricité (dispositifs de jonction de câbles, boîtes à fusibles), le grand public et les entreprises (boîtier d'ordinateur, revêtements de portes de réfrigérateur, cadre de clavier) et la manipulation de liquides (soupapes, tuyaux, pompes), etc.

### 1.3.7 Sulfures de polyphénylène

L'un des membres importants des résines d'ingénierie est le sulfure de polyphénylène [64], qui présente une bonne stabilité thermique et thermo-oxydante. Il présente la structure unitaire répétitive suivante.



Poly (sulfure de *p*-phénylène)

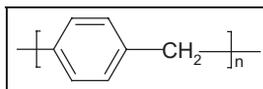
Il peut être utilisé dans l'air à une température supérieure à 200°C pendant de longues périodes. Le poly(*p*-phénylène sulfure) [65, 66] est produit par la réaction du sulfure de sodium avec le *p*-dichlorobenzène dans un solvant polaire. Le sulfure de polyphénylène (PPS) est un polymère hautement cristallin dont la  $T_m = 285^\circ\text{C}$  et la  $T_g = 85^\circ\text{C}$ . Il est évalué pour un service continu à 200-240°C, plaçant le PPS entre les polysulfones et les polycétones. Il possède une résistance inhérente à la flamme et sa stabilité vis-à-vis des milieux organiques et aqueux est excellente. Les applications du PPS comprennent les mélanges industriels avec des polymères fluorocarbonés, l'automobile et les revêtements de protection.

### 1.3.8 Polymères d'hydrocarbures aromatiques-aliphatiques

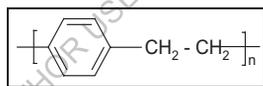
Comme le polyphénylène à haut poids moléculaire est un matériau très rigide, il n'est pas commercialement utile, malgré son excellente résistance à l'oxydation à haute température. Cependant, des polymères ramifiés de faible poids moléculaire avec des liaisons isomériques mixtes (résine H) ont été utilisés comme polymères précurseurs solubles et flexibles pour la fabrication de composites résistant aux températures élevées avec des fibres de verre d'amiante

qui forment un réseau réticulé lors du durcissement à haute température (jusqu'à 250°C). La température maximale d'utilisation dans l'air est de 215°C (en continu) ou 350°C pour de courtes durées.

Les cycles benzéniques liés par l'intermédiaire du groupe méthylène aliphatique  $-(CH_2)-$  est une approche permettant d'introduire une flexibilité de la chaîne et donc d'améliorer l'aptitude au traitement. Cependant, la présence de groupes aliphatiques réduit la résistance à l'oxydation thermique.



Le plus simple de ces polymères n'a pas été synthétisé. Les polymères du type poly (p-xylène) [67, 68] sont précieux comme revêtements électriquement isolants.

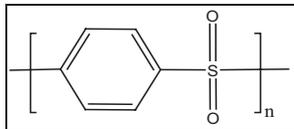


Poly(*p*-xylène)s

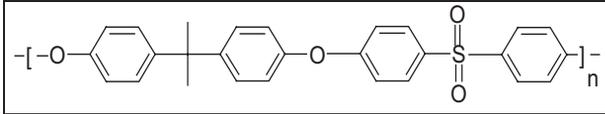
Parmi les autres applications potentielles, citons le revêtement de pièces orthopédiques (broches osseuses et prothèses articulaires) pour les rendre biocompatibles et la conversion d'objets d'archives et d'artefacts.

### 1.3.9 Polysulfones

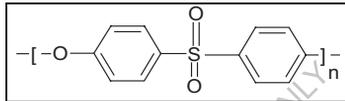
Ils sont produits par une réaction de substitution aromatique nucléophile entre des dihalogénures aromatiques et des sels de diphenolate [69]. Le poly-p-phénylène-sulfone présente la structure unitaire répétitive suivante.



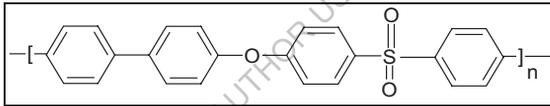
Un autre monomère potentiel qui n'éliminerait pas le chlorure d'hydrogène et contribuerait à l'objectif de stabilité thermique élevée était la 4,4'-dichloro diphenyl sulfone. Le caractère attracteur d'électrons du groupe sulfone a puissamment activé les chlorures vers le déplacement par des nucléophiles tels que l'anion phénoxyde.



Poly(sulfone)s, PSF



Poly(éther sulfone)s, PESF



Poly(phényl sulfone), PPSF

Ces polyéthersulfones ont une Tg comprise entre 150°C et 250°C et sont impassibles à l'oxydation. Ils possèdent des stabilités thermiques à court terme allant jusqu'à 450°C.

Les polyaryléthersulfones ont été mentionnés dans la littérature des brevets comme de nouveaux matériaux préparés par une nouvelle réaction de polycondensation au début des années 1960. L'effet de la rigidité de la chaîne et de la polarité sur l'augmentation de Tg et de Tm dans l'un ou l'autre de ces paramètres conduisant à une augmentation de la température de transition était bien connu. L'intégration d'un cycle phényle dans la chaîne polymère était une méthode notable pour augmenter la rigidité de la chaîne. Cependant, le pouvoir prédictif des connaissances disponibles était limité par leur nature qualitative et

il y avait un problème majeur dans la prédiction des points de ramollissement des polymères aromatiques car la relation entre la cristallisabilité et la structure moléculaire était moins bien connue pour les polymères que pour leurs analogues de faible poids moléculaire.

Ainsi, en 1960, il y avait suffisamment d'informations disponibles pour suggérer que, dans la recherche de nouveaux thermoplastiques adaptés à une utilisation continue au-dessus de 125°C, l'attention devait être portée sur les polymères constitués de cycles aromatiques liés. On peut maintenant voir que la combinaison de liaisons souples d'aryléther avec des liaisons polaires d'arylsulfone (ou de cétone) offre une solution efficace à ce problème, mais la découverte de ces combinaisons est principalement due à la chimie des procédés de polycondensation étudiés, plutôt qu'aux propriétés par rapport aux prédictions de structure. Dans ce contexte, la synthèse de nouveaux polymères aromatiques est apparue comme un bon sujet de recherche, car leur attention s'est portée sur la liaison arylsulfone en raison de sa haute polarité.

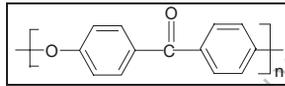
Ces polysulfones sont largement utilisés comme matériaux de moulage par injection lorsqu'une bonne stabilité dimensionnelle à température élevée est requise, par exemple pour les composants électriques, y compris les cartes de circuits imprimés, les bobines de bobines, les connecteurs et les relais fonctionnant à haute température, comme les fours à micro-ondes, les ventilateurs-convecteurs, les sèche-cheveux, les valves, les pompes et les boîtiers de lampes. La résistance des polysulfones à l'environnement aqueux, y compris les bases, les acides et les oxydants, est excellente. Leur utilisation à l'extérieur est limitée en raison de leur stabilité aux UV relativement faible.

### **1.3.10 Polyéthercétones et polyétheréthercétones**

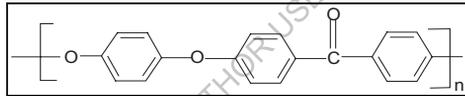
Le polyéther-cétone a été signalé indépendamment par ICI et DuPont comme un nouveau matériau à peu près au même moment que le polyéther-sulfone analogue au début des années 1960. Union Carbide s'est également intéressé aux

polyéthercétone à cette époque et a illustré un bisphénol contenant du polyaryléthercétone sulfone et un polyaryléthercétone.

La première préparation de polyéthercétone entièrement aromatiques a été rapportée par Bonner [70, 71] de DuPont. Les polycétone aromatiques sont le type de polymère aromatique le plus récemment développé et offrent probablement la meilleure résistance à haute température de tous les matériaux thermoplastiques transformables à l'état fondu. L'arrivée d'applications de haute performance a augmenté la demande pour ces matériaux [72, 73]. Le polyéthercétone (PEEK) est disponible depuis 1978 et présente la structure unitaire répétitive suivante.



Poly(éther cétone), PEK



Poly(éther éther cétone), PEEK

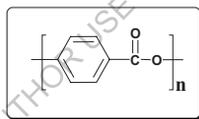
Les polyéthercétone sont partiellement cristallines. Ils ont une résistance brillante à un large éventail d'environnements aqueux et organiques. La résistance à l'environnement aqueux correspond à celle de l'environnement à haute température et agressif, des applications automobiles (pièces de piston, roulements), aérospatiales (composants structurels), pétrolières et chimiques (pompes, compresseurs, plaques de valves) et électro-électroniques (isolation de câbles).

Le domaine d'application du polymère était une isolation extrudée pour les câbles et fils de performance, des pièces moulées par injection, des monofilaments pour les courroies et filtres industriels, un revêtement de surface chimiquement résistant et comme matrice dans les composites de fibres de câbles

pour les composants aérospatiaux. Une classe spéciale de PEEK photosensible a également été signalée.

### 1.3.11 Polyester

Plusieurs combinaisons de réactifs et de conditions de processus sont potentiellement disponibles pour synthétiser le polyester [74]. Les polyesters partiellement aromatiques, le poly(butylène téréphtalate), le PBT et le poly(éthylène téréphtalate), le PET, sont bien établis en tant que plastiques et matériaux de formation de fibres. Cependant, ils ont une résistance limitée à la chaleur. Le premier polyester entièrement aromatique commercialisable était l'Ekonol (acide polyhydroxybenzoïque), qui est cristallin et ne se ramollit qu'au-dessus de 500°C. Il peut donc être traité par des techniques métallurgiques telles que le frittage et le martelage. Il peut être utilisé comme matériau porteur à des températures allant jusqu'à 320°C.

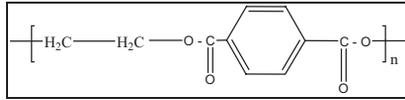


**Polyester**

Les polyesters entièrement aliphatiques n'ont pas une importance industrielle majeure en raison de leur faible température de fusion et de leur faible stabilité hydrolytique. Les polyesters aliphatiques de faible poids moléculaire sont utilisés comme plastifiants et réactifs de prépolymère dans la synthèse des polyuréthanes.

### 1.3.12 Poly (éthylène téréphtalate)

Les résines de PET moulables par injection renforcées par du verre sont devenues des thermoplastiques techniques majeurs. Le PET a été synthétisé pour la première fois par J. R. Winfield en Angleterre dans les années 1940. Le PET était utilisé comme fibre pour les vêtements, les films d'emballage et d'isolation et dans les bouteilles de boissons.

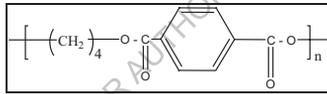


Poly(éthylène téréphtalate)

Divers facteurs ont retenu le PET accepté ; le plus important d'entre eux est que le PET ne cristallise pas complètement dans les moules conventionnels chauffés à l'eau. Les premières résines PET d'ingénierie commerciale pour le moulage par injection ont été introduites par Akzo Chemie en Europe et Teisin au Japon. Elles utilisaient des agents de nucléation conventionnels tels que le talc. Cela a permis d'augmenter le taux de cristallisation mais n'a pas permis une cristallisation complète dans les moules chauffés à l'eau.

### 1.3.13 Poly (téréphtalate de butylène)

Il s'agit d'un polymère à condensation linéaire à base d'acide téréphtalique et de 1,4-butane diol. Le nom le plus absolu de PBT est poly(tétraméthylène téréphtalate), PTMT.



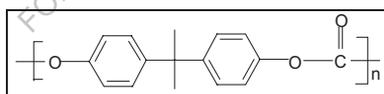
Poly(butylène téréphtalate)

Il existe des preuves d'un certain intérêt pour ces matériaux, sous la forme de brevets délivrés à ICI entre 1957 et 1962, qui traitent de la formation de PBT à partir du DMT/ 1,4 butane diol et de l'acide téréphtalique / 1,4 butane diol. Les trouvailles de PBT sont utilisées dans les tissus extensibles et les tapis. Les autres classes de polyesters d'importance commerciale sont le polycarbonate, les polyesters insaturés et le polyester à cristaux liquides.

### 1.3.14 Polycarbonate

Il s'agit d'une classe spéciale de polyesters dérivés de l'acide carbonique et du diol. Il existe deux grandes classes de poly(carbonates) : aromatiques et aliphatiques. Les poly(carbonates) aliphatiques n'ont pas trouvé d'utilisation commerciale notable en tant que thermoplastiques. La plupart des

poly(carbonates) aliphatiques sont des matériaux semi-cristallins à faible point de fusion, normalement inférieur à 120°C. Les polycarbonates aromatiques ont été révélés pour la première fois par A. Einhorn en 1898. Il a fait réagir une solution de pyridine d'hydroquinone, de résorcine et de catéchol avec du phosgène pour produire du polycarbonate. Quatre ans plus tard, C. Bischoff et A. Von Hedenstrom ont synthétisé et rapporté la même chose en utilisant la transestérification, puis le sujet du polycarbonate aromatique a apparemment été oublié. Plus de 50 ans plus tard, le Dr Herman Schnell de Bayer A. G. et Brunel du laboratoire de General Electric Corporation à Schenectady N. Y. ont synthétisé indépendamment le polycarbonate aromatique à base de bisphénol A. Les polycarbonates de bisphénol ont trouvé de nombreuses applications dans le monde entier en tant que "plastiques techniques" de premier plan en raison de leurs propriétés, qui comprennent une stabilité dimensionnelle exceptionnelle, la ténacité, des propriétés de support de charge sur une très large plage de températures [75-78], d'excellentes propriétés électriques, la résistance à la combustion, la transparence, une grande résistance aux chocs et une Tg de 149°C, etc.

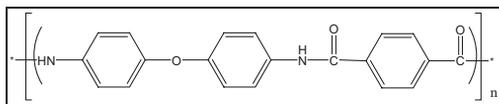


**Polycarbonate de bisphénol A**

### 1.3.15 Polyamides

Les polyamides sont des polymères dont les groupes amides répétés (-CO-NH-) font partie intégrante de la chaîne polymère principale. Les polyamides sont généralement divisés en deux groupes.

- a) Les polyamides aliphatiques (nylons), b) Les polyamides aromatiques (aramides).

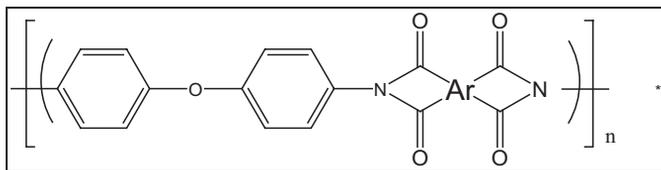


En 1974, les polyamides aliphatiques et aromatiques ont reçu une nomenclature générique distincte de la part de la Commission fédérale du commerce des États-Unis. Les polyamides aliphatiques sont appelés nylons et les polyamides aromatiques sont appelés aramides [79-81].

Historiquement, la chimie des polyamides a été étudiée pour la première fois en 1862 par Harbordt et le premier polyamide aliphatique a été signalé en 1899 par Gabriel et Mass, tandis que les polyamides à haut poids moléculaire ont été synthétisés en 1933 par Carothers. Les polyamides aromatiques, en raison de leurs propriétés particulières comme la polarité et la liaison hydrogène, sont très polyvalents et trouvent une grande variété d'applications en tant que polymères à hautes performances. Les aramides sont résistantes à la flamme et à la chaleur, ont une grande résistance à la traction, un module de Young élevé, sont hautement cristallines et certaines d'entre elles présentent un comportement de cristaux liquides (lyotropiques) et sont utilisées dans la membrane, la résine, les films, les fibres et le plastique, etc. [82-84].

### 1.3.16 Polyimides

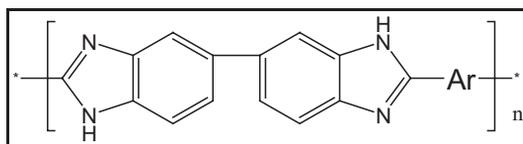
Les polyimides aromatiques constituent une classe importante de polymères haute performance en raison de leur excellente résistance mécanique, de leurs propriétés électriques, de leur stabilité thermo-oxydante et de leur résistance élevée aux radiations et aux solvants. Ce sont des polymères de condensation qui réunissent le groupe imide CO-N-CO dans leurs unités répétitives, soit en chaîne ouverte, soit en cycles, et sont généralement dérivés de la réaction de diamines organiques avec des acides tétracarboxyliques organiques ou leurs dianhydrides [85-87].



Bogart et Reshow en 1908, ont obtenu le premier polyimide, à partir de l'anhydride amino-4 phtalique : un composé relativement stable, qui ne fondait pas sous l'effet de la chaleur, mais évoluait dans l'eau à température élevée avec la formation d'un imide poly moléculaire. Edward et Robinson ont synthétisé les premiers polyimides aliphatiques par la méthode de fusion à partir de diamines aliphatiques et de tétraacides ou de diacides/diesters [88].

### 1.3.17 Poly(benzimidazole)s (PBI)

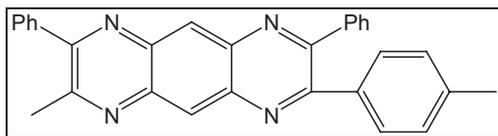
Les poly(benzimidazoles) ont fait l'objet d'un premier appel dans le cadre du brevet américain en 1959, puis ont été publiés dans un rapport scientifique de Vogel and Marvel en 1961 dans l'espoir que ces polymères auraient une stabilité thermique et thermo-oxydante exceptionnelle [89]. Ces polymères constituent une classe de polymères, ayant d'excellentes propriétés telles que la stabilité thermique, la stabilité radioactive, la résistance à la flamme, la résistance mécanique et diélectrique et l'inertie chimique. En raison de ces propriétés, les polybenzimidazoles trouvent des applications dans les industries de la défense et de l'aérospatiale.



### 1.3.18 Poly(quinoxaline)s (PQ)

Les poly(quinoxalines) sont des polymères hétérocycliques, produits par la réaction de Friedlander d'un bis(o-aminoaromaticaldéhyde/cétones) avec un réactif bis-cétométhylène [90]. Elles peuvent également être synthétisées par polymérisation de réactifs bis(o-diamine) et bis(o-cétoaldéhyde) dans le m-Crésol

[91]. Ces polymères ont une excellente stabilité à l'oxydation et à la chaleur, une résistance aux acides et aux bases, une Tg élevée et une résistance/un module élevé.



#### 1.4 Portée et objectif

Les poly(éther-amides) aromatiques, les poly(ester-amides), etc. sont des classes de polymères à haute performance qui présentent d'excellentes propriétés thermiques, mécaniques et électriques sur une large gamme de températures (92). Cependant, ces polyamides ne peuvent être traités que dans des conditions extrêmes qui limitent leurs domaines d'application. Par conséquent, l'altération chimique/structurelle de ces polyamides à haute performance pour augmenter la solubilité et abaisser les températures de transition tout en maintenant la stabilité thermique est d'un intérêt particulier. De nombreuses études ont été menées pour améliorer la transformabilité de ces polyamides en utilisant des monomères modifiés structurellement [93].

La majorité de ces études ont impliqué trois modifications structurelles principales pour modifier les propriétés : i) l'introduction de chaînes/segments latéraux flexibles ou de groupes cardo dans/sur le squelette du polymère, ce qui réduit la rigidité de la chaîne, ii) l'utilisation de monomères 1,3-disubstitués au lieu de 1,4-disubstitués ou l'utilisation de monomères asymétriques qui réduisent la régularité et l'ordre moléculaire, et iii) l'introduction de substituants latéraux volumineux qui aident à la séparation des chaînes de polyamide et empêchent le tassement et la cristallisation moléculaires.

Parmi les diverses méthodes de modification structurelle mentionnées ci-dessus, l'apposition de chaînes latérales flexibles le long de l'épine dorsale du

polyamide est une approche particulièrement intéressante [94], puisque la structure particulière de la chaîne principale de ce polyamide n'est pas modifiée par l'apposition de chaînes latérales flexibles. Il est rapporté que l'utilisation de monomères portant des groupes flexibles pendants réduit significativement les fortes interactions moléculaires des polyamides aromatiques à chaîne rigide, produisant un effet de séparation de chaîne efficace. En général, ces groupes pendants améliorent non seulement la solubilité mais contribuent également à abaisser les températures de fusion et de transition vitreuse *par un* effet de "plastification interne" [95-97].

Le but du présent travail de recherche était d'utiliser les modifications structurelles mentionnées ci-dessus, afin d'avoir un effet cumulatif sur les propriétés des polyamides résultants. Ainsi, notre effort de recherche synthétique s'est concentré sur la conception de monomères présentant des caractéristiques qui perturbent la régularité structurelle et le tassement des chaînes, ce qui permet d'améliorer l'aptitude au traitement des polyamides.

Le but de la présente recherche était d'utiliser le cyclopentanone comme matière première pour concevoir et synthétiser divers monomères difonctionnels tels que les diamines aromatiques, les diacides. Des considérations importantes dans la conception des monomères ont été prises en compte : i) la *méta-liaison* introduit des "coudes" dans la chaîne principale qui diminuent la rigidité du squelette polyamide et inhibent le tassement, réduisant ainsi les interactions entre les chaînes et conduisant à une plus grande solubilité [98], ii) la présence d'un cycle cardo cyclopentane avec le squelette polyamide réduit les fortes interactions moléculaires des polyamides aromatiques à chaîne rigide, iii) la présence d'un groupe méthyle pendant sur le noyau aromatique offre une asymétrie au squelette du polyamide, ce qui conduit à un isomérisme constitutionnel, qui pourrait conférer des propriétés intéressantes aux polyamides dérivés [99].

Le deuxième objectif de ce travail était d'étudier l'effet de l'incorporation d'un anneau de cardo cyclopentane sur les propriétés du polyamide, telles que la solubilité et la stabilité thermique.

Sur la base de ces objectifs, les problèmes spécifiques suivants ont été choisis pour le travail présenté.

1. Synthèse de bisphénol contenant le groupe cyclopentylidène cardo à partir de la cyclopentanone et du phénol ou du o-crésol.
2. Conception et synthèse de monomères difonctionnels, à *savoir des* diamines aromatiques et des diacides à partir de bisphénols synthétisés ci-dessus.
3. Synthèse et caractérisation des poly(éther-amides), poly(ester-amides) à partir des monomères ci-dessus contenant des groupes méthyle pendants ou une liaison ester et des groupes cardo avec des liaisons éther flexibles et étude de l'effet de l'incorporation de ces groupes sur la relation structure-propriété parmi les polyamides.

## Références

1. (a) Treloar, L.G.R. ; Introduction to Polymer Science, Wykeham Pub, Londres, 1970. (b) Ulrich, H. ; Introduction to Industrial Polymers, Henser Pub., Munchen, 1982. (c) Young, R. J. ; Introduction to Polymers, Chapman and Hall, Londres, 1981. (d) Steven, M. P. ; "Polymer Chemistry", Université d'Oxford. Presse. N.Y, 1999.
2. a) Ghosh, P. ; Polymer Science and Technology, 2e édition, Tata McGraw-Hill, New Delhi ; chapitre 1, 2002. (b) Ghosh, P. ; Fibre Science and Technology, Tata McGraw-Hill, New Delhi ; Chapitre 1, 2004.
3. Billmeyer, F. W. ; Text Book of Polymer Science, 3e édition, Willy, N. Y, 1994.
4. Nayak, P. L. ; Lenka, S. ; Text Book of Polymer Science, 2e édition, Kalyani Publishers, New Dehli, Inde, 1994.
5. Dean, J. A. ; E. D., Lange'ouvrage de chimie de Lange ; 13e édition, Mc Graw Hill, N. Y., 1985.
6. Cassidy, P. E. ; Polymères thermiquement stables : Synthesis and Properties ; New York : Marcel Dekker Inc. 1980.
7. Dautel, O.J. ; Wantz, G. ; Flot, D. ; Lere-Porte, J-P. ; Moreau, J.E. ; Parneix, J-P. ; J. Mater. Chem. 15, 4446, 2005.
8. Myung-Sup, J. ; Tae-Woo, L. ; Jingyu, H. ; Byung, H.S. ; In-Sun, J. Polymer 47, 2670,2006.
9. Johannes, K.F. ; Haute performance. Polym. William Andrew Publishers ; Norwich NY, 2008.
10. Rubal, M. ; Wilkins, C.W. ; Cassidy, P.E. ; Lansford, C. ; Yamada, Y. ; Polym. Adv. Technol. 19, 1033, 2008.
11. Zhang, B. ; Li, W. ; Yang, J. ; Fu, Y. ; Xie, Z. ; Zhang, S. , J. ; Phys. C, 113, 7898, 2009.
12. Dove, A. P. ; Meier, M. A. R. ; Macromol. Chimie. Phys., 215, 2135-2137, 2014.

13. Seymour, R. B. ; "Polymer science before and after 1899", *J. Macromol. Sci Chem A.* , 26, 1023, 1989.
14. Morawetz, H. ; *Polymères : The origins and growth of a Science*, John Wiley & Son, New York, 1985.
15. Fried, J. R. ; "Polymer science and Technology", Prentice- Hall, Inde, 2000.
16. Harris, F.W. ; *Introduction to Polymer Chemistry*", *J. Chem. Edu.* , 58, 837, 1981.
17. Carothers, W. H. ; *Chimie. Rev.* 8, 353, 1931.
18. Mandelkern, L. ; "An Introduction to Macromolecules", Springer- Verlag, New York, 1983.
19. R. B. Seymour, C. E. Carraher ; "Gaint Molecules", John Wiley & Son, New York, (1990).
20. Morgen, G. ; Tand Drew, H. D. K. ; *J. Chem. Soc.* 117, 1456 (1970).
21. Maccalum, A. D. ; *J. Org. Chem.* 13, 154, 1948.
22. Vogel, H. ; Marvel C. S. ; *J. Polym. Sci.*, 50, 511, 1961.
23. Jones, J. I. ; Ochynski, F. W. ; Rackley, F. A. ; *Chem. and Ind.*, 1686, 1962.
24. Bower, G. W. ; Frost, L. W. ; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 1, 3135, 1963.
25. Endrey, A. L. ; US. Pat, 3179631, US. Pat. 3179633 (à Du Pont.), 1963.
26. Gaudemaris, G. P. de ; Sillion, B. J. ; *J. Polym. Sci. poly. Phys.* , 2, 203, 1964.
27. Stille, J. K. ; Williamson, J. R. ; *J. Polym. Sci. poly. Phys.* , 2, 209, 1964.
28. Lonerini, D. L. ; US. Pat. 318, 2073, 1965.
29. Vogel, H. A. ; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 8, 2035, 1970.
30. Rogers, E. E. ; US. Pat., 335648, (à DuPont) 1967.
31. Farrissey, W. J. ; Rose, J. S. ; Carleton, P. S. ; *Polym. Prepr. (J. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*, 9, 1581, 1968.

32. Grundschober, F. ; Sambeth, J. S. ; US Pat., 3533996, 1970.
33. Serafini, T. T. ; Delving, P. R. ; Lightsey, G. R. ; J. Appl. Polym. Sci. 16, 905, 1972.
34. Landis, A. L. ; Bilow, N. ; Boschan, R. H. ; Apoyi, T. J. ; J. Polym. Prepr. (J. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.), 15, 533, 1974.
35. Wirth, J. G. ; Heath, P. R. ; US Pat., 3838097, 1974.
36. Betman, J. H. ; Geresey, W. ; Neiditch, D. S. ; Coat . Plast. Chem. Pap. Mett. (Am. Chem. Soc. Div.Org. Coat. Plast. Chem.), 35, 77, 1970.
37. Economy, J. H. ; Nowak, B. E. ; Cottis, S.J. ; J. SAMPE, 6, 6, 1970.
38. Bell, V. L. ; Stum, B. L. ; Gager, H. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 14, 2275, 1976.
39. Clair, A. K. St. ; Clair, T. L. St. ; Adv. Mater. Process Eng. Ser., 26, 165, 1981.
40. Wolfe, J. F. ; Arnold, P. E. ; Macromolecules, 14, 909, 1981.
41. Wolfe, J. F. ; Loo, B. H. ; Arnold, P. E. ; Macromolecules, 14, 915, 1981.
42. Hergenrother, P. M. ; Wakelyn, N. T. ; Havens, S. J. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 25, 1093, 1987.
43. Billmeyer, F. W. Jr ; "Text Book of Polymer Science" Chapitres 11 et 12, Wiley-Interscience, New York, 1984.
44. Mark, J. E. ; Eiserberg, A. M. ; Graessley, W. W. ; Mandelkern, L. ; Koenig, J. L. ; "Physical Properties of Polymers" Am. Chem. Soc., Wiley, New York, 1984.
45. Sperling, L. H. ; "Introduction to physical polymer science" Wiley, New York, 1986.
46. Williams, D. J. ; "Polymer Science and Engineering" Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1971.
47. Cortell, T. L. ; "The strength of chemical bonds" Second Ed. Butter Worths, Londres, 1958

48. Allcock, D. ; Abolins, V. ; White, D. M. ; Encyclopedia of polym. Sci. et Engg. Second Ed. Vol-13, John-Wiley and Sons, New York, 1986.
49. Miller R. D. ; Michl ; J. Chem. Rev. 89, 1359, 1989.
50. West, R. J. ; Organomet. Chem., 300, 327, 1986.
51. Yajima, S. ; Hasegawa, Y. ; Hayashi, J. ; Limura, M. ; J. Mater. Sci. 13, 2569, 1978.
52. Frazer, A. H. ; "High Temperature Resistant Polymers" Wiley - Interscience, New York, 1968.
53. Plunkeet, R. J. ; J. Chem. Ed. 39, 288, 1962.
54. Gangal, S. V. ; "Tetrafluoro Ethylene Polymers" dans Encyclopedia Polym. Sci. et Engg. Mark - Interscience, New York, 1989.
55. Kovacic, P. ; Jones, M. B. ; Chem. Rev. 87, 357, 1987.
56. Milosevich, S. A. ; Saichek, K. ; Hinchey, L. ; England, W. B. ; Kovacic, P. ; J. Am. Chem. Soc., 105, 1088, 1983.
57. Bartmann, M. ; Kowalczyk ; Makromol. Chem., 189, 2285, 1988.
58. Hay, A. S. ; Adv. Polym. Sci. 4, 496, 1967.
59. Mobley, D. P. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 22, 3203, 1984.
60. Vogtlander, V. ; Kunststoffe, 70, 645, 1980.
61. Elias, H. G. ; dans Ullmans Encyclopedia der technischem Chemie, quatrième édition, vol. 15, 421, Verlag Chemie, Weinheim, 1978.
62. Kriecheldorf, H. R. ; Delius, U. ; Tonnes, K. U. ; Polym. Prepr., 26, 174, 1988.
63. Vinnikova, N. ; Tanny, G. B. ; Transport of Water and Salts in Sulphonated Polysulphones Membranes, Synthetic Membranes, Vol. I, ACS, Symp. Ser., 153, 352, 1981.
64. Macallum, A. D. ; Org. Chem., 13, 154, 1948.
65. Rajan, C. R. ; Nadkarni, V. M. ; Ponrathanam, S. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 26, 2581, 1988.

66. Lopez, L. C. ; Wilkes, G. L. ; J. Macromol, Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys. C. 29, 83, 1989.
67. Lee, C. J. ; Wenderlich, B. ; J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp., 26, 291, 1975.
68. Surendran, G. ; Gazicki, M. M. ; James, W. J. ; Yasuda, H. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 25, 1481, 1987.
69. Durvasula, V. R. ; Stuber, F. A. ; Bhattacharjee, D. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 27, 661, 1989.
70. Bonner, E. H. ; US. Pat., 3065205,1962.
71. Goodman, I. ; Intyre, I. E. ; Rusell, W. ; Brit. Pat., 971227, 1964.
72. Konno, K. ; Vedo, M. ; J. Macromol. Sci., A-34, 929, 1997.
73. Attwood, T. E. ; Dawson, P. C. ; Feeman, J. L. ; Hoy, R. L. ; Rose, J. B. ; Staniland, A. ; Polymer, 22.1096, 1981.
74. Goodman, I. ; "Polyester", dans "Encyclopedia Polymer Science and Engineering" Mark, H. F. ; Bikales, N. M. ; Overberger, C. G. ; Menges, G. ; Eds., Vol. 12, 1, Wiley - Interscience, New York, 1988.
75. Odian, G. ; "Principe de la polymérisation" 2e éd. Wiley Interscience, New York, 1981.
76. Pakull, R. ; Grigo, U. ; Freitag, D. ; "Polycarbonates" RAPRA Rev.Rep.,42, 1991.
77. Lazear, N.R. ; "Polycarbonate-High Performance Resin", Adv.Mat. Proc. 147, 43, 1995.
78. Lopez, L. C. ; Wilkes, G. L. ; J. Macromol. Rév. sci. Macromol. Chem. Phys.29, 83, 1989.
79. Durvasula, V. R. ; Stuber, F. A. ; Bhattacharjee, D. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 27, 66, 1989.
80. Bonner, W. H. ; US.Pat.3065205,1962.
81. Goodman, I. ; Meintyre, I. E. ; Russell, W. British Pat.921227, 1964.
82. Konno, K. ; Vedo, M. ; J. Macromol. Sci. 971, 227, 1997.

83. Attwood, T. E. ; Dawson, P. C. ; Freemann, J. L. Hoy, R. L. Rose, J. B. ; Staniland. A. Polymère. 22, 1096, 1981.
84. Pakull, R. ; Grigo, U. ; Fretag, D. ; "Polycarbonates" , RAPRA Rev. Rep, 42, 1991.
85. Lazear, N. R. ; "Polycarbonate High Performance Resin", Adv. Mat. Proc. 147, 43,1995.
86. Bogert, M. T. ; Renshaw, R. R. ; J. Am. Chem. Soc.30, 1140, 1908.
87. Edwards, W. M. ; Robinson, I. M. ; US. Pat.2710853, 1955.
88. Edwards, W. M. ; Robinson, I. M. ; US. Pat. 2900369, 1959.
89. Levine, H. H. ; Encyclopédie des polymères et de la technologie. 11, 188, 1981.
90. Stille, J. K ; Macromolecules.14, 480, 1981.
91. Hergenrother, P. M. ; Jensen, B. J. Havens, S. J. Polymer. 29, 358, 1988.
92. (a) Fink, J.K. ; High performance polymers, New York : William Andrew Inc. ; 2008.
- (b) Marchildon, K. ; Macromol. Réagir. Eng. 5, 22. 2011.
93. (a) Liaw, D.J. ; Wang, K.L. ; Huang, Y.C. ; Lee, K.R. ; Lai, J.Y. ; Ha, C.S. ; Prog. Polym. Sci. 37, 907, 2012.
- (b) Garcia, J.M. ; Garcia, F.C. ; Serna, F. ; de la Pena, J.L. ; Prog. Polym. Sci. 35,623,2010.
- (c) Iwan, M. A. ; Sek, D. ; Prog. Polym. Sci. 33, 289,2008.
94. (a) Kim, D.H. ; Jung, J.C. ; Polym. Bull. 50, 311, 2003.
- (b) Jung, J.C. ; Lee, K.H. ; Sohn, B.S. ; Lee, S.W. ; Ree, M. ; Macromol. Symp. 164, 227, 2001.
- (c) Ho, K. ; Choi, H. ; Lee, K.H. ; Jung, J.C. ; J. Polym. Sci. partie A : Polym. Chem. 39, 3818, 2001.
95. (a) More, A.S. ; Sane, P.S. ; Patil, A.S. ; Wadgaonkar, P.P. ; Polym. Degrad. Stab. 95, 1727, 2010.

- (b) More, A.S. ; Pasale, S.K. ; Wadgaonkar, P.P. ; Polym. Int. 46, 557, 2010.
- (c) More, A.S. ; Patil, A.S. ; Wadgaonkar, P.P. ; Polym. Degrad. Stab. 95, 837, 2010.
- (d) More, A.S. ; Naik, P.V. ; Kumbhar, K.P. ; Wadgaonkar, P.P. ; Polym. Int. 59, 1408, 2010.
96. Sathav, J.R. ; Harris, F.W. ; Polymer, 36, 4911, 1995.
97. Wang, H. ; Shen, Z. ; Cheng, S.Z.D. ; Harris, F.W. ; Polym. Prepr. 40 (1), 88, 1999.
98. Hang, H.H. ; Fibres aromatiques à haute résistance, New York : John Wiley and Sons ; pg. 191, 1989.
99. (a) Serna, F. ; Garcia, F. ; de la Pena, J.L. ; Calderon, V. ; Gracia, J.M. ; J. Polym. Res, 14, 341, 2007.
- (b) Garcia, J.M. ; Garcia, F.C. ; Serna, F. ; J. Polym. Sci. partie A : Polym. Chem. 41, 1202, 2003.

## Chapitre 2 : Les polyamides

---

Les polyamides sont des polymères dont les groupes amides répétés (-CO-NH) font partie intégrante de la chaîne polymère principale et constituent le groupe le plus important et le plus significatif des polymères d'azote acycliques linéaires. Les polyamides sont une classe vitale de polymères synthétiques largement utilisés dans l'industrie comme câbles de pneus d'automobiles, comme matériaux de membranes, d'avions, de revêtements, de circuits imprimés, de mousses, d'adhésifs, de matériaux d'emballage et d'aides biomédicales. Ces applications cruciales des polyamides sont possibles grâce à la conception de propriétés polymères adaptées à l'utilisation de fonctions distinctes. Comme les polyamides sont souvent préparés par polymérisation par condensation entre des diacides ou des dérivés et des diamines, une combinaison appropriée de ces composants régule les propriétés uniques et sur demande des produits finaux [1].

Les polyamides occupent une place notable parmi les polymères synthétiques à hautes performances. Le premier polyamide synthétique, le polybenzamide, a été réalisé par Harbordt en 1862 [2]. Le premier polyamide aromatique fabriqué commercialement était le poly(m-phénylène isophthalamide) (Nomex, Du Pont, 1967) [2, 4]. Après quelques années, le développement de la préparation du poly(p-phénylène téréphthalamide) a conduit à la commercialisation du *para* produit Kevlar (DuPont) au début des années 70 [3,4].

Les polyamides absolument aromatiques sont considérés comme des matériaux organiques à hautes performances en raison de leur excellente résistance mécanique et thermique. Leurs propriétés proviennent de la structure aromatique et des liaisons amides, qui donnent lieu à des chaînes macromoléculaires rigides en forme de bâtonnets qui interagissent entre elles *par* des liaisons hydrogène fortes et hautement directionnelles. Ils font l'objet d'une demande croissante pour remplacer les métaux ou les céramiques dans les biens actuellement utilisés, voire pour être utilisés comme nouveaux matériaux dans des applications technologiques innovantes [5]. Cependant, les températures de

transition vitreuse élevées des polyamides aromatiques commercialisables, qui se situent au-dessus de leurs températures de décomposition, et leur faible solubilité dans les solvants organiques courants entraînent des difficultés de traitement et limitent leurs applications [6]. Par conséquent, la recherche fondamentale et appliquée récente s'est concentrée sur l'amélioration de leur transformabilité et de leur solubilité afin d'élargir le champ des applications technologiques de ces matériaux.

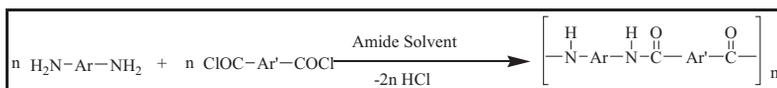
## 2.1 Méthodes de synthèse pour la préparation des polyamides aromatiques

### 2.1.1 Polycondensation à basse température d'une diamine et d'un chlorure de diacide

Ce procédé a été développé par DuPont et a été utilisé pour la synthèse de polyamides à haut poids moléculaire. La polycondensation par croissance échelonnée d'une diamine et d'un chlorure de diacide peut être réalisée en solution ou à l'interface de deux solvants à température ambiante.

#### 2.1.1.1 Polycondensation en solution d'une diamine et d'un chlorure de diacide

La polycondensation en solution implique une diamine et un chlorure de diacide qui réagissent dans un solvant amide tel que le DMAc, le NMP, le HMPA ou la tétraméthylurée.



**Schéma 2.1** Polycondensation en solution d'une diamine et d'un chlorure de diacide.

Le solvant amide agit également comme accepteur de l'acide chlorhydrique produit dans la réaction. D'autres solvants aprotiques polaires tels que le DMSO et le DMF ne peuvent pas être utilisés car ils réagissent de manière significative avec les chlorures d'acide. Le solvant doit permettre une solubilité/gonflement suprême du polymère formé au stade précoce de la polycondensation, et les

propriétés de solvation des solvants amides peuvent généralement être augmentées par l'ajout de sels tels que LiCl ou CaCl<sub>2</sub> [7].

### 2.1.1.2 Polycondensation interfaciale d'une diamine et d'un chlorure de diacide

La réaction de polycondensation *par* étapes peut également être réalisée dans un système à deux phases à température ambiante *par* polymérisation interfaciale. Dans cette technique, les deux réactifs à réaction rapide sont dissous dans une paire de liquides non miscibles, dont l'un est de préférence de l'eau [8]. La phase aqueuse contient généralement la diamine et généralement une base inorganique, l'autre phase contient le chlorure d'acide dans un solvant organique tel que le toluène, le dichlorométhane ou l'hexane.

Le système à deux phases est agité dynamiquement pour obtenir des polymères à haut poids moléculaire.



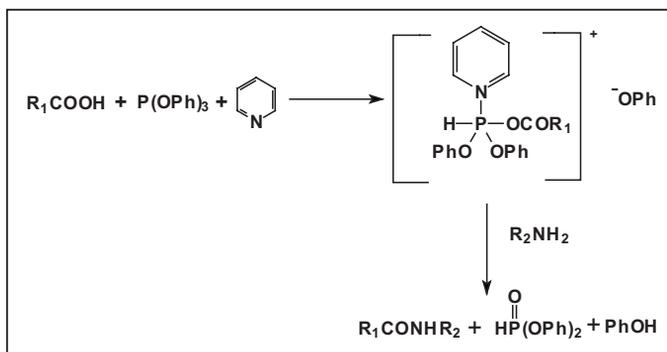
**Schéma 2.2** Polycondensation interfaciale de la diamine et du chlorure de diacide.

La différence entre la polymérisation par étapes classique et la polymérisation interfaciale est que, dans la polymérisation interfaciale, le monomère qui se disperse à l'interface ne réagit qu'avec l'extrémité de la chaîne polymère, ce qui donne un polymère de poids moléculaire élevé. Comme la température nécessaire est basse, les réactions secondaires sont réduites et les polymères qui sont instables à haute température peuvent également être synthétisés.

### 2.1.2 Polycondensation en solution à haute température d'un acide dicarboxylique et d'une diamine

Cette technique a été développée par Yamazaki et al [9] qui comprend la polycondensation directe des acides dicarboxyliques et des diamines pour produire des polyamides. Cette réaction comprend la formation d'un complexe

d'un acide avec du triphénylphosphite dans le NMP et de la pyridine, qui réagit en outre avec la diamine pour donner le produit.



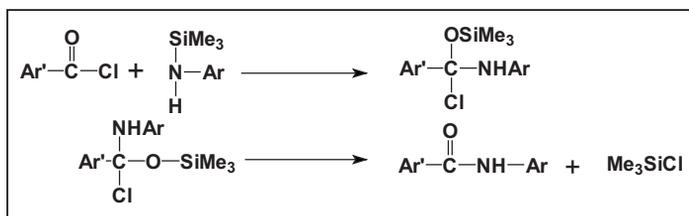
**Schéma 2.3** Réaction de condensation de l'acide et de l'amine pour former un amide en présence de triphénylphosphite.

Le LiCl ou le CaCl<sub>2</sub> a été utilisé avec le NMP pour augmenter le poids moléculaire des polymères. Le rôle du LiCl ou du CaCl<sub>2</sub> est assez compliqué. Ils peuvent former des complexes avec la pyridine qui sont plus solubles que les sels seuls et le NMP avec une plus grande teneur en sel métallique peut solubiliser plus efficacement le polyamide formé dans le milieu réactionnel, ce qui donne des produits de poids moléculaire élevé. De nombreux facteurs clés peuvent influencer considérablement le poids moléculaire du polymère final, tels que (i) la concentration des monomères, (ii) le solvant et la quantité de pyridine par rapport au sel métallique, (iii) la température et la durée de la réaction, (iv) la concentration de LiCl ou de CaCl<sub>2</sub> et (v) le rapport entre le triphénylphosphite et le monomère. La méthode de polycondensation en solution à haute température a été récemment réformée par l'introduction de la polycondensation assistée par micro-ondes. Le système de chauffage conventionnel, c'est-à-dire un bain d'huile à température contrôlée, est remplacé par un système de rayonnement à micro-ondes, qui réduit le temps de réaction de 4 h à environ 2 min [10]. Les polymères obtenus par les deux procédés ont des viscosités inhérentes comparables. Des

efforts récents ont été consacrés à l'avancement plus écologique de la polycondensation par des méthodes de solution à basse ou haute température, qui consiste à remplacer les solvants classiques (DMAc, NMP et pyridine) par des liquides ioniques [11]. Les liquides ioniques ont une faible pression de vapeur, une stabilité thermique élevée, une constante diélectrique élevée et sont très polaires, ce qui les rend appropriés pour dissoudre les polyamides aromatiques.

### 2.1.3 Polycondensation d'une diamine activée et d'un diacide

La chimie de la polycondensation par étapes a été améliorée au cours des deux dernières décennies grâce à l'utilisation de monomères activés. L'activation des monomères peut être obtenue soit par activation des acides carboxyliques, principalement par des réactifs organophosphorés tels que le phényl dichlorophosphite (PDCP) [12, 13], soit par activation des diamines par leur silylation [14]. Même si la plupart des efforts dans la production de polyamides de haut poids moléculaire ont été orientés vers l'activation des diacides, il existe quelques rapports sur l'activation du composant diamine en le faisant réagir avec du chlorure de triméthylsilyle. En fait, les polyamides à haut poids moléculaire ont été produits par polycondensation à basse température d'une diamine aromatique N-silylée avec du chlorure de diacide aromatique [15-17]. Le mécanisme d'addition-élimination nucléophile en deux étapes suivant a été recommandé pour la substitution acyle d'un chlorure d'acide par une amine N-silylée



**Schéma 2.4** Réaction de condensation de l'amine N-silylée et du chlorure d'acide

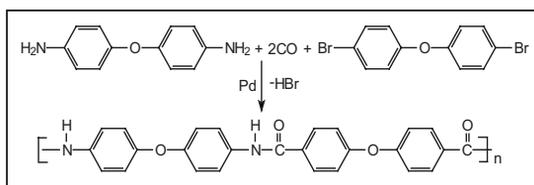
Lozano et.al [18] ont signalé la formation de diamines silylées *in situ par* /'ajout de triméthylchlorosilane à la solution de diamine qui, par addition de chlorure de diacide, donne des polyamides. Cette méthode est particulièrement utile pour la préparation de polyamides à partir de diamines aromatiques ayant une faible réactivité.

#### 2.1.4 Polycondensation des diisocyanates et des acides dicarboxyliques

Une autre voie favorable pour la préparation de polyamides aromatiques a été établie par Simioneseu et al et Onder et al [19] à partir d'une combinaison de diisocyanates aromatiques et d'acides dicarboxyliques. Cette voie conduit à la formation directe de polyamides avec élimination du  $\text{CO}_2$  sans l'utilisation d'aucun agent de condensation [20]. Une fabrication à l'échelle commerciale de polyamides aromatiques à partir de 1,3-phénylène diisocyanate et d'acide isophtalique en présence d'un catalyseur a été signalée [21]. Des polyamides ont également été synthétisés par la réaction de diisocyanates aromatiques avec des hydrocarbures aromatiques en présence d'un catalyseur de Friedel-Crafts [22].

#### 2.1.5 Polycondensation de diamines aromatiques, de dihalogénures et de monoxyde de carbone catalysée par un métal de transition

Les polyamides peuvent également être préparés par couplage carbonylatif catalysé par le palladium de diamines et de dihalogénures [23].



**Schéma 2.5** Couplage carbonylatif des diamines et dihalogénures aromatiques catalysé par un métal de transition

## **2.2 Relation structure-propriété dans les polyamides aromatiques**

Les polyamides aromatiques ont des propriétés cruciales comme une grande résistance, des propriétés thermo-oxydantes élevées, une faible solubilité dans les solvants organiques courants, un point de fusion élevé ; une très bonne résistance à la flamme, une bonne résistance chimique et électrique et des propriétés de reprise d'humidité élevées. Il est difficile de donner à ces polymères la forme souhaitée en raison de leur faible solubilité dans les solvants organiques courants. En raison de leur température de transition vitreuse ( $T_g$ ) élevée et de leur température de fusion ( $T_m$ ) élevée, leur transformabilité est limitée. Les polymères à chaînes rigides sont plus difficiles à mettre en œuvre [24, 25]. De nombreuses tentatives ont été faites pour réduire la  $T_g$  et augmenter la solubilité des polyamides sans affecter les propriétés thermo-mécaniques, qui sont énumérées ci-dessous.

### **2.2.1 Solubilité et stabilité thermique**

Plusieurs tentatives et un certain nombre de stratégies ont été mises en œuvre pour améliorer la solubilité des polyamides, telles que (1) l'insertion de liaisons flexibles dans le squelette, (2) l'insertion de groupes pendants volumineux dans la diamine ou le monomère diacide, (3) l'utilisation de structures non coplanaires et (4) l'utilisation de monomères hétérocycliques [26].

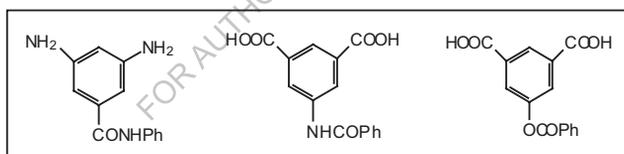
### **2.2.2 Substituts d'halogène**

La solubilité des polyamides est améliorée lorsque le nombre de substituts halogénés est augmenté. L'effet de divers substituants halogénés sur les propriétés des polymères est bien connu [27]. L'intégration de substituants halogénés le long du squelette du polymère permet d'obtenir des polymères résistants à la flamme. La thermostabilité des polyamides substitués par des halogènes diminue dans l'ordre  $H > F > Cl > Br$ . Cet ordre est lié à l'énergie de dissociation des liaisons. L'augmentation de la teneur en halogène entraîne généralement une diminution de la température de décomposition. Les polyamides fluorés ont montré d'excellentes propriétés filmogènes, des propriétés mécaniques, une solubilité

accrue, un meilleur écoulement à l'état fondu, une résistance à la flamme et une résistance chimique. La faible réactivité du chlorure de tétrafluoro téréphtaloyle et du chlorure de tétrafluoro isophtaloyle a été attribuée à l'encombrement stérique des atomes de fluorène voisins [28]. La réaction de ces chlorures d'acides halogénés peut être réalisée avec des diamines N-silylés car elles sont beaucoup plus réactives que les diamines analogues non substituées [15, 16].

### 2.2.3 Autres substitués

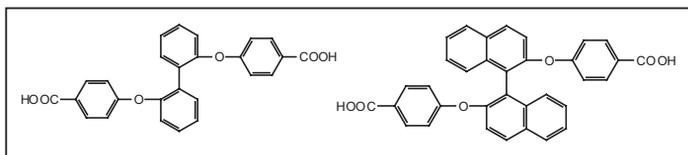
Dans leur étude de la stabilité thermique des polyamides aromatiques, Chaudhari et al (29) ont introduit plusieurs groupes polaires dans le polymère, par exemple -COOH, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -OH. Ils ont rapporté que la thermostabilité se réduisait dans l'ordre suivant : -NO<sub>2</sub> > -COOH, et -OH > -SO<sub>3</sub>H. L'utilisation d'acide isophtalique contenant des groupes -NHCOPh et -OCOPh et l'utilisation de m-phénylène diamine contenant un groupe -CONHPh sont également signalées [30-32] pour conférer une solubilité dans des solvants hautement polaires et certains sont solubles ou gonflables dans le m-crésol



Monomères substitués pour la synthèse des polyamides

### 2.2.4 Polyamides contenant des groupes alkyle/aryle pendants.

Les groupes pendentifs ont été insérés dans la chaîne principale [33-38], comme moyen efficace d'augmenter la solubilité tout en conservant une bonne stabilité thermique [39-44]. Cimecioglu et Weiss [45] ont synthétisé des polyisophtalamides en utilisant l'acide 5-benzamidoisophtalique par polyamidation directe, ce qui permet d'obtenir des polymères solubles sans sacrifier les propriétés thermiques. Des polyamides fondés sur des monomères volumineux substitués contenant des groupes binaphtyle et biphenyle 3, 3'-substitués ont également été signalés [46].



Monomères contenant des cycles benzéniques pour la synthèse de polyamides

Le biphenyl-2,2'-diyle et le 1,1'-binaphtyl-2,2'-diyle ayant des aramides peuvent être produits en faisant réagir des chlorures de diacides de 2,2'-bis(p-carboxy phénoxy)biphényle et de 2,2'-bis(p-carboxy phénoxy)-1,1'-binaphtyle avec des diamines aromatiques par polymérisation en solution à basse température [47]. Ils présentent une solubilité exceptionnelle et une Tg élevée. Les diamines hétérocycliques phénylées telles que le 2, 5-bis(4-aminophényl)-3, 4-diphénylthiophène et les chlorures de diacides ont été utilisées pour préparer des polyamides plus solubles et conservant une stabilité thermique [48-74].

### 2.2.5 Polyamides contenant des liaisons souples.

L'insertion de liaisons flexibles et polaires dans le squelette du polymère est l'une des approches permettant d'améliorer la solubilité sans perte considérable de stabilité thermique. Des polyamides aromatiques contenant des groupes sulfone, sulfure et cétone ont été préparés. La polycondensation directe de l'acide bis (p-phénylthio) dibenzoïque, de l'acide 4, 4'-sulfonyl bis (p-phénylthio) dibenzoïque et de l'acide 4,4'-[carbonyl bis (p-phénylthio) dibenzoïque avec plusieurs diamines aromatiques a été signalée par Joseph et al [59]. Aujourd'hui, l'une des approches les plus courantes pour améliorer la solubilité tout en conservant les propriétés thermiques est l'insertion de liaisons flexibles dans le squelette du polymère, ainsi que l'incorporation de groupes pendants ou cardo volumineux le long de la chaîne principale.

- **Approches visant à améliorer la transformabilité des polyamides.**

- i. Introduction d'un cardo ou d'un groupe aliphatique pendant le long des épines dorsales du polymère.

- ii. Insertion de liaisons flexibles telles que des liaisons éther, sulfone éther, sulfone, siloxane, carbonyle, aliphatiques dans les os du polymère.
- iii. N-alkylation ou N-arylation des groupes amide pour diminuer la liaison hydrogène entre les chaînes.
- iv. Co-polymérisation aléatoire avec de petites quantités d'anneaux aromatiques substitués en ortho et méta pour perturber la conformation de la chaîne.
- v. Utilisation de monomères hétérocycliques asymétriques encombrants.

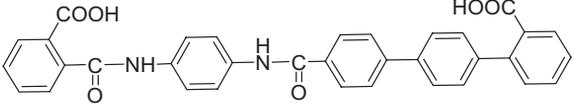
### 2.3 Enquête sur la littérature

La présence de fragments d'éther dans le squelette du polymère a amélioré la solubilité, la transformabilité et la stabilité hydrolytique [75]. Dulbnora et al [76] ont préparé un polyamide contenant des groupes paraoxyphényline dans la chaîne principale et ont révélé que la solubilité des polymères était améliorée avec l'augmentation du nombre de groupes "oxy" dans la chaîne polymère. Le polyamide contenant des groupes sulfone, carbonyle dans la chaîne polymère a été signalé. Ces polymères ont montré de bonnes propriétés mécaniques et thermiques, une meilleure solubilité et une faible Tg [77-79]. De même, l'insertion de liaisons éther-sulfone dans le squelette du polymère confère une meilleure solubilité, une bonne stabilité thermique, une flexibilité supérieure de la chaîne et d'excellentes propriétés mécaniques et thermiques. L'insertion d'unités aliphatiques dans le squelette du polymère améliore la solubilité du polymère. Shrinivasan et al [80] et Mahajan et al [81] ont synthétisé des polyamides avec des unités aliphatiques flexibles dans le squelette du polymère. Lenk et al [82] ont produit des polyamides contenant des liaisons éther et aliphatiques dans le squelette du polymère. Ces polymères étaient amorphes et présentaient une meilleure solubilité. L'existence de groupes pendants dans la chaîne polyamide améliore la solubilité dans les solvants organiques par rapport aux polyamides analogues non substitués. Preston et al [83, 84] ont synthétisé des polyamides aromatiques contenant des liaisons acides carboxyliques pendantes

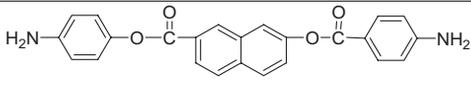
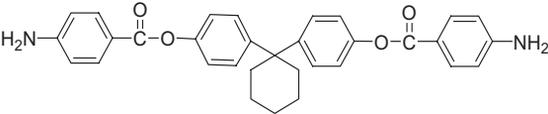
par polymérisation en solution et interfaciale. Imai et al [85, 86] ont produit les polyamides en utilisant un groupe phényle pendant volumineux dans des monomères de diamine et/ou d'acide dicarboxylique. Ces polyamides étaient très solubles dans un solvant organique. Il est connu que la Tg est augmentée par l'introduction d'une structure rigide en forme de tige le long du squelette du polymère. En revanche, une structure pliée, comme les liaisons méta, diminue les valeurs de Tg. Guey Sheng Liou [87] a synthétisé des polyamides solubles ayant une Tg élevée en insérant une structure volumineuse et rigide dans le squelette du polymère et un groupe ester flexible dans la chaîne principale. Les polyamides contenant du fluor ont montré une bonne solubilité dans les solvants organiques, par rapport aux polyamides contenant d'autres halogènes. Les polymères contenant des groupes di- et tri-fluoroalkyle ont montré une bonne solubilité et des propriétés thermiques [88, 89]. Certains groupes hétérocycliques comme le 5-(2 benzimidazolyl) [90], le benzothiazole [91, 92], le benzoxazole, etc. [93] ont également été insérés dans le squelette du polymère pour faire progresser les propriétés des polyamides résultants. Ces polyamides ont une meilleure solubilité dans le solvant polaire et présentent une meilleure hydrophilie, une faible Tg et une bonne stabilité thermique.

Les exemples représentatifs de ce type de diamines et de diacides ayant des liaisons éther ou ester flexibles avec des groupes volumineux pour la synthèse de polyamides sont donnés dans le **tableau 2.1**.

**Tableau 2.1** Liste des diacides et des diamines contenant des chaînes flexibles sélectionnés, signalés pour la synthèse de polyamides

Sr.	Les diacides ou les diamines	Référence
1.		229

2.		230
3.		231
4.		232
5.		233
6.		234
7.		235
8.		236
9.		237

10.		238
11.		239

Sur la base de la relation structure-propriété ci-dessus et d'une étude documentaire sur le polyamide, nous avons essayé avec succès d'insérer un groupe cardo avec des liaisons flexibles éther ou ester et aliphatiques dans le monomère diacide et diamine et avons produit de nouveaux polyamides ayant des propriétés améliorées.

#### 2.4 Applications des polyamides

Les polyamides aromatiques (aramides) sont des polymères techniques résistants aux températures élevées qui présentent une bonne résistance chimique, une bonne stabilité thermique et de bonnes propriétés mécaniques [98]. Les polyamides aromatiques ne sont pas affectés par les alcalis et ont une meilleure stabilité hydrolytique que les nylons et les polyesters. Les aramides ont de bonnes propriétés de perméabilité sélective et sont utilisées comme membranes de séparation par perméation à fibres creuses pour purifier l'eau de mer et l'eau saumâtre ou pour l'évaporation de plusieurs types de sels de l'eau [94]. De nombreux polyamides ayant des groupes alkyles pendants ont été préparés pour améliorer la sélectivité et la perméabilité des membranes résultantes [95-96]. Les polyamides sont bien connus pour les membranes d'osmose inverse, mais moins pour la séparation des gaz (97). Les polyamides aromatiques sont facilement transformés en fibres creuses pour des composants de séparation de gaz à haute performance.

Les polyamides contenant des groupes alkyles pendants [98-100] ont été utilisés comme couches d'alignement de cristaux liquides. Les polyamides ont également trouvé des applications comme polymères émettant de la lumière

[101]. Hsiao et al [101] ont étudié des films polyamides à base de 4, 4'-dicarboxy-4"-N-carbazoyltriphényl amine et de différentes diamines aromatiques. Ces films présentaient un comportement électrochrome multicolore allant du jaune pâle d'origine au vert puis au bleu lorsque de nombreux potentiels différents étaient appliqués.

Les fibres "Nomex" sont utilisées comme câbles de pneu dans les carcasses de voiture et comme ceintures dans les pneus à carcasse diagonale et à ceinture radiale. Elles sont également utilisées comme parachutes, câbles, gilets pare-balles dans les plastiques rigides renforcés. Les polyamides aromatiques présentent une grande rigidité diélectrique et une résistivité volumique élevée. À des températures élevées, ils conservent ces propriétés et possèdent un potentiel élevé pour être utilisés comme diélectriques à haute température, en particulier dans les moteurs et les transformateurs (102). Les fibres de polyamides aromatiques possèdent une résistance à la flamme et sont donc utilisées comme vêtements de protection industrielle, boucliers de protection et vêtements de soudeur.

## Chapitre 2A

Synthèse et caractérisation des poly(éther-amides) à base de monomère de diamine substituée par un groupe méthyle par la méthode de phosphorylation de Yamazaki.

FOR AUTHOR USE ONLY

---

Les polyamides aromatiques sont de magnifiques polymères à hautes performances grâce à leur excellente résistance mécanique et à leur grande stabilité thermique [103-107]. Cependant, leurs températures de ramollissement ou de fusion élevées et leur faible solubilité dans les solvants organiques due à la cristallinité élevée et à la grande rigidité du squelette du polymère limitent leur transformabilité et leurs applications [108-109]. De nombreuses approches ont été décrites pour améliorer la solubilité et la transformabilité des polyamides aromatiques tout en conservant leur grande stabilité thermique. Ces approches comprennent l'intégration de groupes non coplanaires dans la chaîne principale [110-113], l'asymétrie moléculaire [114-125], l'utilisation de monomères *méta-orientés* [126,127], des liaisons flexibles [128-133], et des groupes pendants encombrants [134-157] ou cardo [158-163]. Ces modifications fonctionnent en rompant la symétrie et la régularité de la chaîne et en mettant fin à la liaison hydrogène, ce qui conduit généralement à une meilleure solubilité et à une meilleure capacité de traitement.

L'objectif du présent travail était de synthétiser une série de poly(éther-amide) qui contient un cycle de cardo cyclopentane et un groupe méthyle pendant et d'étudier l'effet de l'insertion du cycle de cardo cyclopentane et du groupe méthyle pendant sur les propriétés du polymère telles que la solubilité et le comportement thermique. Ainsi, une série de poly(éther-amides) a été produite par polycondensation en solution de 1,1-bis[4-(4-amino phénoxy)-3-méthyl phényle] cyclopentane avec des diacides disponibles dans le commerce, à savoir le 4,4'-Oxybis(acide benzoïque), le 4,4'-Hexafluoroisopropylidène bis(acide benzoïque), l'acide 4,4'-Sulfonyl dibenzoïque et l'acide Biphenyl 4,4' dicarboxylique. Les polyamides synthétisés ont été caractérisés par des mesures de viscosité inhérente, des tests de solubilité, la spectroscopie FT-IR, le diagramme de diffraction des rayons X, l'analyse thermogravimétrique (TGA) et des études de calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Nous avons ici synthétisé de nouvelles séries de poly(éther-amide) à substitution méthylique à partir de nouvelles diamines à substitution méthylique avec des diacides disponibles dans le commerce.

## **2A. 1 Expérimental**

### **2A. 1.1 Matériaux**

Tous les solvants / produits chimiques ont été purifiés avant d'être utilisés en suivant les procédures standard.

N, N'- Le diméthylacétamide a été reflué sur de l'oxyde de baryum pendant 4 heures, le liquide a été décanté dans un ballon à fond rond séparé, puis distillé à pression réduite sur de l'hydruure de calcium et stocké sur des tamis moléculaires Linde de type 4 Å.

Le K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a été séché sous vide à 150°C pendant 6h,

O-Cresol, cyclopentanone acheté à Spectrochem et utilisé tel quel.

10% Pd/C, acide 3-mercaptopropanoïque, phosphate de triphényle, 4, 4'-Oxybis(acide benzoïque), 4, 4'-Hexafluoroisopropylidène bis(acide benzoïque), 4,4'-Sulfonyl dibenzoïque et Biphenyl 4, 4' acide dicarboxylique ont été achetés à Sigma Aldrich (USA) et utilisés tels quels.

4-Nitrobenzène chloré acheté à Spectrochem (Inde) et utilisé tel quel.

La pyridine a été refluée avec des pastilles solides d'hydroxyde de potassium, distillée de façon fractionnée et stockée sur des tamis moléculaires Linde de type 4 Å.

La N-Méthyl-2 pyrrolidone (NMP) a été séchée par élimination azeotropique de l'eau avec du benzène pendant 6 h, distillée sous pression réduite et stockée sur des tamis moléculaires Linde de type 4 Å.

### **2A. 1.2 Synthèse du monomère diéther-diamine à substitution méthyle**

#### **2A. 1.2.1 Synthèse du 1, 1-bis(4-hydroxy 3-méthylphényle) cyclopentane (BHMPC)**

Dans un ballon à fond rond de 250 ml à trois cols, équipé d'un tube profond pour le gaz HCl, on a placé un condenseur à reflux et un agitateur magnétique,

64,80 g (0,60 mol) de o-crésol et 8,4 g (0,1 mol) de cyclopentanone et 0,2 ml d'acide 3-mercaptopropanoïque. Pour ce mélange réactionnel, du HCl gazeux sec a été mis en bulles à température ambiante. Le mélange réactionnel devient solide en 2 h. Le mélange réactionnel solide a été dissous dans de l'acétate d'éthyle (600 ml) et neutralisé par lavage avec une solution aqueuse de NaHCO<sub>3</sub> 3 X 200 ml, suivi d'un lavage à l'eau distillée 2 X 200 ml. La couche organique a été séchée sur du sulfate de magnésium, décantée et distillée pour obtenir un liquide visqueux. Puis, après addition d'éther de pétrole dans le liquide visqueux, le produit solide a été séparé. Le produit solide a été lavé à l'eau et séché sous vide. Enfin, le bisphénol a été reprecipité par un mélange méthanol-eau.

Rendement : 15,10 g (65 %) M.P.:140°C

#### **2A. 1.2.2 Synthèse du 1, 1-bis[4-(4-nitro phénoxy)-3-méthyl phényl] cyclopentane (BMNPC)**

Dans un ballon à fond rond de 500 ml à trois cols, équipé d'un tube de protection en chlorure de calcium, d'un fourreau, d'une entrée d'azote gazeux et d'un agitateur magnétique, on a placé 11,28 g (0,04 mol) de 1, 1-bis (4-hydroxy 3-méthyl phényl) cyclopentane (BHMPC) et 12,56 g (0,08 mol) de 4- chloro nitrobenzène dans 60 ml de N, N-diméthyl formamide (DMF), puis on a ajouté 11,04 g (0,08 mol) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anhydre. Le mélange réactionnel résultant a été reflué pendant 8 h. Puis on l'a laissé refroidir à température ambiante et on a ajouté de l'eau dans le mélange réactionnel pour précipiter le produit. Le produit a été isolé par filtration, lavé à l'eau, puis lavé à l'acétate d'éthyle et enfin séché sous vide.

Rendement : 22,86 g (98 %),

M.P. : 270°C.

**IR** : 3062 cm<sup>-1</sup> (Aromatique -CH stretch), 2959, 2870 cm<sup>-1</sup> (Aliphatique -CH stretch) 1505, 1346 cm<sup>-1</sup> (-NO<sub>2</sub> stretching), 1256, 1178 cm<sup>-1</sup> (C-O-C stretching).

**RMN <sup>1</sup>H (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm)** : 8,13 (d, 4H), 7,31 (d, 4H), 7,12 (d, 4H), 6,87 (s, 2H), 2,31(s, 6H), 2,08 (m, 4H), 1,60 (m, 4H).

### 2A. 1.2.3 Synthèse du 1, 1-bis[4-(4-amino phénoxy)-3-méthyl phényl] cyclopentane (BAMPC)

Dans un ballon à fond rond de 250 ml à col unique équipé d'un tube de protection en chlorure de calcium et d'un agitateur magnétique, on a placé 13,10 g (0,025 mol) de 1,1-bis [4-(4-nitro 3-méthyl phénoxy) phényl] cyclopentane (BMNPC) et 0,284 g de Pd/C à 10% et 13,5 g d'hydrate d'hydrazine dans 100 ml d'un mélange 75:25 d'éthanol et de N, N'-diméthyl acétamide. Le mélange réactionnel résultant a été maintenu à la température de reflux pendant 10 h. La progression de la réaction a été surveillée par la CCM. À la fin, le mélange réactionnel a été filtré à chaud pour éliminer le catalyseur. Le filtrat obtenu a été versé dans 500 ml d'eau sous agitation vigoureuse pour donner un produit jaune clair. Enfin, le produit a été filtré, lavé à l'éthanol et séché. Le BAMPC a été recristallisé à partir du système DMAc-eau.

Rendement : 9,86 g (85 %) M.P. : 160°C.

**IR** : 3464, 3377 cm<sup>-1</sup> (-NH<sub>2</sub> stretching), 3010, 2957, 2869, 1276, 1165 cm<sup>-1</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (400MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm)** : 7,28 (s, 2H), 7,11 (d, 2H), 7,02 (d, 2H), 6,78 (s 4H), 3,35 (s, 4H), 6,68 (s, 4H), 2,25(s, 10H), 1,70(m, 4H).

**<sup>13</sup>C NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm)** : 153.93, 149.80, 143.28, 141.84, 129.79, 127.84, 125.26, 119.77, 116.75, 116.27, 54.64, 38.94, 23.02, 16.55.

### 2A. 1.3 Synthèse d'homopolymères (éther-amides) à partir de 1,1-bis[4-(4-amino phénoxy)-3-méthyl phényl] cyclopentane

Dans un ballon à fond rond de 100 ml à trois cols, équipé d'un condenseur à reflux, d'un agitateur magnétique, d'un tube de protection en chlorure de calcium et d'une entrée d'azote gazeux, ont été placés 0.464 g (0,001 mol) de 1, 1-bis [4-(4-amino phénoxy)-3-méthyl phényl] cyclopentane (BAMPC), 0.258 g (1mmol) de 4,4'-dicarboxydiphényl éther (ODCA), 0,115 g de chlorure de lithium [5 % en poids par rapport au mélange de solvant N-méthyl pyrrolidone (NMP) et pyridine] et 0,744 g (0,63mL, 2,4mmol) de phosphite de triphényle (TPP), 0,5mL de pyridine et 2mL de NMP. Le mélange a été bien mélangé et la température a

été lentement portée à 100°C sur une période de 30 minutes. Le mélange a été chauffé à 100°C pendant 3h sous azote. Après refroidissement, la solution visqueuse résultante a été versée dans 200 ml de méthanol rapidement agité. Le polymère précipité (HPA-1) a été filtré, lavé avec du méthanol et séché. Le polymère a été purifié en le dissolvant dans du N, N-diméthylformamide (DMF) et en le reprecipitant dans du méthanol. Il a été filtré, lavé avec du méthanol et séché sous vide à 100°C pendant 6 h. Le rendement du polymère HPA-1 était de 99% et la viscosité dans le DMF était de 0,45 dL/g.

Les autres poly(éther-amides) HPA -2 à HPA -4 ont été synthétisés avec différents diacides par un procédé similaire.

### **Spectre IR**

**HPA-1** : 3300 (tronçon N-H), 2970, 2877, 1648 (C=O), 1596, 1223, 1164, 756, cm-1

**HPA-2** : 3429(N-H stretch), 2954, 2850, 1647(C=O), 1607, 1225, 1165,750 cm-1

**HPA-4** : 3311(tronçon N-H), 2968, 2865, 1660 (C=O), 1606, 1226, 1207 (tronçon C-F), 1173 748 cm-1

### **2A.2 Résultats et discussion**

Les polyamides aromatiques ont fait l'objet d'une attention particulière en ce qui concerne la production de matériaux de haute performance en raison de leur résistance chimique, de leur stabilité thermique et de leurs propriétés mécaniques et électriques exceptionnelles. Toutefois, leurs applications sont limitées en raison de leur faible solubilité dans les solvants organiques et des températures de transition vitreuse extrêmement élevées qui les rendent très difficiles à traiter par des méthodes de revêtement par centrifugation ou de thermoformage. De nombreux efforts ont été déployés pour créer des polymères aromatiques de structure améliorée, présentant une solubilité et une transformabilité accrues tout en conservant leur grande stabilité thermique. Il est bien connu que la solubilité des polymères est souvent améliorée lorsque des liaisons flexibles telles que [-O-

,  $\text{CH}_2$ -,  $-\text{SO}_2$ -,  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2$ ], des groupes pendants volumineux (tels que t-butyle, méthyle, adamantyle, etc.) sont utilisés le long du squelette du polymère. ) sont utilisés le long du squelette du polymère. Si la fraction est choisie avec précaution, il est possible d'améliorer la solubilité sans sacrifier les propriétés thermiques et mécaniques dans une large mesure.

Dans cet article, la synthèse et la caractérisation de quatre nouveaux poly(éther-amides) contenant des fragments cyclopentylidène et un groupe méthyle pendant dans la chaîne principale a été rapportée à partir de la réaction de polycondensation du 1,1-bis[4-(4-amino phénoxy)-3-méthyl phényl] cyclopentane avec des diacides disponibles dans le commerce, à savoir 4,4'-Oxybis(acide benzoïque), 4,4'-Hexafluoroisopropylidène bis(acide benzoïque), 4,4'-Sulfonyl dibenzoïque et Biphenyl 4,4' acide dicarboxylique en utilisant la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), le triphénylphosphite et la pyridine comme agents de condensation. Ces polymères ont une fraction cyclopentylidène aliphatique, une substitution méthyle pendante et une liaison éther dans la chaîne principale pour améliorer la solubilité dans les solvants organiques par rapport aux polyamides aromatiques.

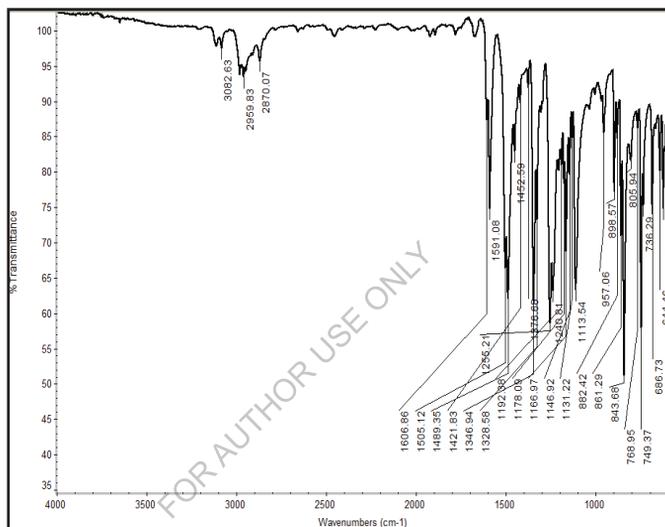
## Synthèse du monomère

### 2A.2.1 Synthèse du 1, 1-bis[4-(4-amino phénoxy)-3-méthyl phényl] cyclopentane

Dans une première étape, la cyclopentanone a été mise à réagir avec du o-crésol en utilisant du gaz HCl en présence d'acide 3-mercapto propanoïque comme catalyseur pour obtenir le bisphénol (BHMPc). Le bisphénol réagit ensuite avec le 4-chloronitrobenzène en présence de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  anhydre pour donner un composé dinitro intermédiaire, à savoir le 1,1-bis [4-(4-nitro phénoxy)-3-méthyl phényl] cyclopentane (BHMPc). Le BMNPC pur a été caractérisé par spectroscopie FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$ .

Le schéma 2A.1 décrit la voie à suivre pour la synthèse de diamines contenant des liaisons éther préformées.

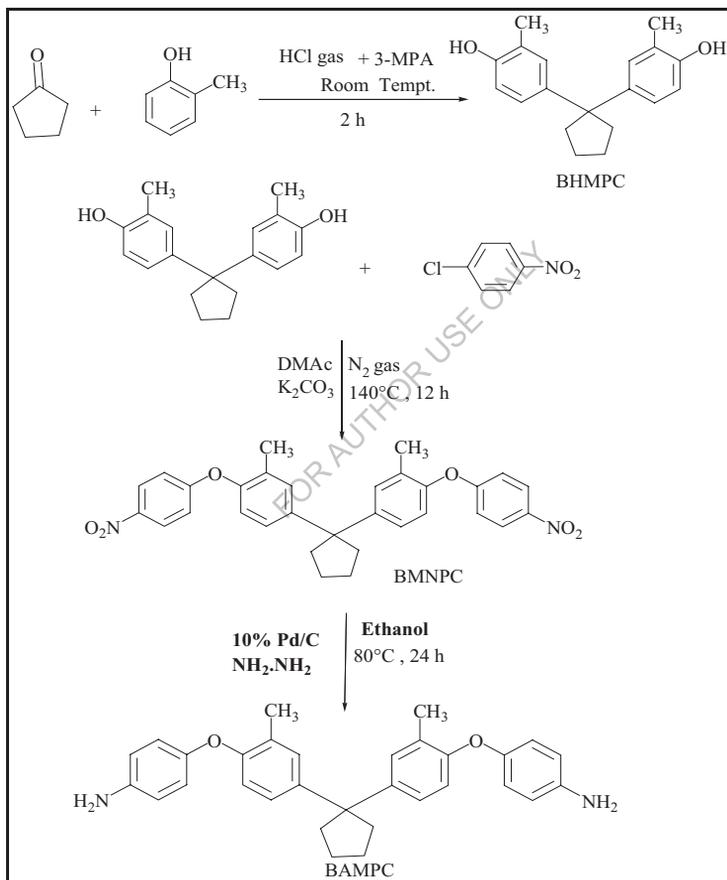
Le spectre FT-IR de la PNCM (**Fig 2A.1**) présentait des bandes d'absorption caractéristiques à 1505 cm<sup>-1</sup> (étirement asymétrique -NO<sub>2</sub>) et 1346 cm<sup>-1</sup> (étirement symétrique -NO<sub>2</sub>). Les bandes à 3062 et 2959 cm<sup>-1</sup> ont été attribuées respectivement à l'étirement aromatique -CH et à l'étirement aliphatique -CH. La bande à 1255 et 1178 présente un étirement C-O-C qui indique la présence de liaisons éther dans le composé di-nitro.



**Fig 2A.1** Spectre FT-IR du 1,1-bis [4-(4-nitro phénoxy)-3-méthyl phényl] cyclopentane

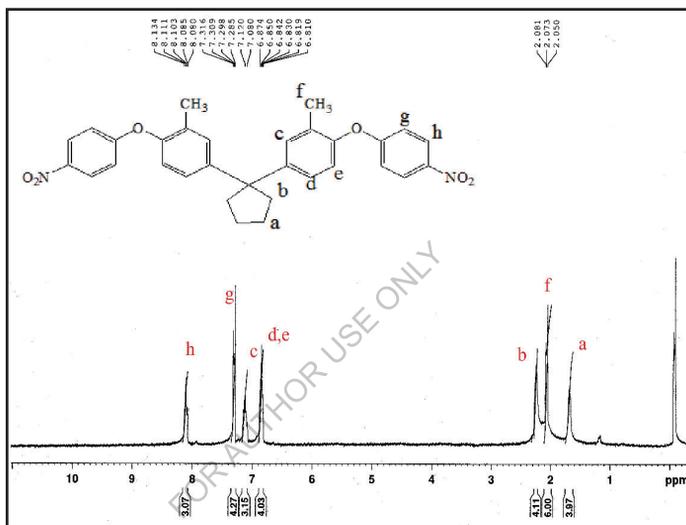
Le spectre RMN <sup>1</sup>H du BMNPC est représenté à la **figure 2A.2**. Les protons aromatiques "h" et "g" apparaissent dans la gamme de 8,13 δ, ppm et 7,31 δ, ppm en doublet et qui correspond aux protons aromatiques du cycle phényle attaché au groupe nitro. Les protons aromatiques "c", "d" et "e" sont apparus dans la gamme de 7,12 δ, ppm et 6,87 δ, ppm en tant que singulet et doublet respectivement, ce qui correspond aux protons aromatiques du cycle phényle rattachés au cycle cyclopentane. Le proton "f" flanqué de deux groupes méthyle a présenté un pic à 2,08 δ, ppm en simplet et les protons aliphatiques "a" et "b" sont apparus sous forme de deux multiplets à 1,60 et 2,31 δ, ppm, respectivement.

Dans l'étape suivante, le BMNPC a été réduit à la diamine, à savoir le 1,1-bis[4-(4-amino phénoxy)-3-méthyl phényl] cyclopentane (BAMPC) par hydrogénation catalytique à l'aide d'hydrate d'hydrazine et de Pd-C (10 % en poids). La diamine brute a été purifiée par recristallisation à partir d'eau DMAc et a été caractérisée par FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{CNMR}$  et spectroscopie de masse.

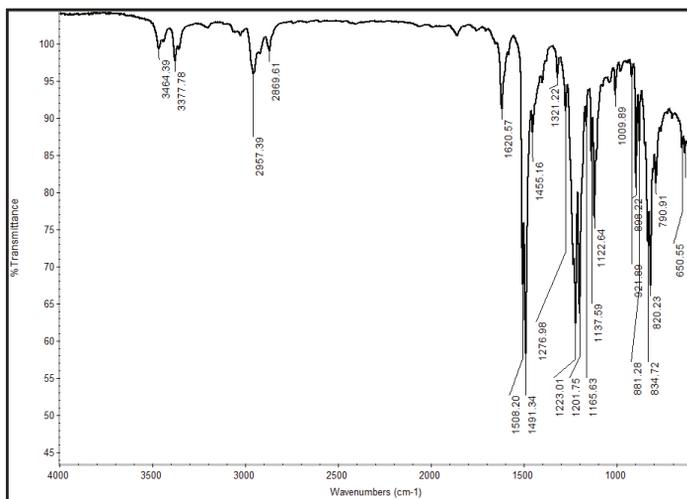


**Schéma 2A.1** Synthèse du 1,1-bis[4-(4-amino phénoxy)- 3-méthyl phényl]cyclopentane

Le spectre FT-IR des BAMPC (**Fig 2A.3**) a montré des bandes d'absorption d'étirement N-H à 3464 (étirement N-H asymétrique) et 3377 cm<sup>-1</sup> (étirement N-H symétrique) et d'étirement C-O-C à 1223 cm<sup>-1</sup> et 1122 cm<sup>-1</sup>. La bande à 3010 cm<sup>-1</sup> est due à l'étirement C-H aromatique et la bande à 2957 et 2869 cm<sup>-1</sup> est due à l'étirement C-H aliphatique de la fraction cyclopentane.



**Fig 2A.2** Spectre RMN <sup>1</sup>H du 1, 1-bis [4-(4-nitro phénoxy)-3-méthyl phényl] cyclopentane



**Fig 2A.3** Spectre FT-IR du 1,1-bis [4- (4-amino phénoxy)- 3-méthyl phényl] cyclopentane

Le spectre RMN <sup>1</sup>H du 1,1-bis[4-(4-aminophénoxy)-3-méthylphényl]cyclopentane (BAMPC) est représenté sur la **figure 2A.4**.

Les protons aliphatiques "a" et "b" ont été observés pour le groupe méthylène du cycle cyclopentylidène à 1,70 et 2,25 δ, ppm. Les protons aliphatiques "f" à 2,25 δ, ppm se chevauchent avec le proton "b" et il correspond au groupe méthyle attaché au cycle aromatique. Les protons aromatiques "d" et "e" ont présenté des pics à 6,78 et 6,68 δ, ppm, appelés respectivement doublet. Le proton aromatique "g" et "i" est apparu sous forme de doublet à 7,02 δ, ppm et 7,28 δ, ppm correspondant au cycle phényle attaché au cycle cyclopentylidène. Le proton "h" est apparu sous forme de singulet à 7,11 δ, ppm. Le signal à 3,35 δ, ppm est dû aux protons -NH<sub>2</sub>.

**La figure 2A.5** présente le spectre RMN du <sup>13</sup>C du 1,1-bis [3-méthyl-4 (4-amino phénoxy) phényl]cyclopentane (BAMPC) ainsi que les affectations. Le spectre RMN du <sup>13</sup>C a montré quatorze signaux RMN à 14 types d'atomes de carbone différents. Les signaux RMN sont apparus à 127,84, 125,26, 119,77, 116,75,



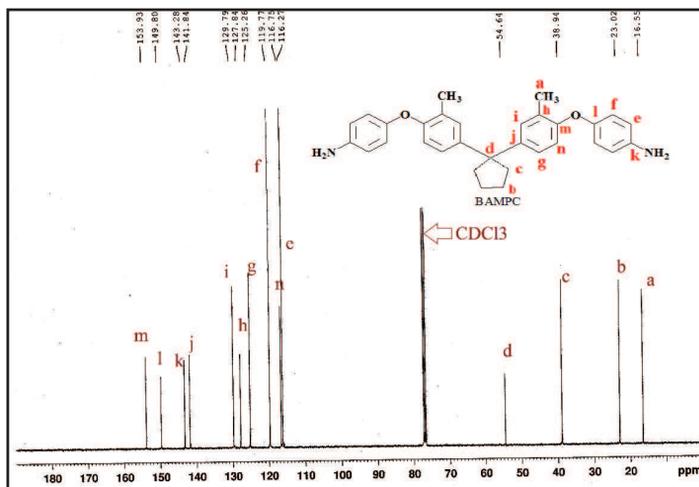


Fig 2A.5 Spectre RMN <sup>13</sup>C du 1,1-bis [4-(4-amino phénoxy) - 3-méthyl phényl] cyclopentane

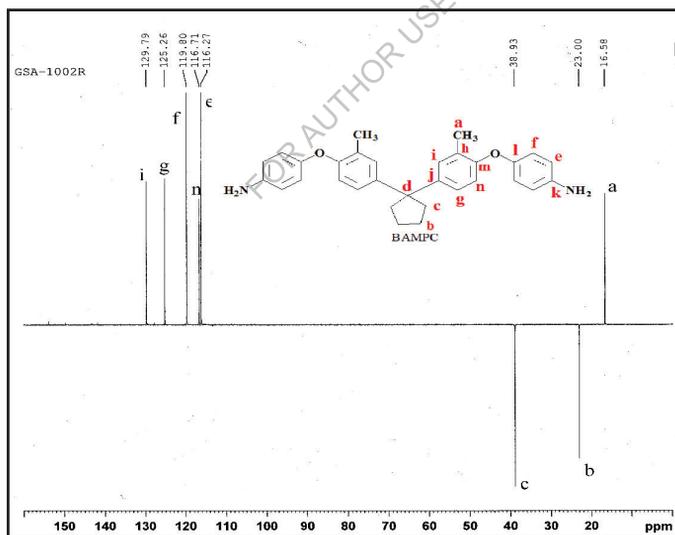
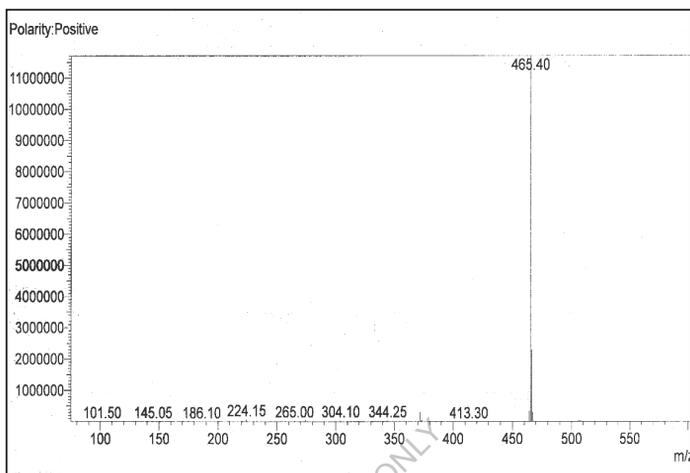


Fig 2A.6 Spectre DEPT-135 du 1,1-bis [4-(4-amino phénoxy)-3-méthyl phényl] cyclopentane

Le spectre de masse de la BAMPC (Fig-2A.7) a montré un pic d'ion moléculaire à  $m/e$  465 correspondant au poids moléculaire de la BAMPC.



**Fig 2A.7** Spectre de masse du 1,1-bis [4-(4-amino phénoxy)-3-méthyl phényl] cyclopentane

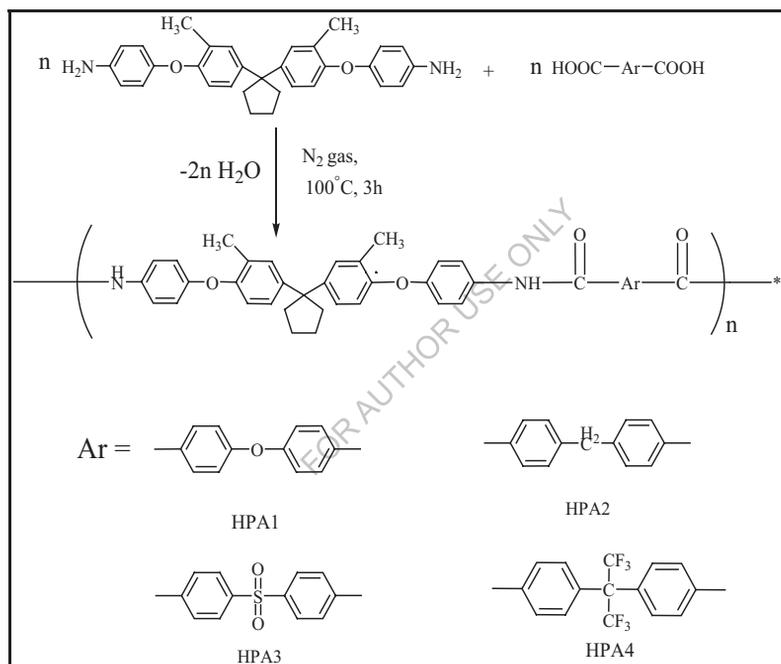
## Synthèse de polymères

### 2A.2.2 Synthèse de poly(éther-amide)s à partir de 1, 1-bis[4-(4-amino phénoxy)-3-méthyl phényl] cyclopentane

Comme indiqué dans le schéma 2A.2, une série de nouveaux polyamides aromatiques a été synthétisée par la polycondensation par phosphorylation directe de Yamazaki du 1,1-bis[4-(4-amino phénoxy)-3-méthyl phényl] cyclopentane avec divers diacides aromatiques dans le NMP contenant du chlorure de lithium en utilisant du phosphite de triphényle et de la pyridine comme agents de condensation.

La technique de polycondensation directe décrite par Yamazaki et al est une méthode de laboratoire bien acceptée et très utile pour la synthèse des polyamides [164-166]. Cette méthode comprend la polycondensation en un seul pot de diamines aromatiques avec des diacides aromatiques en présence d'un phosphite d'aryle tel que le phosphite de triphényle et d'une base organique telle que la

pyridine. L'ajout de sels inorganiques tels que LiCl augmente la solubilité du polymère et maximise les poids moléculaires atteignables. L'avantage de cette technique est qu'elle évite l'utilisation de chlorures de diacides sensibles à l'humidité. Les réactions de polycondensation ont été effectuées à 100°C pendant 3h. Les polymérisations ont été homogènes tout au long de la réaction et ont permis d'obtenir des solutions de polymères visqueux. Les résultats de la polymérisation sont résumés dans le **tableau 2A.1**.



**Schéma 2A.2** Synthèse de polyéther-amides à partir de 1,1-bis [4-(4-amino phénoxy)-3-méthyl phényl] cyclopentane

**Tableau 2A.1** Rendement et viscosité des poly (éther-amide)

Polymère	Monomères		Rende	Viscosité inhérente dL/g <sup>a</sup>
	Diamine	Diacides	ment en	
<b>HPA-01</b>	BAMPC	ODCA	99	0.45
<b>HPA-02</b>	BAMPC	BPDCA	99	0.41
<b>HPA-03</b>	BAMPC	SDCA	95	0.50
<b>HPA-04</b>	BAMPC	6-ADCA	99	0.46

<sup>a</sup>La viscosité inhérente a été mesurée à une concentration de 0,5 % (P/V) dans le DMF à 30 °C

Les viscosités inhérentes des polyamides étaient comprises entre 0,41 et 0,50 dL/g, ce qui indique la formation de polymères de poids moléculaire moyen à raisonnablement élevé. Des films de polyamides résistants, transparents et flexibles ont pu être coulés à partir de leurs solutions DMF.

#### Caractérisation structurelle

La formation de polyamides a été confirmée par la spectroscopie FT-IR. La **figure 2A.8** illustre le spectre FT-IR du polyamide HPA-1 dérivé du 1,1-bis [4-(4-amino phénoxy)-3-méthyl phényl]cyclopentane et du 4,4'-Oxybis(acide benzoïque). La formation de polyamide a été caractérisée par la fréquence d'étirement du -NH en tant que large bande autour de 3300 cm<sup>-1</sup>. En raison de la liaison hydrogène, la bande de vibration d'étirement >C=O s'est déplacée vers un nombre d'ondes inférieur et est apparue à 1648 cm<sup>-1</sup>.

Le polymère HPA-4 (Fig-2A.9) a montré des bandes d'absorption similaires, qui sont légèrement décalées vers le côté des basses fréquences, à savoir à 3311 (étirement N-H), 1492 (flexion N-H), 1660 cm<sup>-1</sup> (étirement C=O de l'amide).

La disparition des pics de -COOH & -NH<sub>2</sub> et l'apparition des pics d'amide carbonyle & -NH confirment la formation de polyamides.

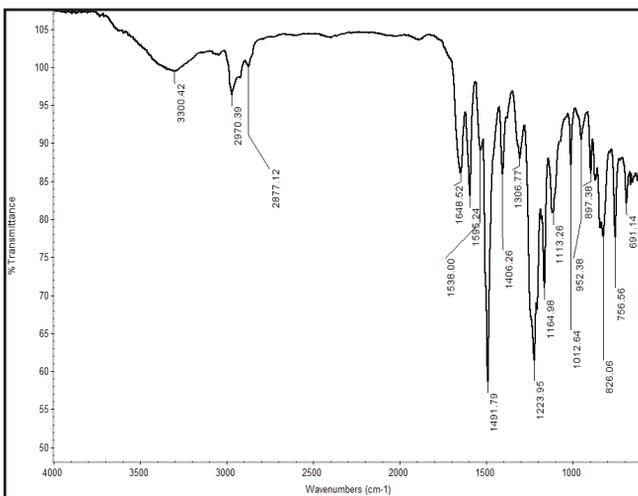


Fig 2A.8 Spectre FT-IR du HPA-1

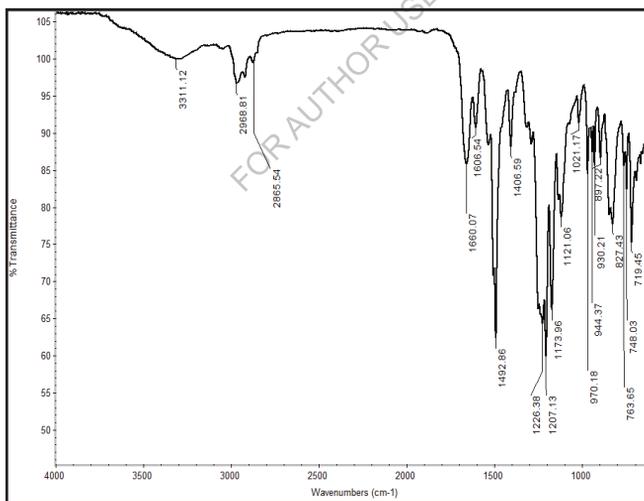


Fig 2A.9 Spectre FT-IR du HPA-4

### 2A. 2.3 Propriétés du poly(éther-amide)

#### Solubilité des polyamides

La solubilité des polyamides a été testée dans divers solvants organiques à une concentration de 3 % en poids et les données sont résumées dans le tableau 2A.2.

**Tableau 2A.2** Comportement de solubilité des poly (éther-amide)

Polymère	Solvants								
	DMF	DMAc	DMSO	NMP	m-Cresol	THF	CHCl <sub>3</sub>	DCM	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>HPA-01</b>							-	-	
<b>HPA-02</b>			-				-	-	
<b>HPA-03</b>							-	-	
<b>HPA-04</b>			-				-	-	

+ : Soluble ;

- : Insoluble à la chaleur ;

± : Peu soluble

Les polyamides étaient solubles dans le DMF, le DMAc, le DMSO, le NMP, le m-crésol et le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, soit à température ambiante, soit par chauffage. Alors que les polyamides de référence dérivés de diacides rigides comme le biphenyl-4, l'acide 4'dicarboxylique ou l'acide téréphtalique avec la 1,3-phénylène diamine étaient insolubles dans les solvants ci-dessus [167-169]. L'amélioration de la solubilité des polyamides contenant un noyau de cardo cyclopentylidène et un groupe méthyle pendant, par rapport à celle des polymères de référence, pourrait être attribuée à la présence d'un noyau de cyclopentane et d'un groupe méthyle. Le cycle cardo cyclopentylidène et le groupe méthyle pendant le long du squelette du polymère réduisent considérablement les fortes interactions moléculaires des polymères aromatiques à chaîne rigide, produisant un effet de séparation de chaîne efficace qui empêche leur tassement en chaîne et augmente le volume libre. Le tassement perturbé des chaînes macromoléculaires facilite la diffusion des petites molécules de solvant, ce qui entraîne une amélioration de la solubilité.

## Propriétés thermiques

Le comportement thermique des polymères a été évalué au moyen de la thermogravimétrie dynamique et de la calorimétrie différentielle à balayage. Le **tableau 2A.3** intègre les données thermiques telles que la température de transition vitreuse (Tg), la température de décomposition initiale (Ti), la température pour une perte de 10 % en poids (Td) et le poids résiduel à 900°C.

**Tableau 2A.3** Propriétés physiques des poly (éther-amide)

Polymère	Comportement thermique <sup>b</sup>			
	T <sub>i</sub> °C	Td °C	Résidu % en poids à 900°C	Tg °C
<b>HPA-1</b>	297	448	16	225
<b>HPA-2</b>	285	401	25	240
<b>HPA-3</b>	285	472	33	245
<b>HPA-4</b>	283	457	29	196

<sup>b</sup> Température à laquelle le début de la décomposition a été enregistré par TG à une vitesse de chauffage de 10°C /min.

Tg- Température de transition vitreuse déterminée lors du second chauffage par DSC à une vitesse de 10°C /min

Td - Température de décomposition de 10

T<sub>i</sub> - Température de décomposition initiale.

La stabilité thermique des polyamides a été déterminée par analyse thermogravimétrique (TGA) à une vitesse de chauffage de 10°C/min sous atmosphère d'azote. Les courbes de TG des polyamides sont présentées à la **figure 2A.10**.

Les valeurs de décomposition de 10% (Td) obtenues à partir des courbes TG pour les polyamides étaient comprises entre 401 et 472°C indiquant leur bonne stabilité thermique, qui pourrait évidemment être attribuée à la structure des monomères diamine et diacide. Le long de la série de valeurs de Td maximale des polyamides obtenues pour le HPA-3 qui est due à la structure

du diacide. Le résidu pondéral des polyamides lorsqu'ils sont chauffés à 900°C dans l'azote était de l'ordre de 16-33%.

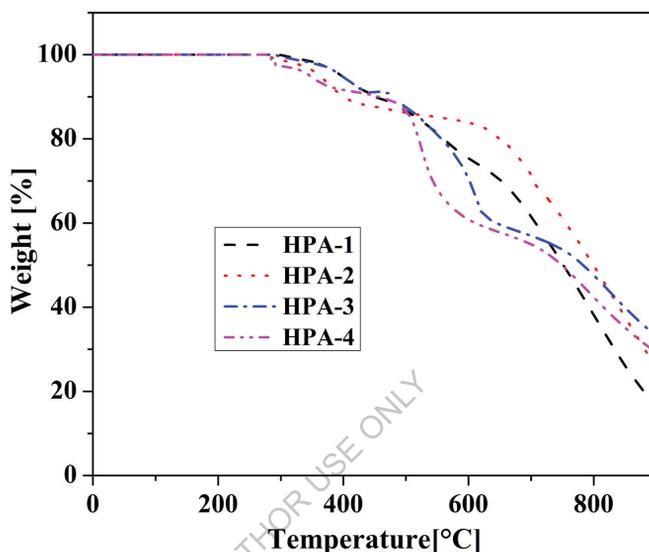


Fig 2A.10 Courbe TGA des polyamides HPA-1 à HPA-4.

La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des polyamides a été évaluée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les valeurs de  $T_g$  ont été obtenues à partir de seconds balayages par chauffage d'échantillons de polyamides à une vitesse de chauffage de 10°C/min. Les courbes de DSC sont reproduites à la **figure 2A.11** et les valeurs de  $T_g$  sont données dans le tableau 2A.3.

Les  $T_g$  des polyamides contenant la fraction cardo cyclopentylidène étaient comprises entre 196°C et 245°C. L'ordre croissant de la  $T_g$  correspond à l'augmentation de la rigidité du diacide. Le polyamide HPA-4 présente la valeur de  $T_g$  la plus faible (196°C) en raison des substituants trifluorométhyle du monomère diacide qui gênent le tassement de la chaîne et augmentent le volume libre. Le HPA-3 a présenté la valeur  $T_g$  la plus élevée (245°C) parmi la série des

polyamides en raison de la striction du diacide. Ces résultats sont raisonnables et peuvent être attribués au fait que la fraction de cardo cyclopentylidène et les groupes méthyle pendants le long du squelette du polymère, qui agit comme un plastifiant interne, augmentent le volume libre et augmentent ainsi la mobilité segmentaire, ce qui entraîne une réduction de la Tg. Une grande différence de Tg et de température de décomposition des polyamides offre une large fenêtre de traitement.

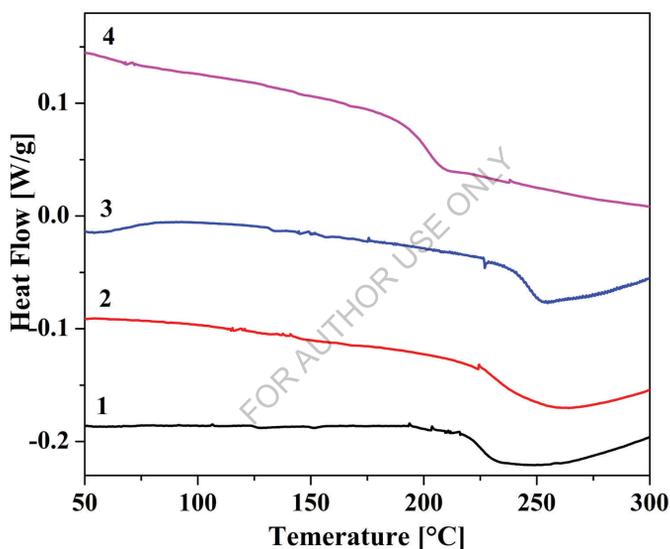


Fig 2A.11 Courbe DSC des polyamides HPA-1 à HPA-4.

Les diffractogrammes aux rayons X des polyamides dérivés du 1, 1-bis [4-(4-amino 3-méthyl phénoxy) phényle] cyclopentane et des diacides aromatiques sont présentés à la **figure 2A.12**.

Les diffractogrammes aux rayons X de tous les polymères présentait un large halo dans la région du grand angle (à environ  $2\theta \approx 20^\circ$ ) indiquant que tous les polymères étaient de nature amorphe. Ce résultat pourrait s'expliquer par la

présence de groupes méthyle pendants et de la fraction cardo cyclopentylidène dans le squelette du polymère, ce qui a empêché le tassement des chaînes de polymères et a diminué les forces intermoléculaires, entraînant par la suite une diminution de la cristallinité. Ce comportement a été bien soutenu par la solubilité des polymères.

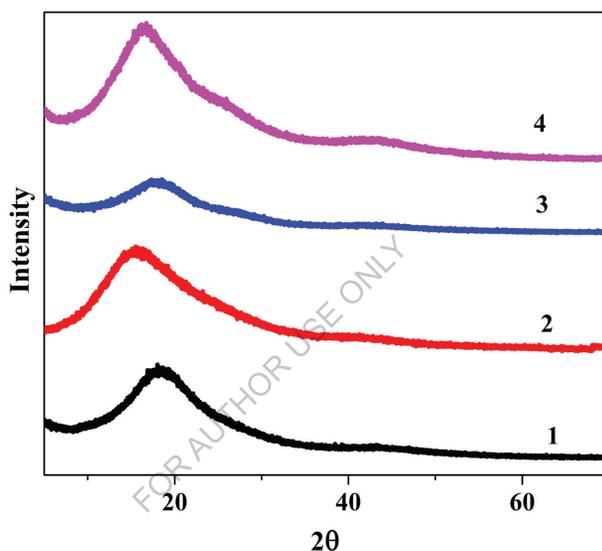


Fig 2A.12 Courbe XRD des poly(éther-amide)s HPA-1 à HPA-4

### 2A.3 Résumé et conclusions

Sur la base des résultats présentés, le résumé et les conclusions qui suivent ont été tirés.

- Nouveau monomère ; le 1,1-bis[4-(4-amino phénoxy)-3-méthyl phényl] cyclopentane (BAMPC), a été synthétisé et caractérisé par des techniques de constante physique, d'IR, de RMN et de spectre de masse.
- Une série de nouveaux polyamides (HPA-1 à HPA-4) contenant un groupe méthyle pendent et un fragment de cardo cyclopentylidène a été synthétisée

par la polycondensation directe de 1, 1-bis [4-(4-amino phénoxy)-3-méthyl phényl] cyclopentane et de diacides aromatiques.

- Les viscosités inhérentes des nouveaux polyamides étaient comprises entre 0,41 et 0,50 dL/g, ce qui indique la formation de polymères de poids moléculaire moyen à élevé.
- Les polyamides se sont avérés solubles dans le DMF, le DMAc, le DMSO, le NMP et le *m-crésol* à température ambiante ou lors d'un chauffage. Cela indique que l'incorporation d'un groupe méthyle flexible pendant, d'une liaison éther et d'une fraction cardo cyclopentylidène conduit à une amélioration significative de la solubilité des polyamides.
- Des films résistants, transparents et flexibles des polyamides pourraient être coulés à partir de la solution DMAc.
- Les diagrammes de diffraction des rayons X à grand angle ont indiqué que les polyamides contenant le groupe méthyle pendant et le cardo cyclopentylidène étaient de nature amorphe.
- Les valeurs de Td pour les polyamides étaient comprises entre 401 et 472°C, ce qui indique une bonne stabilité thermique des polyamides.
- Les valeurs Tg des polyamides étaient comprises entre 196 et 245°C. La baisse des valeurs Tg des polyamides pourrait être attribuée à la présence de la fraction cardo cyclopentylidène, de groupes méthyle pendants ainsi que de diacides commerciaux utilisés dans la polymérisation.
- Une grande différence de Tg et de température de décomposition des polyamides offre une large fenêtre de traitement pour cette nouvelle série de polyamides.

## Chapitre 2B

*Synthèse et caractérisation des copoly(éther-amide) à base de monomères de diamine substituée par un groupe méthyle par la méthode de polycondensation à basse température.*

FOR AUTHOR USE ONLY

---

Ces dernières années, divers efforts ont été déployés pour améliorer la transformabilité et la solubilité des polyamides par l'altération chimique de leur structure. Ces reformations structurelles peuvent être provoquées soit par la production de nouvelles diamines, soit par la synthèse de nouveaux diacides qui constituent finalement le squelette du polymère. Des études antérieures ont montré que l'intégration de groupes cardo tels que le cyclododécylidène (170 171), l'adamantine (172 173), le tricyclo (5.2.1.0), le décane (174 175), le *tert-butylcyclohexylidène* (176) dans le squelette des polyamides permet d'obtenir des polymères plus solubles tout en conservant une grande stabilité thermique. La synthèse et la caractérisation des co-poly(éther-amides) à partir du monomère cardo diamine nouvellement préparé, à savoir le 1, 1-bis[4-(4-amino phénoxy)-3-méthyl phényl] cyclopentane (BAMPC) et le IPC/TPC commercial, sont signalés dans le présent travail.

## **2B. 1 Expérimental**

### **2B.1.1 Matériaux**

Le chlorure d'isophthaloyle (IPC) et le chlorure de téréphtaloyle (TPC) ont été achetés à Sigma Aldrich et utilisés tels quels.

Carbonate de lithium séché sous vide à 150°C pendant 6 h.

### **2B. 1.2 Synthèse de la diéther-diamine à substitution méthyle**

Le même monomère diéther-diamine, c'est-à-dire le 1,1-bis[4-(4-amino phénoxy)-3-méthyl phényl] cyclopentane synthétisé en 2A.1.2 a été utilisé pour la synthèse de Co-poly(éther-amide)s.

### **2B. 1.3 Synthèse des copoly(éther-amides) à partir du 1,1-bis[4-(4-amino phénoxy)-3-méthyl phényl] cyclopentane**

Dans un ballon à fond rond de 100 ml à trois cols, équipé d'un agitateur magnétique, on a placé 0,464 g (0,001 mol) de 1, 1-bis[4-(4-amino phénoxy)-3-méthyl phényl] cyclopentane (BAMPC) et 3 ml de DMAc sec dans le ballon. Le mélange a été agité sous atmosphère d'azote jusqu'à ce que la dissolution soit

complète. Le mélange réactionnel a été refroidi à  $-15^{\circ}\text{C}$  à l'aide d'un mélange glace-sel. Ensuite, 0,203 g (0,001 mol) de chlorure de téréphtaloyl a été ajouté en deux lots et maintenu sous agitation pendant 2 h à  $0^{\circ}\text{C}$  et 12 h à température ambiante. Le mélange réactionnel a été neutralisé avec 0,075 g (0,00104 mol) de carbonate de lithium et chauffé à  $80^{\circ}\text{C}$ , pendant 20 min. Il a ensuite été dégazé sous vide et le polymère a été précipité en versant une solution visqueuse de polymère dans un excès de méthanol rapidement agité. Le polymère précipité a été filtré, lavé à l'eau et enfin au méthanol. Il a été séché à  $80^{\circ}\text{C}$  sous vide pendant 6 h. Le rendement du polymère (CPA-1) était de 99% et la viscosité inhérente du polymère était de 0,83 dL/ g.

Les autres copoly(éther-amide)s CPA-2 à CPA-5 ont été synthétisés en utilisant une procédure similaire, où dans un mélange de différentes proportions molaires en % de (TPC) et (IPC) ont été polycondensés avec du BAMPC.

### **Spectre IR**

**CPA 1** : 3297 (étendue N-H), 2919, 2860, 1666 (C=O), 1606, 1206, 1182, 720  $\text{cm}^{-1}$

**CPA 3** : 3297 (étendue N-H), 2970, 2865, 1649(C=O), 1602, 1225, 1182, 722  $\text{cm}^{-1}$

**CPA 5** : 3306 (étendue N-H), 2919, 2865, 1660 (C=O), 1603, 1207, 1182, 722  $\text{cm}^{-1}$

### **2B.2 Résultats et discussion**

Les polyamides aromatiques ont une valeur marchande, car les fibres et les films de ces polymères possèdent non seulement d'excellentes propriétés physiques à température ambiante, mais conservent leur résistance et leur excellente réponse à la charge à des températures élevées pendant une longue période. La plupart de ces polyamides sont synthétisés à partir de diamines aromatiques et de chlorures de diacides aromatiques par la méthode de polycondensation en solution à basse température. Beaucoup de ces polymères thermiquement stables sont difficiles à traiter en raison de leur solubilité limitée.

Plusieurs tentatives ont été faites pour modifier les polyamides aromatiques afin d'obtenir une solubilité et une stabilité thermique supérieures.

Dans le présent travail, une diamine contenant un fragment cyclopentylidène, à savoir le 1,1-bis[4-(4-amino phénoxy)-3-méthyl phényl]cyclopentane (BAMPC), contenant un substituant méthyle pendant, un cycle cardo cyclopentylidène et une liaison éther, a été préparée et utilisée comme élément de base pour la synthèse d'homo et de copolyamides avec le TPC/IPC.

### **2B.2.1 Synthèse du 1, 1-bis [4-(4-amino phénoxy)-3-méthyl phényl] cyclopentane**

Le nouveau bis (éther-amine), à savoir le 1,1-bis [4-(4-amino phénoxy)-3-méthyl phényl] cyclopentane (BAMPC), a été produit à partir de la cyclopentanone en plusieurs étapes (**schéma 2A.1**), comme indiqué au **chapitre 2A**.

Le 1,1-bis (4-hydroxy 3-méthylphényle) cyclopentane a été obtenu comme décrit au **chapitre 2A**. Le 1,1-bis [4-(4-nitro phénoxy)-3-méthyl phényl]cyclopentane (BMNPC) a été synthétisé par condensation du 1,1-bis(4-hydroxy 3-méthyl phényl) cyclopentane avec du 4-chloro nitrobenzène. La structure du (BMNPC) a été confirmée par des spectres RMN <sup>1H</sup> IR.

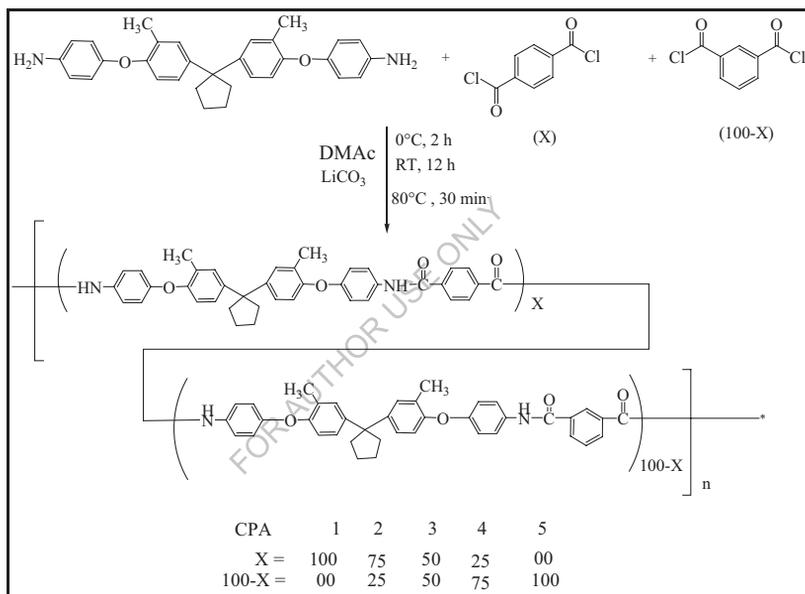
Le 1,1-bis [4-(4-amino phénoxy)-3-méthyl phényl] cyclopentane (BAMPC) a été préparé par hydrogénation catalytique du composé bis (éther-nitro) BMNPC en utilisant la réduction catalysée par l'hydrogène Pd/C. La structure du nouveau bis(éther-amine) (BAMPC) a été confirmée par IR, RMN <sup>1H</sup>, RMN <sup>13C</sup> et spectres de masse.

### **2B.2.2 Synthèse de Co-poly(éther-amide)s à partir de 1, 1-bis[4-(4-amino phénoxy)-3-méthyl phényl] cyclopentane**

Des copoly(éther-amides) contenant un fragment de cardo cyclopentylidène et des groupes méthyle ont été synthétisés par une réaction de polycondensation en solution à basse température de 1,1-bis[4-(4-amino phénoxy)-3-méthyl phényl] cyclopentane et d'IPC et/ou de PTC dans du DMAc à température

ambiante (**schéma 2B.1**). Les rapports d'alimentation IPC/TPC variaient de 25 % à 100 %. Les polymères résultants ont été précipités en versant les solutions visqueuses dans du méthanol.

Le rendement et la viscosité des copoly(éther-amides) sont présentés dans le **tableau 2B.1**. Tous les polymères ont été obtenus avec de bons rendements (98 à 99 %). Les viscosités inhérentes des polymères étaient comprises entre 0,81 et 0,84 dL/g, ce qui indique la formation de polymères de poids moléculaire élevé.



**Schéma 2B.1** Synthèse de poly (éther-amide) à partir de 1,1-bis [4- (4-amino phénoxy)- 3-méthyl phényl] cyclopentane

### Caractérisation structurale

Les copolyamides ont été caractérisés par FT-IR. Un spectre FT-IR représentatif du polyamide CPA-1 à base de 1,1-bis [4-(4-amino phénoxy)-3-méthyl phényl] cyclopentane et de TPC est présenté à la **figure 2B.1**. Le spectre FT-IR du polyamide a montré la fréquence d'étirement de -NH comme une large

bande à 3297 cm<sup>-1</sup>. La bande amide-I, associée à la vibration d'étirement du groupe carbonyle, est apparue à 1666 cm<sup>-1</sup>. La bande amide-II, attribuée au couplage de la flexion du -N-H, est apparue à 1491 cm<sup>-1</sup>.

**Tableau 2B.1 Rendement et viscosité des co-poly(éther-amide)s**

Polymère	Monomères			Rendement en	Viscosité inhérente dL/g <sup>a</sup>
	Diamine (BAMPC) mol %	TPC mol %	IPC mol %		
CPA-1	100	100	0	99	0.83
CPA-2	100	75	25	98	0.84
CPA-3	100	50	50	99	0.82
CPA-4	100	25	75	99	0.83
CPA-5	100	0	100	99	0.81

<sup>a</sup>La viscosité inhérente a été mesurée à une concentration de 0,5% (P/V) dans le DMF à 30°C

Le polymère CPA-3 (**Fig 2B.2**) a montré des bandes d'absorption similaires à 3297 (étirement N-H), 1501 (flexion N-H), 1649 cm<sup>-1</sup> (étirement C=O de l'amide).

Le spectre FT-IR du polyamide CPA-5 à base de 1,1-bis [3-méthyl-4-(4-amino phénoxy)phényl] cyclopentane et de la CIB est présenté sur la **figure 2B.3**. Le spectre FT-IR du polyamide a montré la fréquence d'étirement de -NH comme une large bande à 3306 cm<sup>-1</sup>. La bande amide-I, associée à la vibration d'étirement du groupe carbonyle, est apparue à 1660 cm<sup>-1</sup>. La bande amide-II, attribuée au couplage de la flexion du -N-H, est apparue à 1536 cm<sup>-1</sup>.

Tous les autres poly (éther-amide) CPA-1, CPA-3 et CPA-5 présentaient également des bandes d'absorption caractéristiques fortes à environ 1225 et 1182 cm<sup>-1</sup> (étirement asymétrique et symétrique C - O -C, dû au groupe éther).

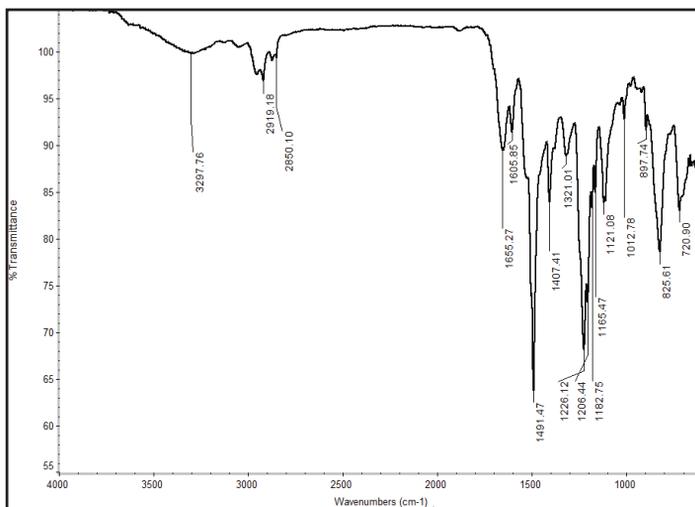


Fig 2B.1 Spectre FT-IR de la CPA-1

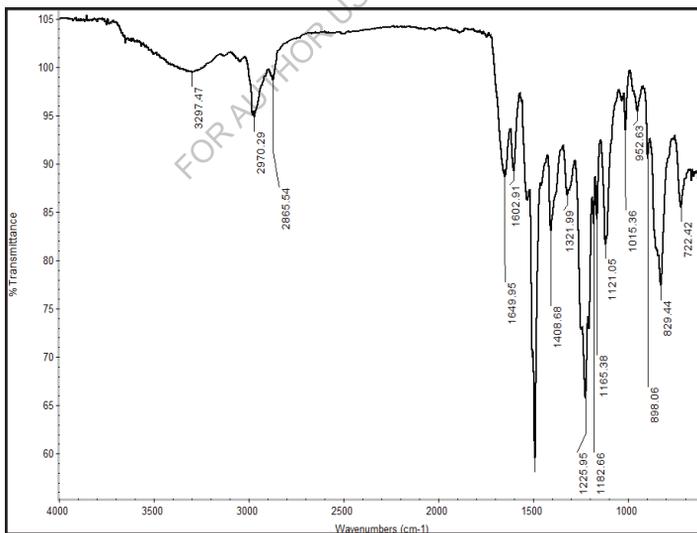
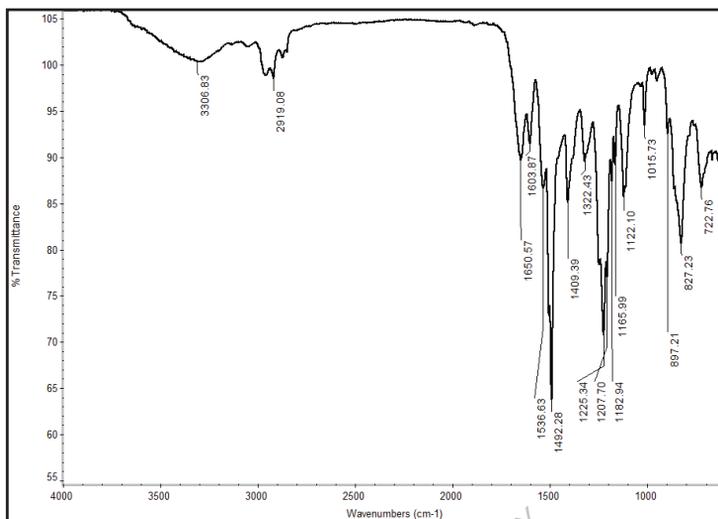


Fig 2B.2 Spectre FT-IR de la CPA-3



**Fig 2B.3** Spectre FT-IR de la CPA-5

### 2B.2.3. Propriétés du poly(éther-amide)

#### Solubilité des polyamides

La solubilité des polyamides a été testée dans plusieurs solvants organiques à une concentration de 3 % en poids (p/v) et les données sont résumées dans le **tableau 2B.2**.

**Tableau 2B.2** Comportement de solubilité des poly(éther-amide) s

Polymère	Solvants							
	DMF	DMAc	DMSO	NMP	Pyridine	THF	DCM	C.H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>CPA-1</b>						-	-	
<b>CPA-2</b>						-	-	
<b>CPA-3</b>						-	-	
<b>CPA-4</b>					-	-	-	
<b>CPA-5</b>					-	-	-	

+ : Soluble ;

- : Insoluble à la chaleur

; ± : **Peu** soluble

Les copolyamides se sont avérés solubles dans le DMF, le DMAc, le DMSO, le NMP, la pyridine et le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. à température ambiante et ils étaient insolubles dans le DCM et le THF. Il est exceptionnellement signalé que les polyamides dérivés de BAMPC avec TPC sont solubles dans la pyridine à température ambiante, mais que les polyamides dérivés de BAMPC avec IPC sont insolubles dans la pyridine. Ces résultats indiquent que l'incorporation de la fraction cardo cyclopentylidène et du groupe méthyle pendant a perturbé le tassement fermé des chaînes de polymères.

Ainsi, une meilleure solubilité de ces copoly(éther-amide), comme prévu, peut être attribuée à l'introduction d'une fraction de cardo cyclopentylidène, d'une liaison éther flexible et d'un groupe méthyle pendant dans le squelette du polymère.

### Propriétés thermiques des polyamides

Le comportement thermique des polymères a été évalué au moyen de la thermogravimétrie dynamique et de la calorimétrie différentielle à balayage. Le **tableau 2B.3** intègre les données thermiques telles que la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>), la température pour une perte de 10 % en poids (T<sub>d</sub>) et le poids résiduel à 900°C.

**Tableau 2B.3** Propriétés **physiques** des poly(éther-amides)

Polymère	Comportement thermique			
	T <sub>i</sub> °C	T <sub>d</sub> °C	Résidu % en poids à 900°C	T <sub>g</sub> °C
<b>CPA-1</b>	310	439	13	197
<b>CPA-2</b>	305	444	15	192
<b>CPA-3</b>	300	450	25	192
<b>CPA-4</b>	300	458	16	190
<b>CPA-5</b>	298	418	8	189

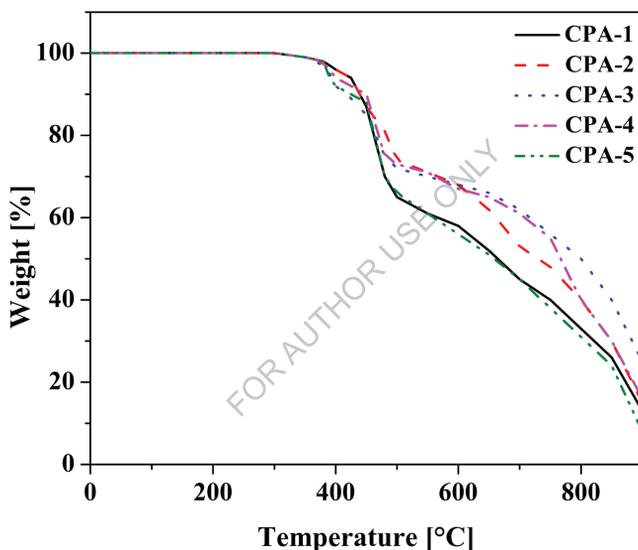
<sup>b</sup> Température à laquelle le début de la décomposition a été enregistré par TG à une vitesse de chauffage de 10°C /min.

Tg- Température de transition vitreuse déterminée lors du second chauffage par DSC à une vitesse de 10°C /min

Td - Température de décomposition de 10

Ti- Température de décomposition initiale

La stabilité thermique des polyamides a été déterminée par analyse thermogravimétrique (TGA) à une vitesse de chauffage de 10°C /min sous atmosphère d'azote. Les courbes de TG des polyamides sont présentées à la **figure 2B.4**

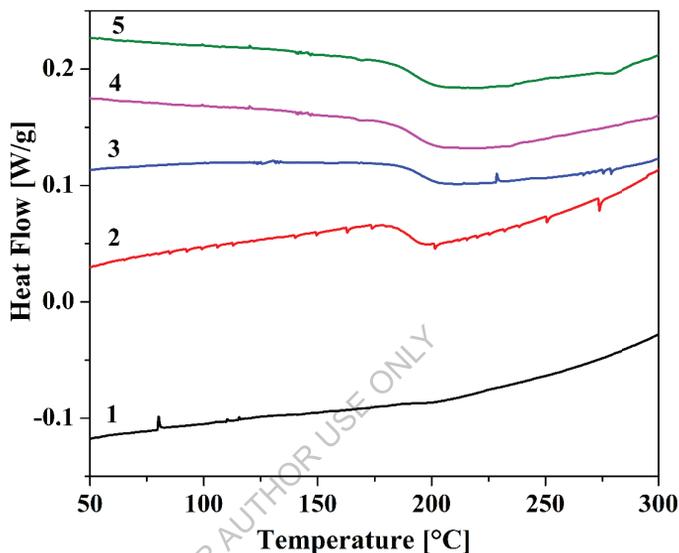


**Fig 2B.4** Courbe TGA des poly(éther-amide)s CPA-1 à CPA-5.

Les valeurs Td obtenues à partir des courbes TG pour les polyamides se situaient dans la plage de 418 à 458°C, ce qui indique leur bonne stabilité thermique. La plage de décomposition initiale était comprise entre 298 et 310 °C. Le résidu pondéral des polyamides, lorsqu'ils sont chauffés à 900°C dans l'azote, était de l'ordre de 8-28%. Cette bonne stabilité thermique des polymères peut être

attribuée à la structure de la nouvelle diamine et du chlorure de diacide monomère.

Les courbes DSC des poly (éther-amide) de BAMPC sont présentées à la **figure 2B.5**.



**Fig 2B.5** Courbe DSC du poly(éther-amide)s CPA-1 à CPA-5.

Les températures de transition vitreuse des copoly(éther-amides) sont comprises entre 189°C et 197°C. Les courbes DSC de tous les polymères ont montré une tendance similaire avec des valeurs presque identiques pour la Tg. Le polyamide CPA-1 a montré une valeur de Tg plus élevée en raison de la para caténation du TPC. Le polyamide CPA-5 a montré une valeur de Tg plus faible, ce qui est attribué à la métacatémentation de l'IPC.

**La figure 2B.6** montre les motifs de diffraction des rayons X au grand angle (WAXD) de polyamides contenant des groupes cardo cyclopentylidène. Les copoly(éther-amides) présentaient un large halo sur la plage  $2\theta \approx 10-20^\circ$ , indiquant leur nature amorphe à partiellement cristalline. Le polyamide (CPA-1) dérivé de la BAMPC avec la TPC a été observé comme étant de nature

partiellement cristalline, contrairement à l'IPC (CPA-5). Apparemment, l'introduction de la fraction cardo cyclopentylidène, de la liaison éther et des groupes méthyle pendants dans le polyamide, interfère avec le tassement de la chaîne dense, entraînant ainsi leur nature amorphe.

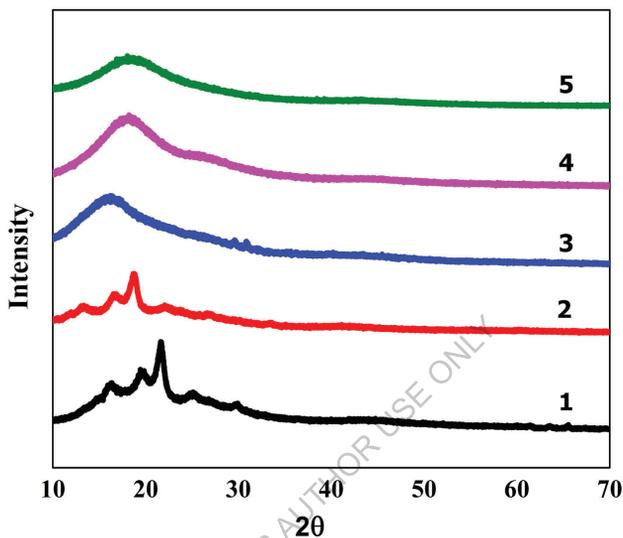


Fig 2B.6 Courbe XRD des Co-poly(éther-amide)s CPA-1 à CPA-5

### 2B.3 Résumé et conclusions

- En utilisant la polymérisation en solution à basse température, le nouveau bis (éther-amine) ; BAMPC a été polymérisé avec IPC et / ou TPC dans différentes proportions molaires dans le solvant DMAc pour synthétiser la nouvelle série de co-poly(éther-amide)s CPA1 à CPA-5.
- La viscosité inhérente de ces polyamides était comprise entre 0,81 et 0,84 dL/g, ce qui indique une accumulation de poids moléculaires modérément élevés.
- La solubilité des poly(éther-amides) a été testée dans différents solvants. Tous les polymères étaient solubles dans des solvants polaires aprotiques, à savoir le DMF, le DMSO, le DMAc, le NMP, etc. Ces polymères se sont également

dissous dans la pyridine et le m-crésol chaud. Ces polymères se dissolvaient également dans la pyridine et le m-crésol chaud. La solubilité des polymères était meilleure en raison de leur disposition aléatoire et non ordonnée et de leur nature moins cristalline (c'est-à-dire plus amorphe). Cela a été attribué à la flexibilité du système causée par la mobilité accrue des segments moléculaires lorsque les polymères amorphes interagissent avec le solvant. L'incorporation de BAMPC a remarquablement augmenté la solubilité. Ainsi, l'approche de l'incorporation de BAMPC a été plus efficace pour améliorer la solubilité des polymères dans les solvants organiques, car elle a donné un fragment de cardo cyclopentylidène contenant de l'éther et du méthyle.

- La température de transition vitreuse des poly (éther-amides) (189°C à 197°C) peut permettre la transformation de polymères au-dessus de 197°C.
- La stabilité thermique des poly(éther-amides) a été évaluée par analyse thermogravimétrique dynamique sous atmosphère d'azote, et tous les polymères ont montré une perte de poids de 10% entre 418°C et 458°C.
- Le diagramme de diffraction des rayons X des polymères suggère que l'introduction du groupe cardo cyclopentane, du groupe méthyle pendent, de la liaison éther et de la copolymérisation (impliquant le TPC, l'IPC ; la caténation para-para et méta-méta) peut avoir perturbé la régularité et le tassement de la chaîne, conduisant à une nature amorphe. L'observation ci-dessus confirme également les propriétés de solubilité des polymères étudiés.

## Chapitre 2C

### *Synthèse et caractérisation des copoly(ester-amide) à base de diester-diamine monomère*

FOR AUTHOR USE ONLY

---

Les polyamides aromatiques (aramides) ont une excellente résistance mécanique et une résistance aux températures élevées. Cependant, leur infusibilité et leur solubilité limitée dans les solvants organiques limitent les applications [177-181], c'est pourquoi de nombreux efforts ont été faits dans le but de concevoir la structure chimique de la colonne vertébrale aromatique rigide avec quelques liaisons aliphatiques ou hétérocycliques pour obtenir des aramides qui peuvent être traitées par des techniques conventionnelles [182,183]. Les tentatives dans ce domaine comprennent l'introduction de liaisons flexibles, de liaisons m, m' et de groupes pendants volumineux dans la chaîne polymère, de conformation non coplanaire, ce qui entraîne une diminution de la cristallinité [184-186]. Ces changements abaissent la température de fusion et conduisent à des polymères solubles et amorphes qui peuvent ouvrir des applications dans les domaines des membranes de séparation des gaz, de l'ingénierie, des films, des revêtements, des plastiques, des mélanges de polymères et des composites [187,188]. Des études ont été menées sur l'insertion de groupes ester et de groupes pendants volumineux le long du squelette des aramides afin de minimiser le compromis entre la transformabilité et les propriétés utiles des aramides. L'introduction de liaisons ester est connue pour améliorer la transformabilité et la ténacité des polymères aromatiques sans réduction significative de la stabilité thermique [189-192]. De plus, l'intégration du groupe cardo peut diminuer la liaison hydrogène et les interactions entre chaînes dans les polyamides et perturber généralement la coplanarité des unités aromatiques pour réduire la densité de tassement et la cristallinité [193-196]. Cela devrait améliorer la solubilité [197,198].

Dans la présente étude, une nouvelle diamine cardo aromatique méta-orientée contenant la fraction cyclopentylidène, 1, 1-bis (3-aminobenzoyloxy phényl)cyclopentane ; m-BAPCP, (III) a été synthétisée et caractérisée par des techniques spectrales. Une série de poly(ester-amides) a été synthétisée à partir

de (III) par la méthode de polycondensation en solution à basse température avec différentes proportions molaires de CPI et de TPC. Les polymères ont été caractérisés par la mesure des spectres FT-IR, de la solubilité, de la viscosité inhérente, de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), de l'analyse thermogravimétrique (TGA) et du diagramme de diffraction des rayons X afin d'étudier l'effet de l'insertion de la partie cardo cyclopentylidène et de la liaison ester ainsi que la structure du chlorure de diacide aromatique dans le squelette du polymère. Il a été démontré que l'intégration des unités cardo ester et cyclopentylidène dans le squelette du polymère est une voie efficace pour augmenter la solubilité des aramides tout en conservant une grande stabilité thermique.

## **2C. 1 Expérimental**

### **2C. 1.1 Matériaux**

- Le phénol, l'acide 4-nitrobenzoïque, l'acide acétique glacial, l'acide chlorhydrique Conc. ont été achetés à S.D. fine chemicals et utilisés tels quels.

### **2C. 1.2 Synthèse du monomère Diester-Diamine**

#### **2C.1.2.1 Synthèse du chlorure de m- nitrobenzoyle (MNBC).**

Dans un ballon à fond rond de 100 ml équipé d'un condenseur à reflux et d'un tube de garde en chlorure de calcium, on a placé 20 g (0,12 mol) d'acide m-nitrobenzoïque (MNBA) et 35 ml (0,48 mol) de chlorure de thionyle. Le mélange a été agité avec un agitateur magnétique, et 4 ml de diméthylformamide ont été ajoutés. Le mélange réactionnel a été chauffé à 80°C pendant 5 heures pour obtenir une solution claire. L'excès de chlorure de thionyle a été éliminé par distillation et les traces de chlorure de thionyle ont été éliminées de façon azéotropique à l'aide de benzène sec. Le résidu a été dissous dans de l'hexane sec et filtré rapidement sous azote, et le filtrat a été soumis à une distillation pour éliminer l'hexane. Le chlorure d'acide résiduel (PNBC) a été purifié par distillation sous vide et le distillat a été recristallisé à partir d'hexane sec.

Rendement : 81 %.

M.P. : 74-76°C (Lit. 75°C).

### **2C. 1.2.2 Synthèse du 1, 1-bis (4-hydroxy phényl) cyclopentane (BHPP) (I)**

Dans un ballon à fond rond de 500 ml équipé d'un fourreau, d'un condenseur et d'un agitateur magnétique ont été placés 141 g (1,5 mol) de phénol et 21 g (0,25 mol) de cyclopentanone. À cette solution, on a ajouté 100 ml de HCl à 36 % et 50 ml d'acide acétique glacial. Le mélange réactionnel obtenu a été agité pendant 8 h à 45°C et conservé toute la nuit à température ambiante. Ensuite, le produit de couleur rose a été isolé par filtration et lavé à l'eau chaude jusqu'à ce qu'il soit exempt de phénol et d'acide. Un bisphénol brut (I) a été purifié en dissolvant une quantité minimale de 2 M de NaOH à température ambiante et la solution résultante a été filtrée pour éliminer le produit gommeux. Le filtrat a été acidifié avec du HCl concentré pour donner le précipité. Le produit précipité a été filtré, lavé à l'eau jusqu'à ce qu'il soit exempt d'acide et séché. Enfin, le bisphénol brut a été reprecipité à partir du mélange méthanol-eau pour obtenir des cristaux brillants de couleur rose pâle.

**Rendement** : 28,6 g (45,03 %)

**M.P.** : 168-170°C

**IR** : 3582, 3387, 3299, 2967, 2865, 1633, 1592, 1449, 1373, 1251, 1178, 1083, 835, 735, 681 cm<sup>-1</sup>

### **2C. 1.2.3 Synthèse du 1, 1-bis(3-nitrobenzoyloxy phényl) cyclopentane (BNPC) (II)**

Le 1,1- bis (4-hydroxy phényl)cyclopentane (BHPP) (10,16 g, 0,04 mol) a été dissous dans 120 ml de N, N-diméthyl acétamide (DMAc) sec ; et la triéthylamine (12 ml, 0,088 mol) a été mélangée dans un ballon à fond rond de 500 ml à trois cols, équipé d'un tube de protection en chlorure de calcium, d'un condenseur, d'un puits thermométrique et d'un agitateur magnétique. Le mélange réactionnel résultant a été refroidi à 5°C et une solution de chlorure de 3-nitrobenzoyle (15,6 g ; 0,084 mol) dans du DMAc (40 ml) a été ajoutée goutte à goutte sur une période d'environ 1 h. Après l'addition complète, le mélange réactionnel a été agité à

température ambiante pendant 1 h et à 80°C pendant 8 h. Le mélange réactionnel a ensuite été versé dans 600 ml d'eau. Le précipité a été recueilli par filtration, lavé à fond avec de l'eau, du méthanol et séché. Le produit était de couleur jaunâtre clair.

Rendement : 19,90 g (90 %)

M.P. : 186-188°C.

**IR** : 1742 cm<sup>-1</sup> (étirement C=O) ; 1548, 1324 cm<sup>-1</sup> (étirement -NO<sub>2</sub>) et 1284, 1170 cm<sup>-1</sup> (étirement C-O-C).

**RMN <sup>1</sup>H (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm)** : 9,04 (s, 2H), 8,54 (s, 2H), 8,52 (dd, 2H), 7,77 (dd, 2H), 7,28 (d, 4H), 7,18 (d, 4H), 2,36(m, 4H), 1,80(m, 4H).

#### **2C. 1.2.4 Synthèse du 1, 1-bis(3-aminobenzoyloxy phényl) cyclopentane (BABPC) (III)**

Un mélange de 13,80 g (0,025 mol) du composé bis(ester-nitro) BNPC et de 0,284 g de Pd/C à 10% dans 150 ml de DMAc a été agité à température ambiante sous une pression d'hydrogène de 4 kg/cm<sup>2</sup>. Le déroulement de la réaction a été supervisé par la CCM. Le temps nécessaire à la conversion complète du dinitro en diamine était d'environ 30 h. La solution a été filtrée pour éliminer le catalyseur, et le filtrat obtenu a été versé dans 700 ml d'eau agitée pour donner un produit vert clair, le m-BABPC. Enfin, le bis (ester-amine) (m-BABPC) a été recristallisé à partir du mélange DMF-méthanol, filtré, lavé avec du méthanol et séché.

**Rendement** : 9,6 g (78 %)

**M.P.** : 264-266°C.

**IR** : 3450 cm<sup>-1</sup> (étirement N-H), 3360, 2960(étirement C-H), 1728 cm<sup>-1</sup> (étirement C=O), et 1292, 1168 cm<sup>-1</sup> (étirement C-O-C).

**RMN <sup>1</sup>H (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm)** : 7,59 (d, *J* = 8,9Hz, 2H), 7,49 (d, *J* = 8,6Hz, 2H), 7,46 (s, 2H), 7,24 (d, *J* = 7,6Hz, 4H), 7,06 (t, *J* = 7,8Hz, 4H), 6,96 (d, *J* = 7,8Hz, 2H), 5,12 (s, NH<sub>2</sub>, 4H), 2,30(m,4H), 1,68(m,4H)

<sup>13</sup>C RMN (100MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm) : 165.47, 152.61, 148.88, 146.08, 129.95, 128.95, 127.96, 121.46, 119.64, 118.05, 115.31, 55.14, 38.65, 22.82

### **2C. 1.3 Synthèse de poly(ester-amide)s à partir de 1, 1-bis(3-aminobenzoyloxy phényle) Cyclopentane**

Dans un ballon à fond rond de 100 ml à trois cols, équipé d'un agitateur magnétique, d'une entrée d'azote gazeux, d'un tube de protection en chlorure de calcium et d'un fourreau, on a placé 0,492 g (0,001mol) de 1, 1-bis (3-aminobenzoyloxy phényle) cyclopentane (m-BABPC) et on a ajouté 3 ml de DMAc sec dans le ballon. Le mélange a été agité sous atmosphère d'azote jusqu'à ce que la dissolution soit complète. Le mélange réactionnel a été refroidi à -15°C à l'aide d'un mélange glace-sel. Le chlorure de téréphtaloyle de 0,203 g (0,001 mol) a été ajouté en deux lots sous agitation continue pendant 2 h à 0°C. Le mélange a ensuite été agité pendant 12 h à température ambiante, puis neutralisé avec 0,075 g (0,00104 mol) de carbonate de lithium et chauffé à 80°C pendant 20 min. Il a ensuite été dégazé sous vide et le polymère a été précipité en ajoutant le mélange réactionnel à un excès de méthanol rapidement agité. Le polymère précipité a été filtré, lavé à l'eau et enfin au méthanol. Il a été séché à 80°C sous vide pendant 6 h. Le rendement du polymère (PEA-1) était de 100 % et la viscosité inhérente du polymère était de 0,46 dL / g. Les autres poly(ester-amide)s PEA-2 à PEA -5 ont été produits en utilisant une procédure similaire, où dans un mélange de différentes proportions molaires en % de (TPC) et (IPC) ont été polycondensés avec (m-BABPC).

### **2C.2 Résultats et discussion**

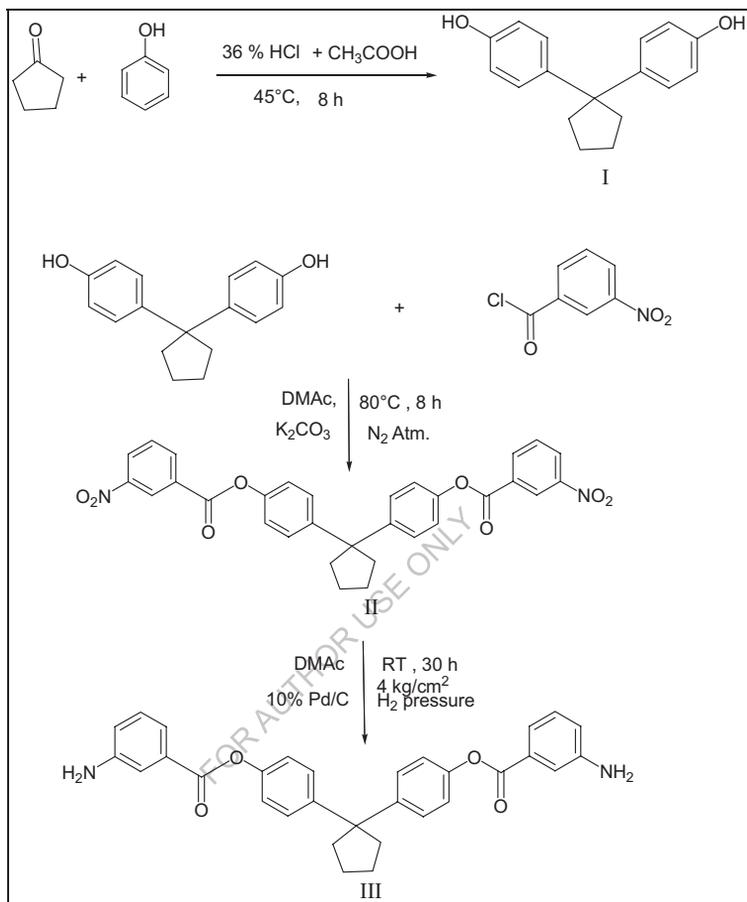
Les diamines sont des éléments de base précieux pour la synthèse de polymères à haute performance, notamment les polyamides et leurs copolymères. Pour accroître l'efficacité de ces polymères haute performance, on a longtemps souhaité concevoir et préparer des diamines, qui produisent des polyamides solubles et transformables sans trop sacrifier la stabilité thermique. La copolymérisation est également une approche efficace pour améliorer la solubilité

des polyamides [199-201]. Même si la plupart des polymères solubles ont été préparés par des combinaisons de modifications structurelles, il semble qu'une liaison flexible ou pliée soit une condition nécessaire à la solubilité. Les copolymères ayant des liaisons éther et ester conduisent à la flexibilité des polyamides sans négocier la stabilité thermique.

L'objectif principal de cette étude était d'améliorer la solubilité des nouveaux polyamides par la conception et la synthèse de nouvelles diamines. Par conséquent, pour la préparation d'une diamine flexible avec groupe ester intégré, une série de réactions a été réalisée.

### **2C.2.1 Synthèse du 1, 1-bis(3- aminobenzoyloxy phényle) cyclopentane**

Le nouveau diester-diamine, 1, 1-bis (3- aminobenzoyloxy phényle) cyclopentane (III) (m-BABPC) a été synthétisé à partir de phénol et de cyclopentanone en plusieurs étapes. (**Schéma 2C.1**)



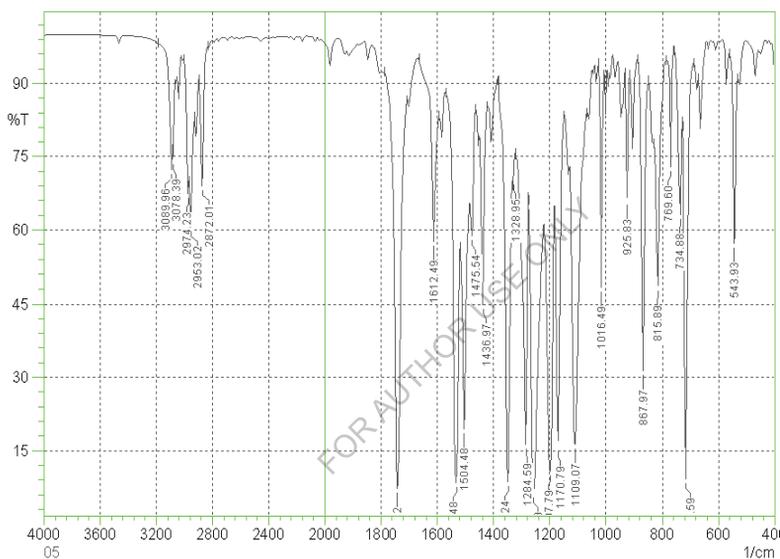
**Schéma 2C.1** Synthèse du 1, 1-bis(3- aminobenzoyloxy phényle) cyclopentane (III)

Le 1, 1-bis (4-hydroxy phényl) cyclopentane (I) a été synthétisé en faisant réagir le phénol avec la cyclopentanone en présence d'un catalyseur acide. Le chlorure de m-nitrobenzoyle (MNBC) a été synthétisé à partir de l'acide m-nitrobenzoïque (MNBA) et du chlorure de thionyle.

Le 1, 1-bis (3- nitrobenzoyloxy phényl) cyclopentane (BNPC) (II) a été préparé par condensation du BHPP avec deux moles de chlorure de m-

nitrobenzoyle. La structure du nouveau BNPC a été confirmée par des spectres RMN IR, <sup>1</sup>H.

Le spectre infrarouge de (II) présentait des absorptions caractéristiques à 1742 étirement du carbonyle (>C=O), 1548, 1324 étirement du nitro (-NO<sub>2</sub>) et 1284, 1170 cm<sup>-1</sup> étirement de l'éther (C-O-C) (Fig 2C.1) La bande d'absorption à 867 cm<sup>-1</sup> et 702 cm<sup>-1</sup> est due à la substitution du noyau aromatique par un méta.

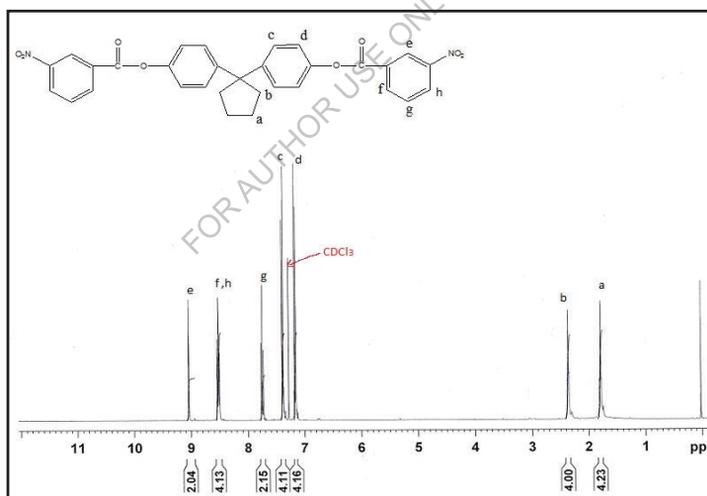


**Fig 2C.1** FT-IR du 1, 1-bis (3- nitrobenzoyloxy phényle) cyclopentane (II)

Le spectre RMN <sup>1</sup>H (Fig 2C.2) de (II) a montré le singulet à 9,04 ; 9,02 ; le doublet à 8,54 ; 8,52 ; le doublet du doublet à 7,77 ; 7,75 ; 7,63 δ correspondant aux protons aromatiques du cycle phényle attachés au groupe nitro et à 7,48 ; 7,28 ; 7,18 ; 7,16 δ pour le proton aromatique du cycle phényle avec la fraction cyclopentylidène. Les pics à 2,36 et 1,80 δ correspondent à des protons aliphatiques de la fraction cyclopentylidène.

Le composé bis (ester-nitro) (II) sur l'hydrogénation catalytique (Pd/C) a donné le 1, 1-bis (3- aminobenzoyloxy phényle) cyclopentane (III) (m-BABPC). La structure du bis (ester-amine) (III) a été confirmée par des spectres IR, RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ , DEPT-135.

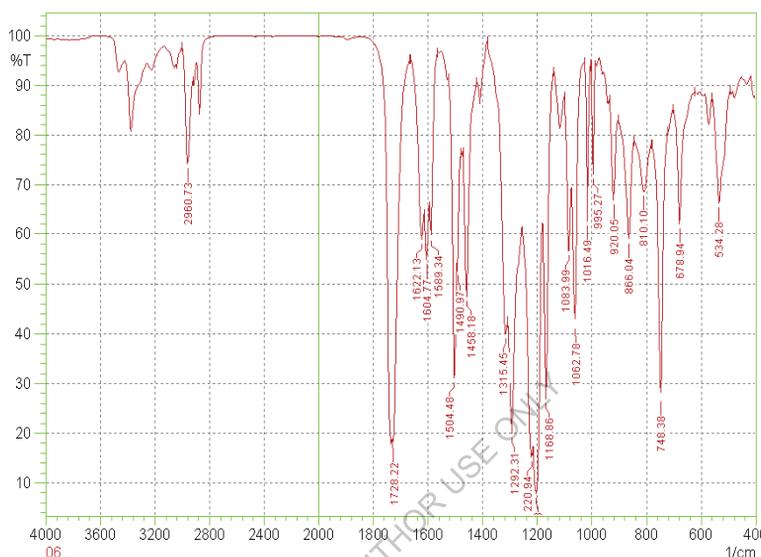
Le spectre FT-IR de la m-bis(ester-amine) (III) (**Fig 2C.3**) présentait la bande d'absorption caractéristique à 1728  $\text{cm}^{-1}$  (étirement C=O). Des bandes d'absorption à 3440-3360  $\text{cm}^{-1}$  (étirement N-H) et 1220, 1168  $\text{cm}^{-1}$  (étirement C-O-C) ont été observées. La bande à 3010  $\text{cm}^{-1}$  est due à l'étirement C-H aromatique et la bande à 2939  $\text{cm}^{-1}$  est due à l'étirement C-H aliphatique de la fraction cyclopentane. La bande d'absorption à 866  $\text{cm}^{-1}$  et 748  $\text{cm}^{-1}$  est due à la méta-substitution du cycle aromatique.



**Fig 2C.2** RMN  $^1\text{H}$  du 1, 1-bis (3- nitrobenzoyloxy phényle) cyclopentane (II)

Le spectre RMN du proton (**Fig 2C.4**) de (III) a montré des signaux de protons aromatiques à 7,59 ; 7,49 ; 7,24 ; 7,06 ; 6,86  $\delta$  comme prévu avec le schéma d'intégration et de division souhaité. Le signal du groupe amino est

apparu à 5,12  $\delta$ . Les pics à 2,30 et 1,68  $\delta$  correspondent aux protons méthylène de la fraction cyclopentylidène.



**Fig 2C.3** Spectre FT-IR du 1, 1-bis (3- aminobenzoyloxy phényle) cyclopentane (III)

Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  (**Fig 2C.5**) de (III) a montré quatorze signaux RMN à 14 types d'atomes de carbone différents. Les signaux RMN du carbone carbonyle sont apparus à 165,47  $\delta$  ; tandis que les carbones tertiaires ont donné des signaux à 152,61 (C-NH<sub>2</sub>) ; 148,88, 146,08, 129,95 et 55,14  $\delta$ . Les carbones CH sont apparus à 128,95, 127,99, 121,23, 119,64, 118,05, 115,31  $\delta$ , tandis que le carbone CH<sub>2</sub> a donné des signaux RMN à 38,65, et 22,82  $\delta$  confirmant la formation de composé aminé.

Le spectre DEPT-135 du bis (ester - amine) confirme également la structure de (III), tous les carbones quaternaires étaient absents du spectre et les pics des carbones CH apparaissaient comme des signaux positifs à 129,34, 127,97,

121,47, 114,39  $\delta$  et  $\text{CH}_2$  apparaissent comme des signaux négatifs à 38,65 et 22,82  $\delta$ .(Fig-2C.6)

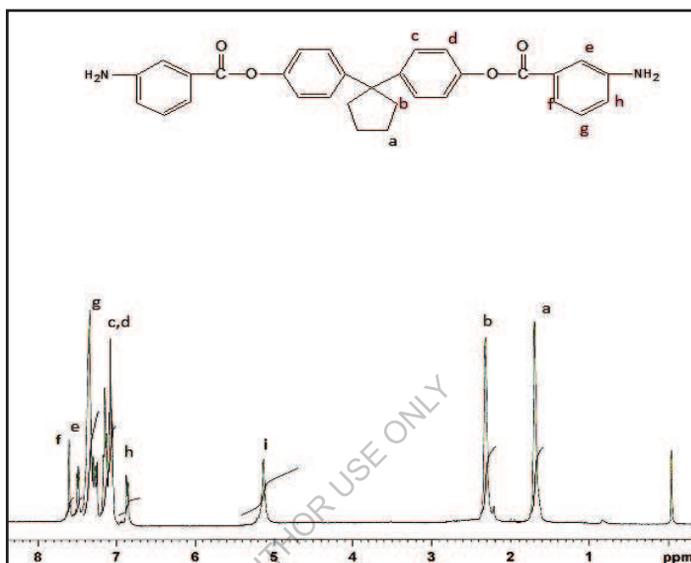
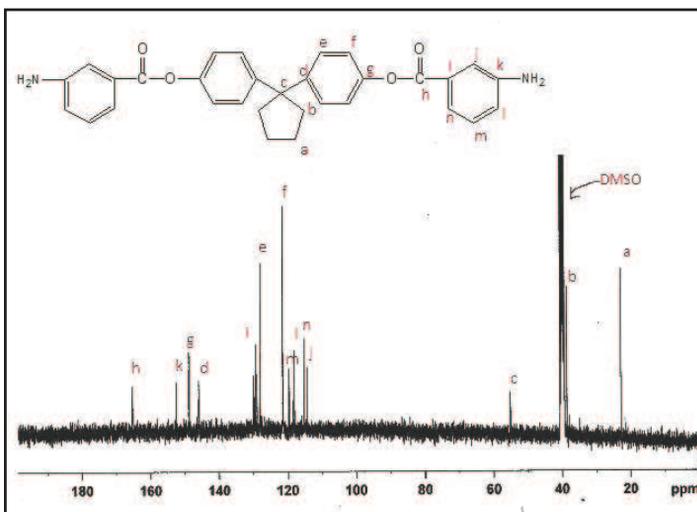
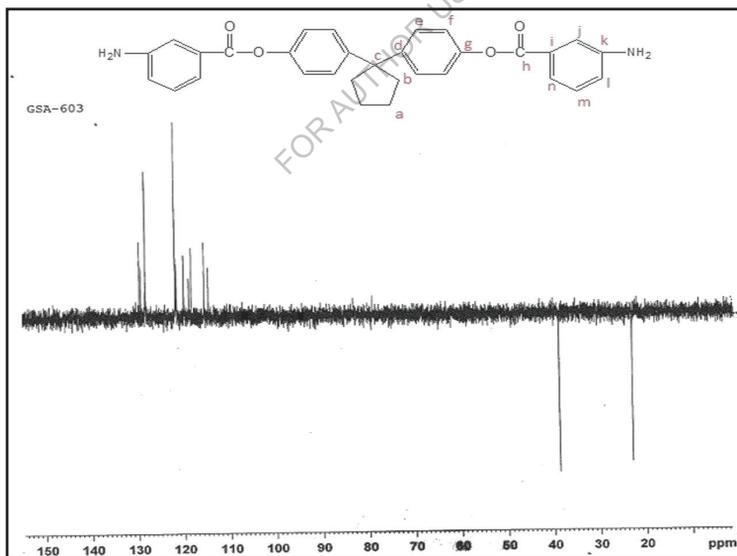


Fig 2C.4 RMN  $^1\text{H}$  du 1, 1-bis (3- aminobenzoyloxy phényle)  
cyclopentane (III)



**Fig 2C.5**  $^{13}\text{C}$  RMN du 1, 1-bis (3- aminobenzoyloxy phényle)  
cyclopentane (III)



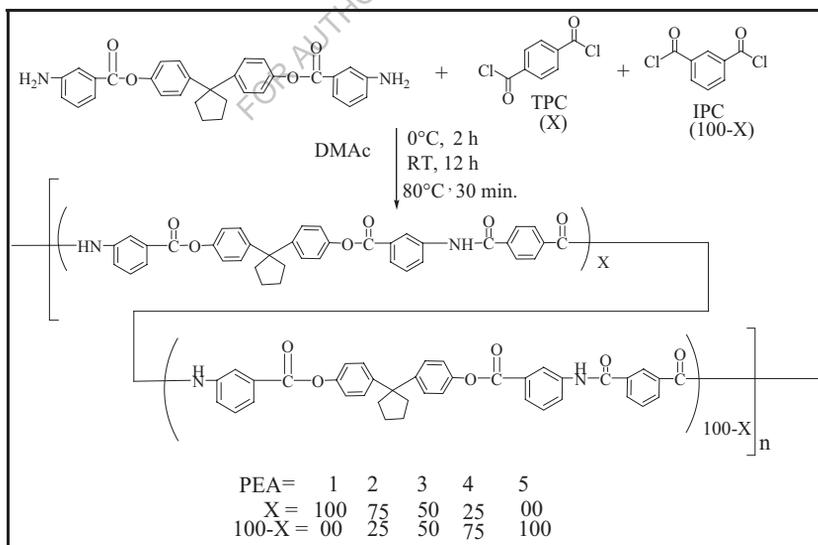
**Fig 2C.6** DEPT-135 du 1, 1-bis (3- aminobenzoyloxy phényle)  
cyclopentane (III)

### 2C.2.2 Synthèse de polyester-amides à partir de 1, 1-bis(3-aminobenzoyloxy phényle) cyclopentane

Des poly(ester-amides) aromatiques ont été synthétisés (**schéma 2C.2**) par condensation de (m-BABPC), (III) avec de l'IPC et/ou du TPC dans différentes proportions molaires par polymérisation en solution à basse température dans du DMAc. La polymérisation a été précédée d'une solution visqueuse. Les polymères résultants ont été précipités en versant les solutions visqueuses dans du méthanol.

### 2C.2.3 Propriétés du poly(ester-amide)

Les données relatives au pourcentage en moles, au rendement et à la viscosité des poly(ester-amide)s de (m-BABPC), (III) sont présentées dans le **tableau 2C.1**. Tous les polymères ont été obtenus avec de bons rendements (98 à 100 %). Les viscosités inhérentes des polymères étaient comprises entre 0,30 et 0,46 dL/g, ce qui indique la formation de polymères de poids moléculaire modéré à raisonnablement élevé.



**Schéma 2C.2** Synthèse des poly(ester-amide)s (PEA-1 à PEA-5)

**Tableau 2C.1 Rendement et viscosité du poly(ester-amide)s<sup>b</sup>**

Polymère	Monomères			Rendement en	Viscosité inhérente e dL/g <sup>a</sup>
	Diamine BABCP mol %	TPC mol %	IPC mol %		
PEA-1	100	100	0	100	0.46
PEA-2	100	75	25	99	0.32
PEA-3	100	50	50	98	0.36
PEA-4	100	25	75	99	0.33
PEA-5	100	0	100	100	0.30

<sup>a</sup>Les viscosités inhérentes ont été mesurées à une concentration de 0,5 % (P/V) dans le NMP à 30°C

<sup>b</sup>La polymérisation a été réalisée avec 1 mmol de m-BABPC (III) et 1 mmol de TPC et/ou IPC.

### Caractérisation structurale

Les caractéristiques structurales des poly (ester-amide) ont été caractérisées par la spectroscopie FT-IR. Le spectre infrarouge du polymère PEA-1 a montré des caractéristiques d'absorption à 3320 cm<sup>-1</sup> (étirement N-H), 1502 cm<sup>-1</sup> (flexion N-H), 1670 cm<sup>-1</sup> (étirement C=O de l'amide). La bande d'absorption à 864 cm<sup>-1</sup> et 748 cm<sup>-1</sup> indique une métacatéation (**Fig 2C.7**).

Le polymère PEA-2 a montré des bandes d'absorption similaires, qui sont légèrement décalées vers le côté des basses fréquences, à savoir à 3343 (étirement N-H), 1502 (flexion N-H), 1650 cm<sup>-1</sup> (étirement C=O de l'amide). La bande d'absorption à 862 cm<sup>-1</sup> et 747 cm<sup>-1</sup> indique une métacatéation (**Fig 2C.8**).

Le polymère PEA-5 a montré des bandes d'absorption similaires, qui sont légèrement décalées vers le côté des basses fréquences, à savoir à 3310 (étirement N-H), 1504 (flexion N-H), 1660 cm<sup>-1</sup> (étirement C=O de l'amide). La bande d'absorption à 864 cm<sup>-1</sup> et 750 cm<sup>-1</sup> indique une métacatéation (**Fig 2C.9**).

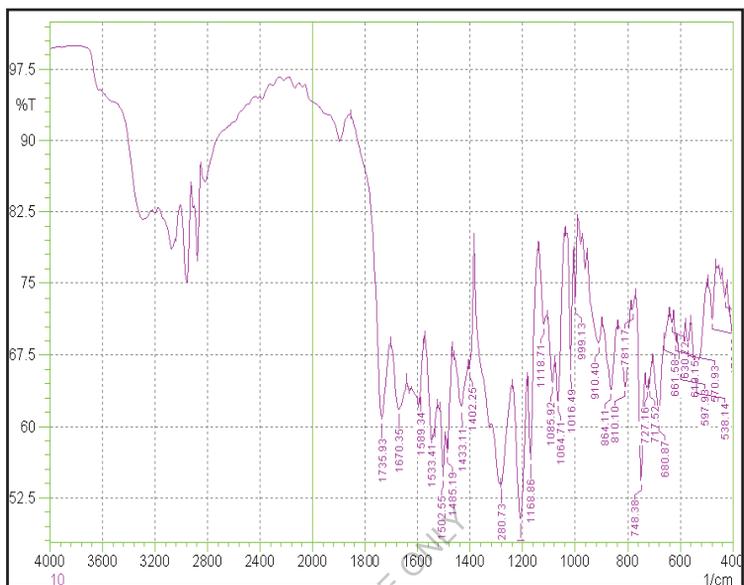


Fig 2C.7 Spectre FT-IR de PEA-1

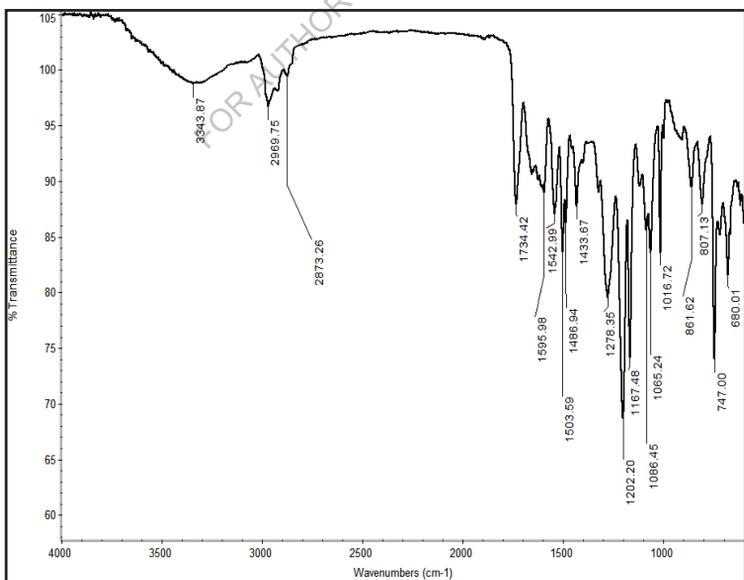


Fig 2C.8 Spectre FT-IR de PEA-2

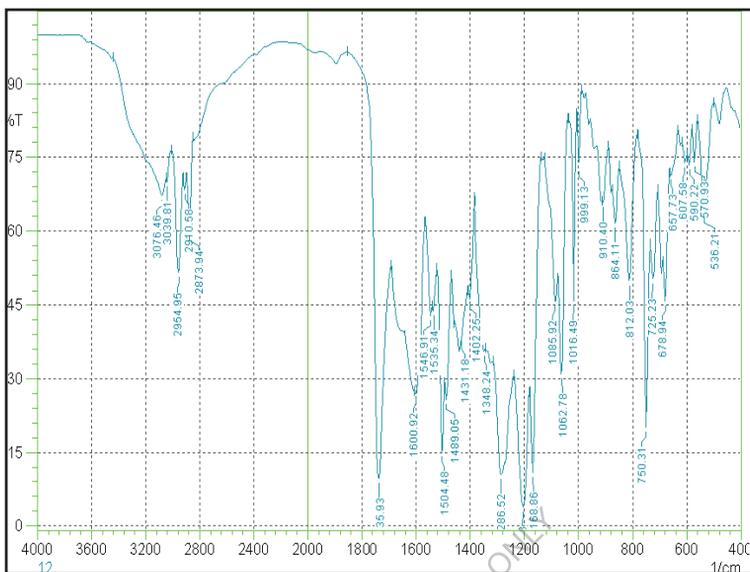


Fig 2C.9 Spectre FT-IR de PEA-5

### Propriétés de solubilité

Les caractéristiques de solubilité des poly(ester-amides) sont présentées dans le **tableau 2C.2**. La solubilité des polymères a été déterminée dans différents solvants organiques courants.

**Tableau 2C.2** Comportement de solubilité des poly(ester-amide)s

Polymère	Solubilité							
	DM	DMA	DMS	NM	Pyridin	CHCl	DC	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO
	F	c	O	P	e	3	M	4
PEA-1	±	±	±			-	-	
PEA-2	±	±	±			-	-	
PEA-3						-	-	
PEA-4	±	±	±			-	-	
PEA-5	±	±	±			-	-	

+ : Soluble ; - : Insoluble à la chaleur ; ± : Peu soluble

On observe que les poly(ester-amides) synthétisés à partir de (m-BABPC) (III), ont montré une solubilité partielle dans divers solvants aprotiques polaires tels que la N-méthylpyrrolidone (NMP), la pyridine, le diméthyl sulfoxyde (DMSO), le N, N-diméthylacétamide (DMAc), le N, N-diméthyl formamide (DMF). Ces poly (ester-amide) sont également dissous dans la pyridine, et le Conc.  $H_2SO_4$ , etc. Le polymère PEA-5 a une meilleure solubilité dans tous les solvants ci-dessus, tandis que les PEA-1, PEA-2, PEA-3 et PEA-4 ont une meilleure solubilité dans le NMP et la pyridine, et ces polymères ont une solubilité partielle dans le diméthylsulfoxyde (DMSO), le N, N-diméthylacétamide (DMAc), le N, N-diméthylformamide (DMF). Parmi tous les polymères, le PEA-3 a une meilleure solubilité ; cela peut être dû à une disposition plus aléatoire due à une composition égale de la CIB et de la TPC. Tous les polymères étaient également insolubles dans le DCM,  $CHCl_3$ . Ainsi, la meilleure solubilité de ces poly(ester-amide), comme prévu, peut être attribuée à l'introduction de la fraction cardo cyclopentylidène, à la liaison ester flexible dans le squelette du polymère, à la métacatéation de nouveaux monomères et à la copolymérisation qui a donné lieu à la nature amorphe des polymères.

### Propriétés thermiques

Le comportement thermique des polymères a été évalué au moyen de la thermogravimétrie et de la calorimétrie différentielle à balayage.

Le **tableau 2C.3** intègre les données thermiques telles que la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la température de décomposition initiale ( $T_i$ ), la température de perte de 10 % en poids ( $T_d$ ) et le poids résiduel à 900°C

**Tableau 2C.3** Propriétés thermiques des poly(ester-amides)

Polymère	Comportement thermique			
	$T_i$ °C	$T_d$ °C	Wt résiduel en %.	$T_g$ °C

			à 900°C	
<b>PEA-1</b>	245	425	44	222
<b>PEA-2</b>	205	355	35	214
<b>PEA-3</b>	215	315	40	202
<b>PEA-4</b>	205	375	47	200
<b>PEA-5</b>	215	365	35	196

<sup>b</sup>Température à laquelle le début de la décomposition a été enregistré par TG à une vitesse de chauffage de

10°C/min.

Tg - Température de transition vitreuse déterminée lors du second chauffage par DSC à une vitesse de 10°C/min

Td - Température de décomposition de 10

T<sub>i</sub> - Température de décomposition initiale.

La stabilité thermique des polyamides a été étudiée par analyse thermogravimétrique (**Fig 2C.10**) à une vitesse de chauffage de 10°C/min dans une atmosphère d'azote. La température de décomposition initiale (T<sub>i</sub>), la température à laquelle 10 % de perte de poids (Td) et les rendements de carbonisation à 900°C ont été déterminés à partir des thermogrammes originaux. Les valeurs de T<sub>i</sub> et de Td se situent respectivement entre 205°C et 245°C et entre 315°C et 425°C. La perte de poids résiduelle à 900°C était comprise entre 35 et 47 %. L'effet de la méta- et para caténation était clairement visible le long de la série de polymères, à mesure que la composition du PTC augmente la stabilité.

Les courbes DSC présentées à la **figure 2C.11** représentent la Tg des polyamides synthétisés à partir de la nouvelle diamine m-BABPC. Les températures de transition vitreuse de ces polyamides sont comprises entre 196°C et 222°C.

Les températures de transition vitreuse (Tg) des polymères PEA-1, ont montré une valeur plus élevée de 222°C car il est dérivé du chlorure de téréphtaloyle (TPC) qui a une caténation en para et qu'il attribue pour former une chaîne rigide mais le polymère PEA-5 a indiqué des valeurs de Tg relativement plus faibles en

raison de la caténation en méta du chlorure d'isophthaloyle (IPC). Les polymères ont montré une Tg comprise entre 196 et 222°C. Cette diminution de la valeur de la Tg peut s'expliquer par l'utilisation d'un nouveau monomère contenant une caténation en méta, une liaison ester ainsi qu'un groupement cyclopentylidène cardo qui perturbe la régularité de la chaîne et le tassement étroit.

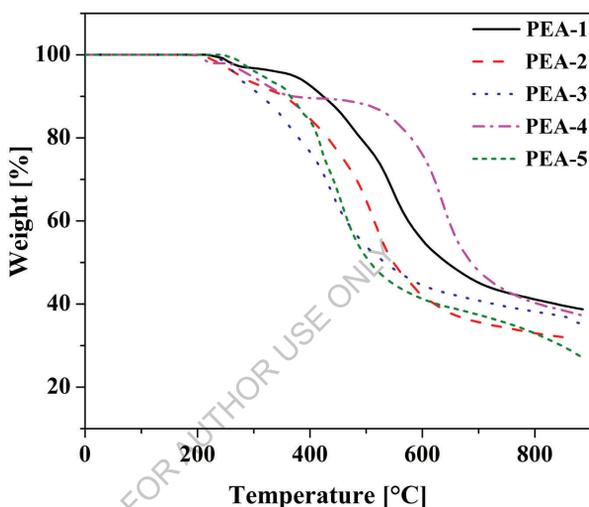


Fig 2C.10 TGA des poly(ester-amide)s PEA-1 à PEA-5

### Etudes XRD

Tous les poly(ester-amide) ont été caractérisés structurellement par des études de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXD) (Fig 2C.12). On observe que tous les polymères présentent une nature semi-cristalline à amorphe. D'autres améliorations de la nature amorphe du polymère PEA-3 peuvent également être attribuées au placement aléatoire des monomères, causé par la combinaison de deux monomères (TPC et IPC) en copolymérisation avec un nouveau monomère contenant une liaison méta, qui réduit l'arrangement ordonné des chaînes de polymères, ce qui entraîne une réduction de la cristallinité et conduit à une nature

amorphe. Ce comportement est soutenu par la solubilité, où le PEA-3 est soluble dans tous les solvants aprotiques polaires et les polymères restants peu solubles dans le DMF, le DMAc, le DMSO, etc.

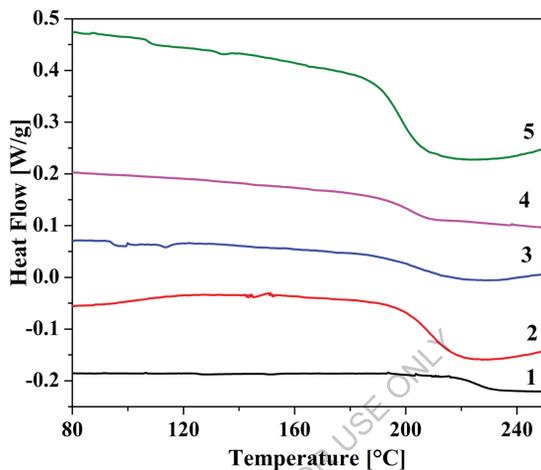


Fig 2C.11 DSC des poly(ester-amide)s PEA-1 à PEA-5

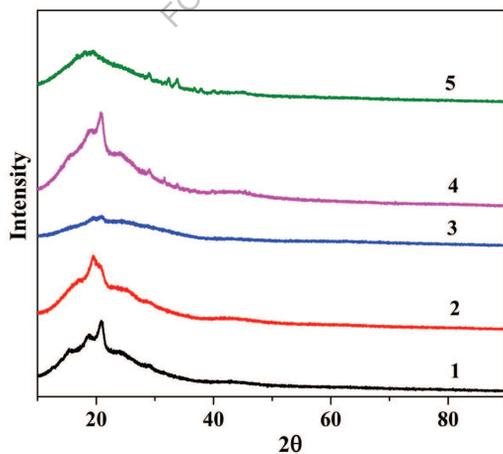


Fig 2C.12 XRD de Poly (ester-amide)s PEA-1 à PEA-5

### 2C. 3 Résumé et conclusions

- Un nouveau monomère, le 1,1-bis (3-aminobenzoyloxy phényl) cyclopentane (m-BABPC), a été synthétisé et caractérisé par des techniques de constante physique, IR, RMN et de spectre de masse.
- En utilisant la polymérisation en solution à basse température, le nouveau bis (ester - amine) ; m-BABPC a été polymérisé avec IPC et / ou TPC dans différentes proportions molaires dans le solvant DMAc.
- Les valeurs de la viscosité inhérente étaient comprises entre 0,25 et 0,46 dL/g, ce qui indique une accumulation de poids moléculaires modérément élevés.
- La solubilité des poly (ester-amide) a été testée dans différents solvants. Tous les polymères étaient solubles dans des solvants polaires aprotiques, à savoir le NMP et la pyridine. Ces polymères se sont également partiellement dissous dans le DMF, le DMAc et le DMSO. Les polymères présentaient une solubilité modérée en raison de leur disposition aléatoire et non ordonnée et de leur nature moins cristalline (c'est-à-dire plus amorphe). Ainsi, la meilleure solubilité de ces poly(ester-amide), comme prévu, peut être attribuée à l'introduction de la fraction cardo cyclopentylidène, à la liaison ester flexible dans le squelette du polymère, à la structure en manivelle du nouveau monomère et à la copolymérisation qui a abouti à la nature semi-cristalline à amorphe du polymère.
- La température de transition vitreuse des poly (ester-amide) était comprise entre 196 et 222 °C.
- La stabilité thermique des poly(ester-amides) a été évaluée par analyse thermogravimétrique dynamique sous atmosphère d'azote, et tous les polymères ont montré une perte de poids de 10% entre 315°C et 425°C. Cette stabilité thermique élevée est caractéristique des poly(ester-amides) aromatiques.

- Le diagramme de diffraction des rayons X des polymères suggère que l'introduction d'un groupe cyclopentylidène pendant et la liaison et la copolymérisation des esters (impliquant le TPC, l'IPC ; la caténation para-para et méta-méta) peuvent avoir perturbé la régularité et le tassement de la chaîne, conduisant à une nature amorphe. L'observation ci-dessus confirme également les propriétés de solubilité des polymères étudiés.

FOR AUTHOR USE ONLY

## Chapitre 2D

### *Synthèse et caractérisation des poly(éther-amides) à base de monomères diacides*

FOR AUTHOR USE ONLY

---

Les polyamides aromatiques attirent beaucoup d'attention en raison de leurs résistances chimiques et thermiques ainsi que de leur grande résistance et de leur haut module sous forme de fibres. Toutefois, ces matériaux présentent une très faible aptitude au traitement en raison de leur solubilité insuffisante, de leurs températures de transition vitreuse extrêmement élevées et de leur infusibilité causée par la cristallinité et la rigidité élevées des squelettes polymères, ce qui les rend très difficiles à traiter par des méthodes de revêtement par centrifugation ou de thermoformage [202, 203]. Beaucoup d'efforts ont été faits pour produire des polymères aromatiques structurellement modifiés ayant une solubilité et une transformabilité améliorées tout en conservant leur grande stabilité thermique. On sait que la solubilité des polymères est souvent augmentée lorsque des liaisons flexibles telles que [-O-, -CH<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-], des groupes pendants volumineux (tels que le t-butyle, l'adamantyle et le naphthyle), de grands groupes pendants ou des constituants polaires tels que des segments hétérocycliques sont intégrés dans le squelette du polymère, ce qui modifie la cristallinité et les interactions intermoléculaires [204-206]. Si la partie cardo ou pendante est soigneusement choisie, il est possible d'augmenter la solubilité sans affecter davantage les propriétés mécaniques et thermiques [207-215]. Dans l'étude de la littérature, nous avons observé que la synthèse de différents polyamides contenant des fragments pendants ou cardo tels que le cyclohexylidène, le t-butyle, le naphthyle, ainsi que l'insertion de liaisons flexibles telles que O-, -CH<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- dans la chaîne principale avec une solubilité et des propriétés thermiques accrues [216-239].

Dans cet article, la synthèse et la caractérisation de six nouveaux polyamides SPA-1 à SPA-6 contenant des motifs cyclopentylidène dans la chaîne principale sont rapportées de la réaction de polycondensation phosphorylative de Yamazaki du 1,1-bis[4-(4-carboxyméthylènéphénoxy) phényl]cyclopentane (BCMPP) et du 4,4'-diamino diphényl éther (SPA-1) ; 4,4'-diamino diphényl méthane (SPA-2) ;

4,4'-diamino diphenyl sulfone (SPA-4) ; 1,4-phénylène diamine (SPA-3) ; 1,1-bis(4(4'-aminophénoxy)phényl)cyclopentane (SPA-5) et 1,3-bis(4-amino phénoxy)benzène (SPA-6) en utilisant la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), le triphénylphosphite et la pyridine comme agents de condensation. Ces polymères ont un cycle cyclopentylidène comme fraction cardo et des liaisons flexibles -O-, -CH<sub>2</sub>- dans la chaîne principale pour améliorer la solubilité dans les solvants organiques sans trop sacrifier la stabilité thermique. La synthèse de polyamides solubles et transformables a donc constitué un intérêt majeur de la recherche. Il est hautement souhaitable que ces polymères soient solubles dans certains solvants organiques spécifiques afin de faciliter leur transformation, mais ils doivent conserver leur résistance aux solvants courants pendant leur utilisation. Nous avons signalé la série de nouveaux poly(éther-amides) issus de diacides nouvellement synthétisés.

## **2D. 1 Expérimental**

### **2D. 1.1 Matériaux**

- Tous les réactifs tels que la 4, 4'-Oxydianiline ; la 4, 4'-méthylènedianiline ; la 4, 4'-Sulfonyl dianiline, le phosphate de triphényle ont été achetés à Sigma Aldrich et utilisés tels quels.
- La p-phénylène diamine a été purifiée par recristallisation dans l'éthanol.
- Les monomères 1, 3-bis(4-aminophénoxy) benzène (BAPB) et 1, 1'-bis(4(4-aminophénoxy)phényl)cyclopentane (BAPC) ont été recristallisés à partir de l'éthanol.
- Le 4-fluoronitrobenzène a été acheté à Spectrochem et utilisé tel quel.
- N, N'-diméthylformamide (DMF) refluxé sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, décanté et purifié par distillation sous vide. Le soufre disponible dans le commerce a également été purifié par reflux avec de l'oxyde de calcium pendant 30 minutes et récipité avec du HCl 1:1.

## **2D. 1.2 Synthèse du diéther-diacide monomère**

### **2D. 1.2.1 Synthèse du 1, 1-bis(4-hydroxy phényl) cyclopentane (I)**

Le bisphénol (I) a été synthétisé selon la procédure décrite au chapitre 2C.1.2.2

### **2D. 1.2.2 Synthèse du 1, 1-bis [4-(4-acétylphénoxy) phényl]cyclopentane(II)**

Dans un ballon à fond rond de 500 ml à trois cols, équipé d'un tube de protection en chlorure de calcium, d'un fourreau, d'une entrée de gaz N<sub>2</sub> et d'un agitateur magnétique, ont été placés 12,7 g de bisphénol (I) (0,05 mol) et 13,814 g de 4-acétophénone (0,1 mol) dans 125 ml de N,N-diméthyl acétamide (DMAc), puis 13,821 g de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anhydre ont été ajoutés. Le mélange réactionnel obtenu a été reflué pendant 12 h, puis on l'a laissé refroidir à température ambiante et on a ajouté de l'eau pour précipiter le produit. Le produit a été isolé par filtration, lavé à l'eau et enfin séché sous vide. Le produit brut a été purifié par recristallisation à partir de méthanol.

Rendement : 21,7 g (88,97 %)

M.P. : 90-92°C.

**IR** : 2972, 2868, 1985, 1591, 1497, 1452, 1355, 1321, 1243, 1169, 1159, 1107, 1012, 957, 880, 848, 828, 768, 712 cm<sup>-1</sup>

### **2D.1.2.3 Synthèse du 1, 1-bis[4-(4-thioacétamorpholide phénoxy)phényle] cyclopentane (III)**

Dans un ballon à fond rond de 100 ml équipé d'un condenseur à reflux et d'un agitateur magnétique ont été placés 9,8 g (0,02 mol) de dicétone (II) ; 1,84 g (0,06 mol) de soufre et 5,227 g (0,06 mol) de morpholine (5,2 ml). Le mélange réactionnel ainsi obtenu a d'abord été agité sous léger reflux jusqu'à ce que l'évolution du sulfure d'hydrogène s'atténue, puis plus vigoureusement à 140°C pendant 14 h. On a laissé le mélange réactionnel refroidir, puis on a ajouté 90 ml d'éthanol pour obtenir un produit de couleur chamois qui a été filtré, lavé avec un excès d'éthanol et séché.

Rendement : 11,0 g (79,47 %)

M.P. : 90°C.

**IR** : 2930, 2861, 1684, 1494, 1453, 1240, 1169, 1160, 1029, 1013, 957, 879, 868, 849, 839 cm<sup>-1</sup>.

#### **2D.1.2.4 Synthèse du 1, 1-bis[4-(4-carboxy méthylène phénoxy) phényle] cyclopentane (BCMPP) (IV)**

Dans un ballon à fond rond de 500 ml équipé d'un condenseur à reflux, on a placé sous agitation magnétique 10,38 g (0,015 mol) de (III) et 200 ml de solution éthanolique de NaOH à 10%, le mélange réactionnel a été maintenu au reflux sous agitation pendant 14 h. Ensuite, la plus grande partie de l'éthanol a été distillée sous pression réduite. Au produit résiduel, 200 ml d'eau chaude ont été ajoutés et filtrés. Le filtrat a été acidifié par du HCl 1:1. Le produit précipité a été filtré, lavé à fond avec de l'eau chaude et séché. Le produit a ensuite été dissous dans une solution de bicarbonate de sodium et reprecipité à partir de HCl 1:1. Le produit filtré et lavé à fond avec de l'eau, puis séché sous vide.

Rendement : 7,0 g (89,39 %)

M.P. : 110-114°C.

**IR** : 3500-3260, 2959, 2873, 1707, 1593, 1500, 1408, 1240, 1170, 878, 826, 540 cm<sup>-1</sup>.

**RMN <sup>1H</sup> (DMSO, δ)** : 7.27-6.83 δ (m, 16H), 3.5 δ (s, 4H), 2.23δ (4H), 1.62 δ (4H).

**<sup>13C</sup> NMR (DMSO, δ)** : 173,156,154,143,131,129,128,119,117,54,40,38,22 δ.

#### **2D. 1.3 Synthèse de poly(éther-amide)s à partir de 1, 1-bis[4-(4-carboxy méthylène phénoxy) phényle] cyclopentane**

Dans une fiole à fond rond de 100 ml à trois cols, équipée d'un condenseur à reflux, d'un agitateur magnétique, d'un tube de protection en chlorure de calcium et d'une entrée d'azote gazeux, ont été placés 0,522 g (1 mmol) de 1,1-bis [4- (4-carboxyméthylènéphénoxy) phényl] cyclopentane (BCMPP) ; (IV), 0.200 g (1 mmol) de 4,4'-diaminodiphényléther (ODA), 0,115 g de chlorure de lithium [5 %

en poids sur la base du solvant N-méthyl pyrrolidone (NMP) et du mélange de pyridine] et 0,744 g (0,63 ml, 2,4 mmol) de phosphite de triphényle (TPP), 0,5 ml de pyridine et 2 ml de NMP. Le mélange a été bien mélangé et la température a été lentement portée à 100°C sur une période de 30 minutes. Le mélange réactionnel a été chauffé à 100°C pendant 3h sous azote. Après refroidissement, la solution visqueuse de polymère obtenue a été versée dans 200 ml de méthanol rapidement agité. Le polymère précipité (SPA-1) a été filtré, lavé avec du méthanol et séché. Le polymère a été purifié en le dissolvant dans du N, N-diméthylacétamide (DMAc) et en le reprécipitant dans du méthanol. Il a été filtré, lavé avec du méthanol et séché sous vide à 100°C pendant 6 h. Le rendement était de 100 % et la viscosité inhérente du polymère dans le DMAc était de 0,20 dL/g. Les polyamides SPA-2 à SPA-6 ont été produits avec différentes diamines par un procédé similaire.

### **Spectre IR**

**SPA-1** : 3269, 3194, 3035, 2954, 2916, 2873, 1658, 1532, 1490, 1235, 1170, 1014, 875, 831, 756, 692, 557 cm<sup>-1</sup>

**SPA-4** : 3290, 3005, 2953, 2840, 1674, 1591, 1400, 1309, 1250, 1149, 1107, 875, 835, 758, 690, 553 cm<sup>-1</sup>

**SPA-5** : 3309, 2980, 2919, 2865, 1669, 1601, 1543, 1405, 1300, 1183, 1013, 962, 875, 796, 692, 668 cm<sup>-1</sup>

## **2D.2 Résultats et discussion**

L'objectif principal de cette étude était d'améliorer la solubilité des nouveaux polyamides par la conception et la synthèse d'un nouveau monomère diacide. Ainsi, pour la préparation d'un diacide flexible avec une liaison méthylène intégrée, une fraction cardo et un groupe éther, une réaction de Willigerodt-Kindler a été réalisée. Par conséquent, dans le présent travail, des diacides contenant un groupement cyclopentylidène, à savoir le 1, 1-bis[4-(4-

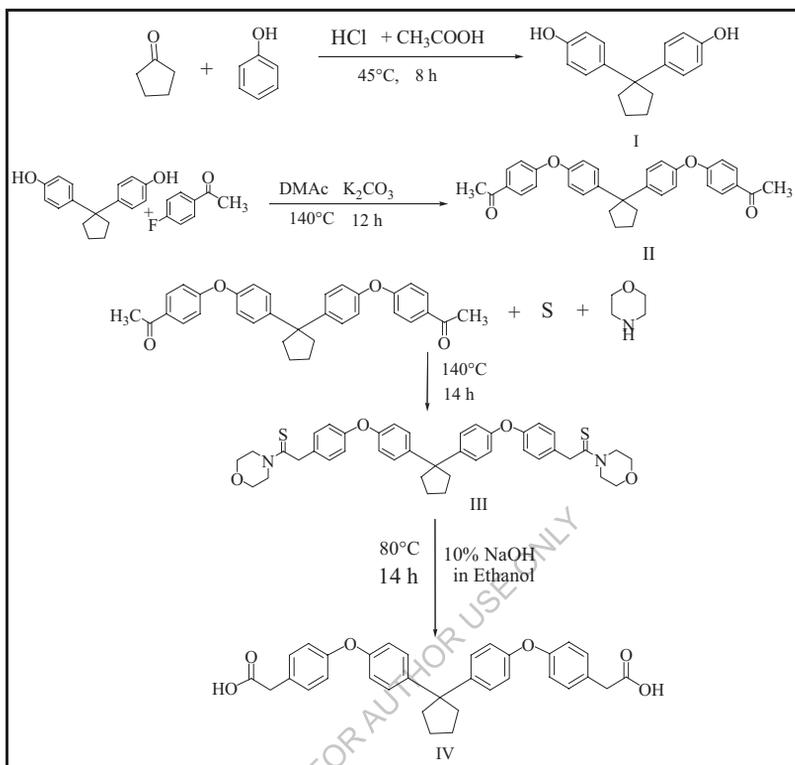
carboxyméthylènephénoxy) phényl] cyclopentane (IV) ont été synthétisés et utilisés comme éléments de base pour la préparation de poly(éther-amide)s.

### **2D.2.1 Synthèse du 1, 1-bis [4-(4-carboxy méthylène phénoxy) phényle] cyclopentane**

Le nouvel acide dicarboxylique, le 1, 1-bis[4-(4-carboxy méthylène phénoxy) phényle] cyclopentane (IV) a été préparé à partir de phénol et de cyclopentanone en plusieurs étapes (**schéma 2D.1**).

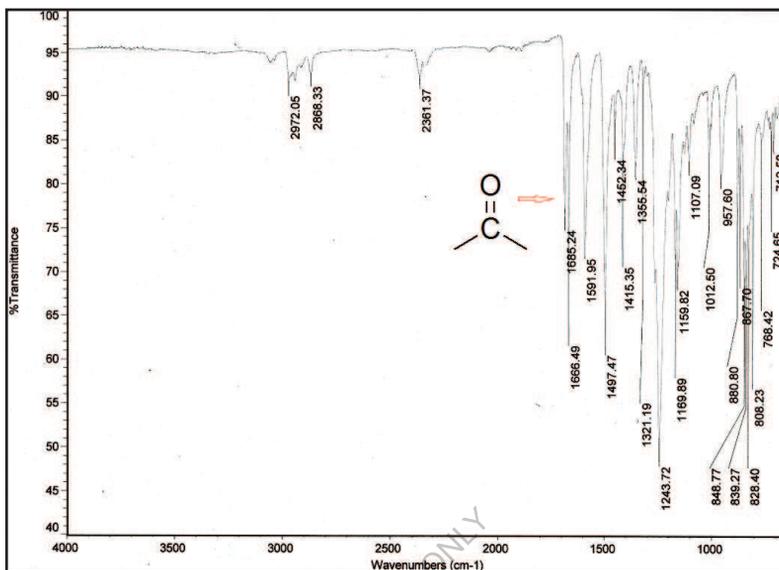
Le 1, 1-bis(4-hydroxy phényl) cyclopentane (I) a été préparé en faisant réagir le phénol avec la cyclopentanone en présence d'un catalyseur acide. Le 1, 1-bis[4-(4-acétyl phénoxy)phényl] cyclopentane (II) a été obtenu par réaction de (I) avec de la 4- fluoroacétophénone et du carbonate de potassium dans du DMAc. La structure de (II) a été confirmée par spectroscopie infrarouge.

FOR AUTHOR USE ONLY



**Schéma 2D.1** Synthèse du 1, 1-bis [4- (4-carboxy méthylène phénoxy) phényle] cyclopentane (IV)

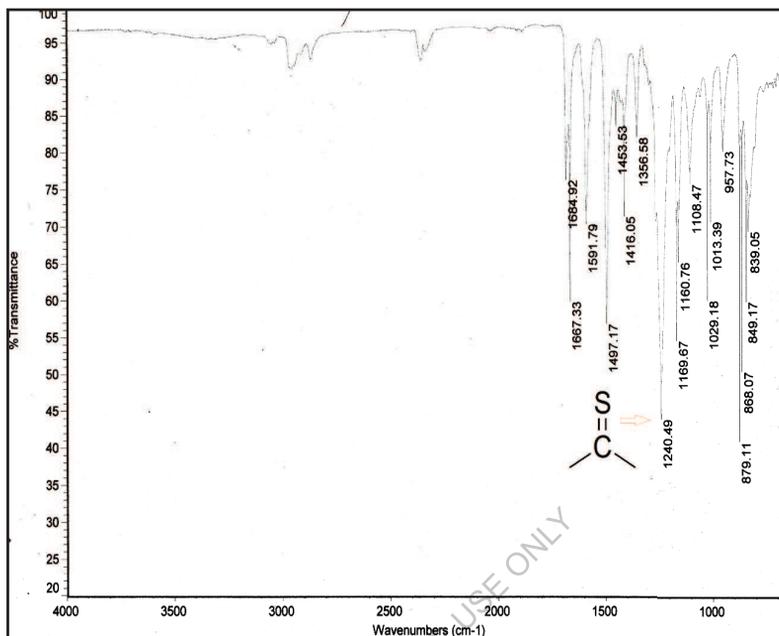
Le spectre infrarouge de II (**Fig 2D.1**) a montré des bandes d'absorption de force moyenne à 2972 et 2868 cm<sup>-1</sup> montrant la présence d'un étirement C-H aliphatique correspondant à la vibration en phase et hors phase du cycle cyclopentane et des groupes méthylène. L'IR montre également une absorption pour l'étirement C-H aromatique à près de 3030 cm<sup>-1</sup>. Le spectre montre également une absorption proche de 1497 due à la vibration de flexion du C-H. L'absorption à 1685 cm<sup>-1</sup> de l'adsorption par étirement du carbonyle (C=O) indique la présence d'une fraction acétyl-carbonyle.



**Fig 2D.1** Spectre FT-IR du 1,1-bis [4-(4-acétyl phénoxy) phényle] cyclopentane (II)

Le 1,1-bis[4-(4-carboxyméthylène-phénoxy) phényl]cyclopentane (IV) a été obtenu par la réaction de Conrad Willgerodt avec la variation de Kindler.

La formation d'un dérivé intermédiaire du thiomorpholide (III) a été confirmée par spectroscopie infrarouge. Le spectre infrarouge du III (**Fig 2D.2**) a montré des bandes d'absorption moyennement fortes à 2930 et 2861  $\text{cm}^{-1}$ , en raison de la présence d'un étirement C-H aliphatique correspondant à la vibration en phase et hors phase de l'unité cyclopentane et du groupe méthylène. Le spectre montre également une absorption proche de 1497  $\text{cm}^{-1}$  due à la vibration en flexion du C-H. L'apparition de l'absorption à 1240  $\text{cm}^{-1}$  (C=S) confirme la formation de thiomorpholide.



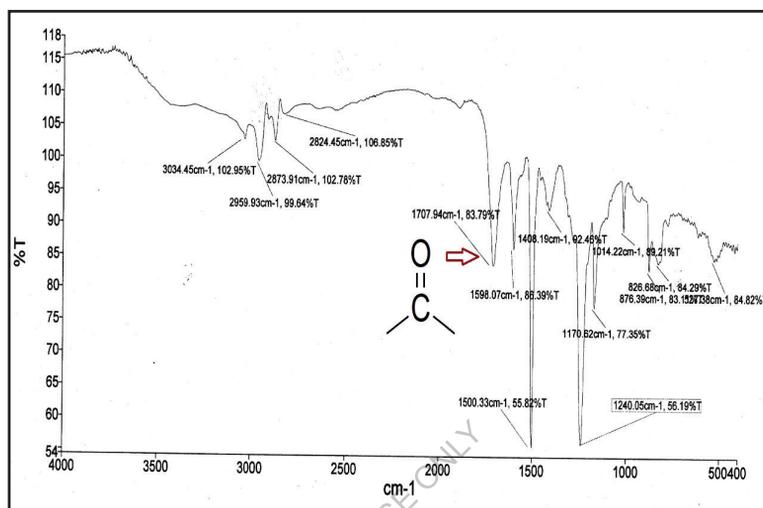
**Fig 2D.2** Spectre FT-IR du 1, 1-bis [4- (4- thioacétamorpholide phénoxy) phényle] cyclopentane (III)

Le dérivé du thiomorpholide a donné, par hydrolyse alcaline, le 1,1-bis[4-(4-carboxyméthylènéphénoxy) phényle] cyclopentane (IV). La structure de l'IV a été confirmée par IR, RMN (<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C) et spectrométrie de masse.

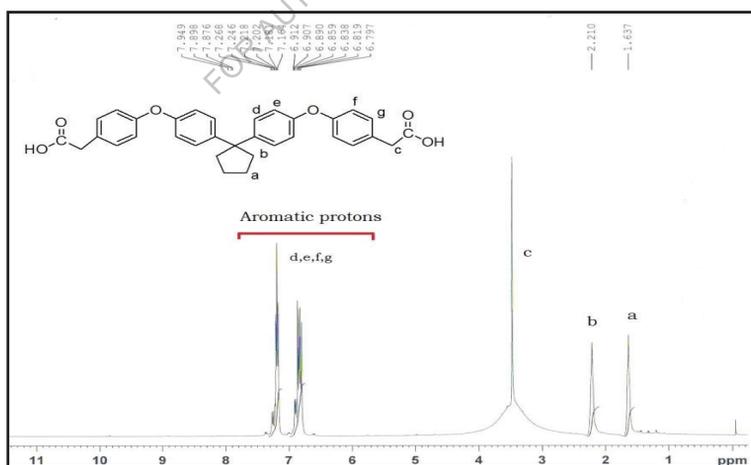
Le spectre infrarouge de l'IV (**Fig 2D.3**) a montré des bandes d'absorption à 3500-3260 cm<sup>-1</sup> (étirement -OH) et 1707 cm<sup>-1</sup> (C=O) indiquant la présence de groupe carboxyle. Le spectre infrarouge a également montré des bandes d'absorption à 2959 et 2873 cm<sup>-1</sup> correspondant aux vibrations d'étirement dans le plan et hors plan du (-CH<sub>2</sub>-) du groupe méthylène et de l'unité cyclopentane.

Le spectre RMN du proton (**Fig 2D.4**) de l'IV a montré le singulet RMN à 3,50 δ correspondant au groupe méthylène (2H) de -CH<sub>2</sub>COOH. Les signaux compris entre 7,27 et 6,83 δ de (16H) sont attribués aux protons aromatiques des cycles

phénylènes, tandis que les signaux à 2,23 et 1,61  $\delta$  sont attribués au proton cyclopentane.

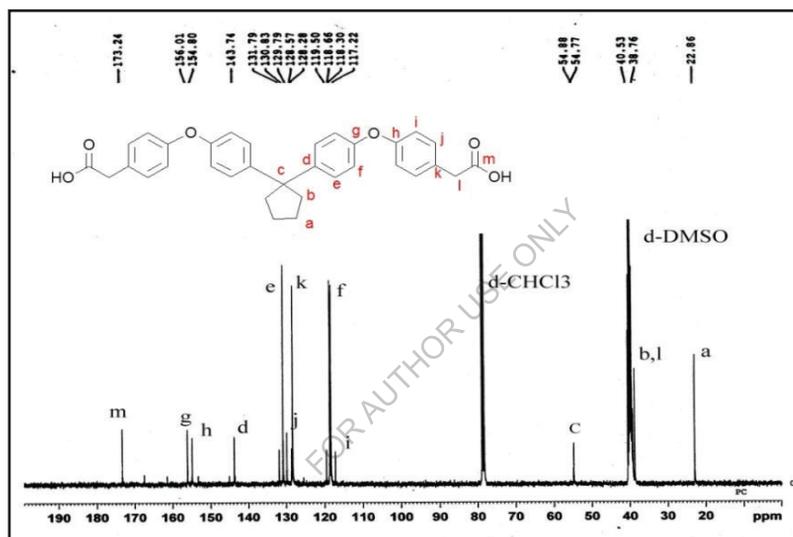


**Fig. 2D.3** Spectre FT-IR du 1,1-bis [4- (4-carboxy méthylène phénoxy) phényle] cyclopentane (IV)



**Fig. 2D.4** RMN  $^1\text{H}$  du 1,1-bis [4- (4-carboxy méthylène phénoxy) phényle] cyclopentane (BCMP) (IV)

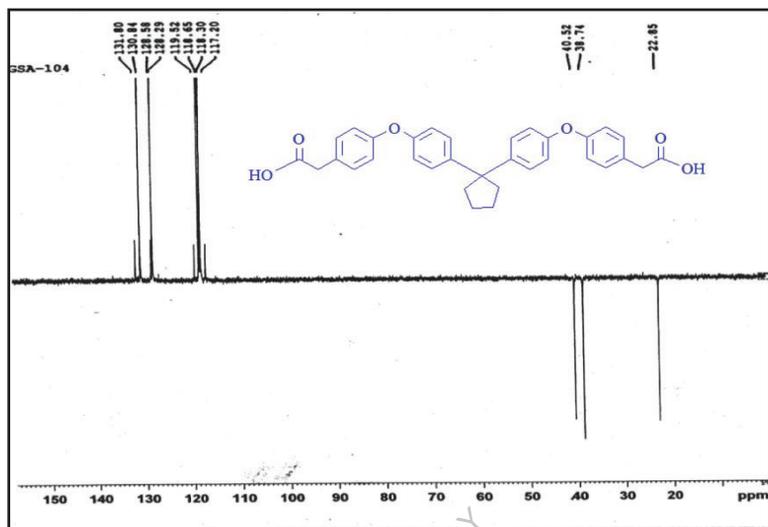
Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  (**Fig 2D.5**) de (V) a montré treize signaux RMN correspondant à treize types de carbones différents dont le carbone carbonyle apparaissait à 173,24  $\delta$  pour (C=O) ; tandis que les carbones tertiaires ont montré des signaux à 156,01 ; 154,80, 143,74, 128,57 et 54,88  $\delta$ . Les carbones CH apparaissaient à 131,79, 129,79, 118,30 et 117,22  $\delta$ , tandis que le carbone  $\text{CH}_2$  donnait des signaux RMN à 40,53, 38,76, 22,86  $\delta$  confirme la formation du monomère diacide (V).



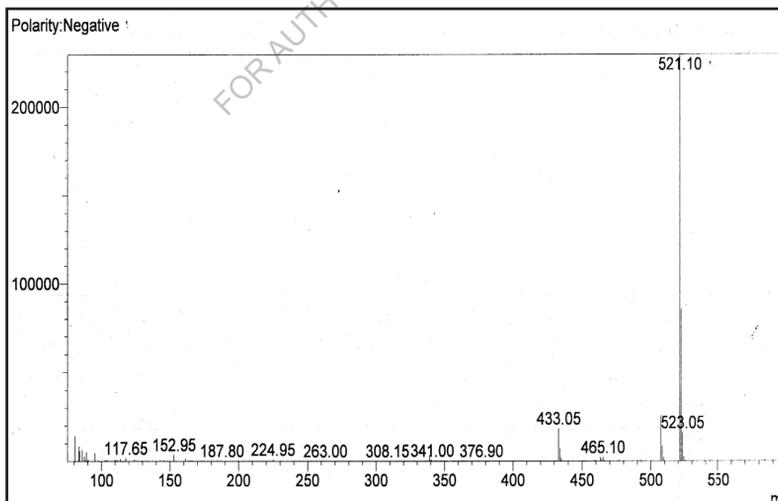
**Fig 2D.5**  $^{13}\text{C}$  RMN du 1, 1-bis [4- (4-carboxy méthylène phénoxy) phényle] cyclopentane (BCMPP) (IV)

Le spectre DEPT (**Fig 2D.6**) de (IV) confirme également le monomère diacide dans lequel tous les carbones quaternaires sont absents du spectre et les pics des carbones CH sont des faces supérieures à 131,80, 128,58, 119,52, 118,65, 118,30  $\delta$  et  $\text{CH}_2$  est apparu à la face inférieure à 40,52, 38,74, 22,85  $\delta$ .

Le spectre de masse de (**Fig 2D.7**) (IV) a montré un pic d'ion moléculaire à m/e 521 correspondant au poids moléculaire de la BAMPC.



**Fig 2D.6** DEPT du 1, 1-bis [4- (4-carboxy méthylène phénoxy) phényle] cyclopentane (BCMPP) (IV)

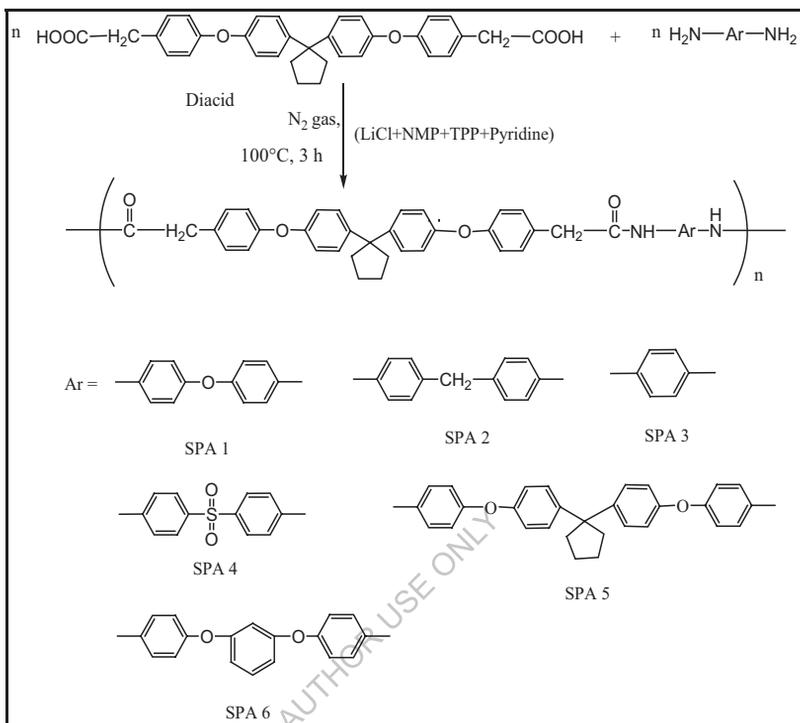


**Fig 2D.7** Spectre de masse du 1, 1-bis [4- (4-carboxy méthylène phénoxy) phényle] cyclopentane (BCMPP) (IV)

### 2D.2.2 Synthèse des poly (éther-amides)

Les poly(éther-amides) ont été produits par la méthode de phosphorylation de Yamazaki [128]. Des séries de poly(éther-amides) ont été préparées à partir des quantités stoechiométriques de 1, 1-bis[4-(4-carboxyméthylènéphénoxy)phényl]cyclopentane (IV) et de nombreuses diamines aromatiques par la méthode de polycondensation directe (**schéma 2D.2**). Le phosphite de triphényle a été utilisé comme agent de condensation, tandis que le mélange de NMP et de pyridine (4,1 en volume) contenant 8 % en poids de chlorure de lithium anhydre a été utilisé comme solvant. La polymérisation a été réalisée à 100°C pendant 3 h. Les différentes diamines aromatiques utilisées sont indiquées ci-dessous. La polymérisation s'est déroulée en douceur et a donné une solution très visqueuse. Les polymères résultants ont été précipités en versant les solutions visqueuses dans du méthanol.

FOR AUTHOR USE ONLY



**Schéma 2D.2** Synthèse des poly(éther-amides)s

Le rendement et la viscosité des polyamides synthétisés à partir du 1,1-bis[4-(4-carboxyméthylène-phénoxy) phényle] cyclopentane (IV) sont présentés dans le **tableau 2D.1**. Tous les polymères ont été obtenus dans les bons rendements (96 à 100 %) sous forme de matériaux fibreux jaune pâle à blanc. Les viscosités inhérentes de ces polymères étaient comprises entre 0,20 et 0,40 dL/g ; cela indique la formation de polymères de poids moléculaire modéré à élevé. La polymérisation a été réalisée avec 1 mmol de diamine et 1 mmol de diacide (BCMPP) (IV).

**Tableau 2D.1** Rendement et viscosité des poly(éther-amides)

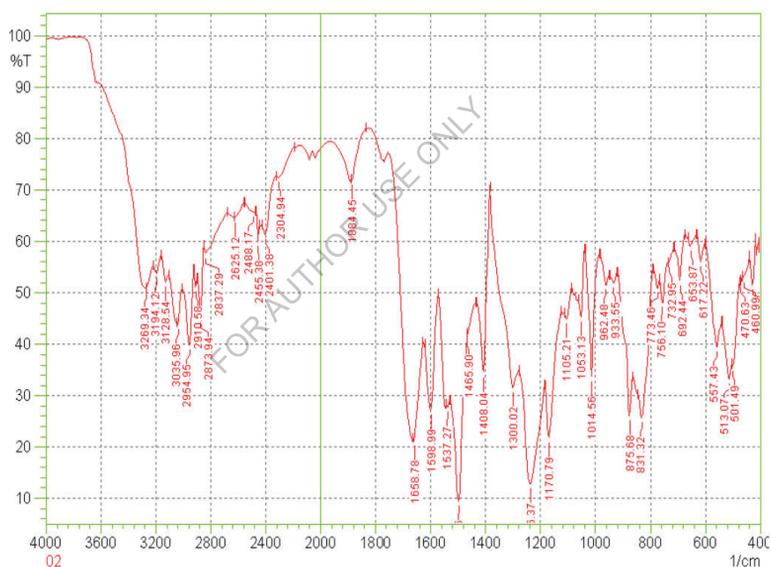
Polymère	Monomères		Rendement %	Viscosité inhérente dL/g <sup>a</sup>
	Nouveau diacide	Diamine		
<b>SPA-1</b>	BCMPP	ODA	100	0.20
<b>SPA-2</b>	BCMPP	MDA	99	0.28
<b>SPA-3</b>	BCMPP	p-PDA	100	0.40
<b>SPA-4</b>	BCMPP	SDA	97	0.35
<b>SPA-5</b>	BCMPP	BAPC	96	0.24
<b>SPA-6</b>	BCMPP	BAPB	96	0.21

<sup>a</sup>Les viscosités inhérentes ont été mesurées à une concentration de 0,5 % (P/V) dans le DMF à 30°C.

Les polyamides ont été caractérisés par la spectroscopie infrarouge. Le polyamide SPA-1 (**Fig 2D.8**) a montré une bande d'absorption à 3269 cm<sup>-1</sup> (étirement -NH), une bande nette à 1495 cm<sup>-1</sup> (caractéristique de la flexion -NH) et une bande d'absorption à 1658 cm<sup>-1</sup> (due à >C=O dans le groupe amide). La bande d'absorption à 3035 cm<sup>-1</sup>, caractéristique de l'étirement du -CH aromatique ; et la bande d'absorption à 2954 cm<sup>-1</sup> correspondant à la liaison méthylène aliphatique (étirement du -CH) ont été observées. La disparition des bandes d'absorption à 3500 et 3340 cm<sup>-1</sup> indique que tous les groupes acides et amines ont réagi complètement pour donner du polyamide.

De même, le polyamide SPA-4 (**Fig 2D.9**) a montré une bande d'absorption à 3290 cm<sup>-1</sup> (étirement -NH), une bande pointue à 1500 cm<sup>-1</sup> (caractéristique de la flexion -NH) et une bande d'absorption à 1674 cm<sup>-1</sup> (due à C=O dans le groupe amide). La bande d'absorption à 3035 cm<sup>-1</sup>, caractéristique de l'étirement du -CH aromatique ; et la bande d'absorption à 2953 cm<sup>-1</sup> correspondant à la liaison méthylène aliphatique (étirement du -CH) ont été observées. La disparition des bandes d'absorption à 3500 et 3340 cm<sup>-1</sup> indique que tous les groupes acides et amines ont réagi complètement pour donner du polyamide.

Le polyamide SPA-5 (**Fig 2D.10**) a montré une bande d'absorption à 3309 cm<sup>-1</sup> (étirement -NH), une bande pointue à 1496 cm<sup>-1</sup> (caractéristique de la flexion -NH) et une bande d'absorption à 1669 cm<sup>-1</sup> (due à C=O dans le groupe amide). La bande d'absorption à 2980 cm<sup>-1</sup> caractéristique de l'étirement du -CH aromatique ; et la bande d'absorption à 2919 cm<sup>-1</sup> correspondant à la liaison méthylène aliphatique (étirement du -CH) ont été observées. La disparition des bandes d'absorption à 3500 et 3340 cm<sup>-1</sup> indique que tous les groupes acides et amines ont réagi complètement pour donner du polyamide.



**Fig 2D.8** Spectre FT-IR de SPA-1

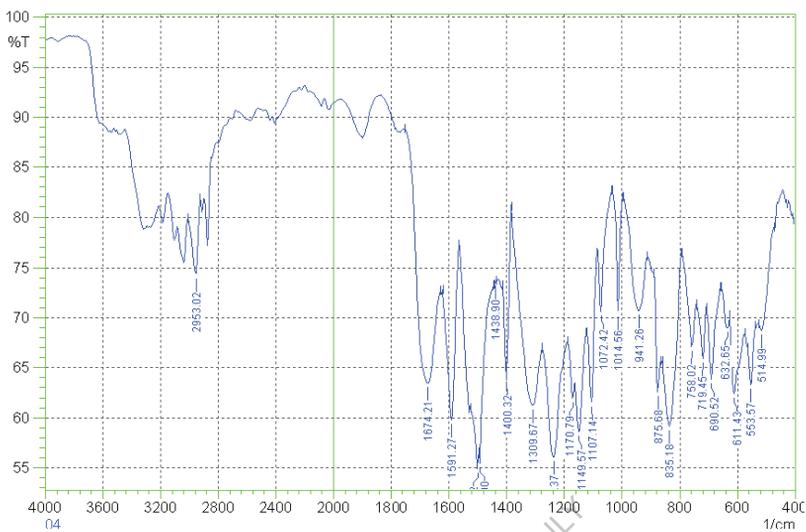


Fig 2D.9 Spectre FT-IR de SPA-4

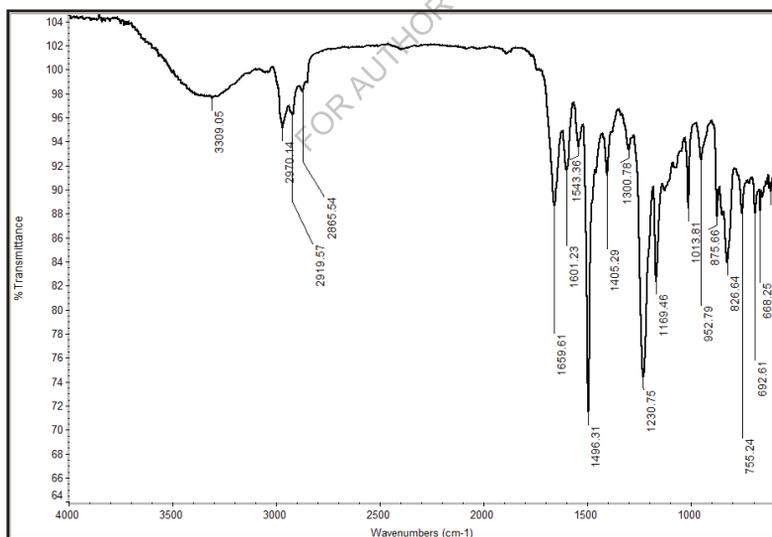


Fig 2D.10 Spectre FT-IR de SPA-5

### 2D.2.3 Propriétés du poly (éther-amide)

#### Solubilité

Les caractéristiques de solubilité des polyamides sont présentées dans le **tableau 2D.2**. La solubilité des polymères a été déterminée dans différents solvants organiques courants. Il a été observé que les polyamides synthétisés à partir du 1, 1-bis[4-(4-carboxyméthylènéphénoxy) phényle] cyclopentane (IV) présentaient une meilleure solubilité dans divers solvants aprotiques polaires tels que la N-méthylpyrrolidone (NMP), le N, N-diméthylsulfoxyde (DMSO), le N, N-diméthylacétamide (DMAc), le N, N-diméthylformamide (DMF). Tous ces poly (éther-amide) sont également dissous dans la pyridine, et le Conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Tous ces polyamides (SPA-1 à SPA-6) sont insolubles dans les solvants courants comme le THF, le DCM et le chloroforme, mais les polymères SPA-3 dérivés du p-PDA sont insolubles dans le DMSO. En revanche, les polyamides phénylés (SPA-6) sont partiellement solubles dans le DMSO. Cela peut être attribué à l'effet de la fraction cardo cyclopentylidène avec le méthylène et l'unité d'espacement éther dans la structure du monomère.

Ainsi, la meilleure solubilité de ces polyamides, comme prévu, peut également être attribuée à l'effet combiné de l'introduction d'un groupe méthylène aliphatique, d'une liaison éther dans le squelette du polymère et d'une fraction cyclopentylidène.

**Tableau 2D.2** Comportement de solubilité des poly(éther-amides)

Polymère	Solvants								
	DMF	DMAc	DMSO	NMP	Pyridine	THF	CHCl <sub>3</sub>	DCM	C.H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
SPA-1						-	-	-	
SPA-2						-	-	-	
SPA-3			-			-	-	-	
SPA-4						-	-	-	

SPA-5						-	-	-	
SPA-6			±			-	-	-	

+ : Soluble ;

- : Insoluble à la chaleur ;

± : Peu soluble

### Propriétés thermiques

Le comportement thermique des polymères a été évalué par analyse thermogravimétrique et par calorimétrie différentielle à balayage. Le **tableau 2D.3** intègre les données thermiques telles que la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>), la température de décomposition initiale (T<sub>i</sub>), la température de perte de 10 % en poids (T<sub>d</sub>) et le poids résiduel à 900°C.

La stabilité thermique des polyamides a été étudiée par analyse thermogravimétrique (**Fig 2D.11**) à une vitesse de chauffage de 10°C/ min dans une atmosphère d'azote. La température de décomposition à laquelle 10 % de perte de poids (T<sub>d</sub>), et les rendements de carbonisation à 900°C ont été déterminés à partir des thermogrammes originaux. Les valeurs de T<sub>d</sub> varient entre 425 et 495°C respectivement. La perte de poids résiduelle (%) à 900°C était comprise entre 38 et 53 %.

**Tableau 2D.3** Propriétés physiques des poly(éther-amides)

Polymère	Comportement thermique <sup>b</sup>			
	T <sub>i</sub> °C	T <sub>d</sub> °C	T <sub>g</sub> °C	Résidu Wt % at 900°C
SPA-1	305	475	208	48
SPA-2	295	455	200	47
SPA-3	325	495	220	53
SPA-4	295	475	186	44
SPA-5	285	425	181	38

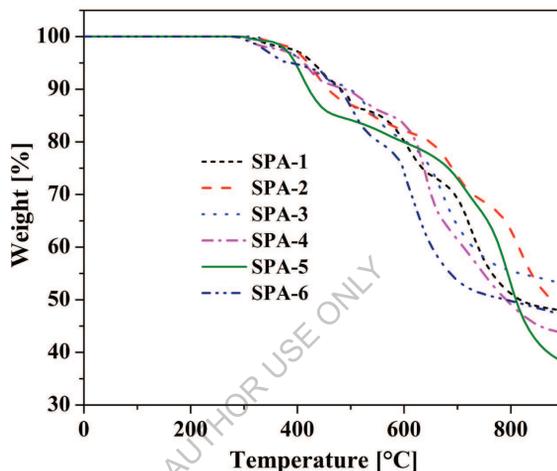
<b>SPA-6</b>	295	475	177	46
--------------	-----	-----	-----	----

<sup>b</sup> Température à laquelle le début de la décomposition a été enregistré par TG à une vitesse de chauffage de 10°C/min.

Tg- Température de transition vitreuse déterminée lors du second chauffage par DSC à une vitesse de 10°C/min

Td - Température de décomposition de 10

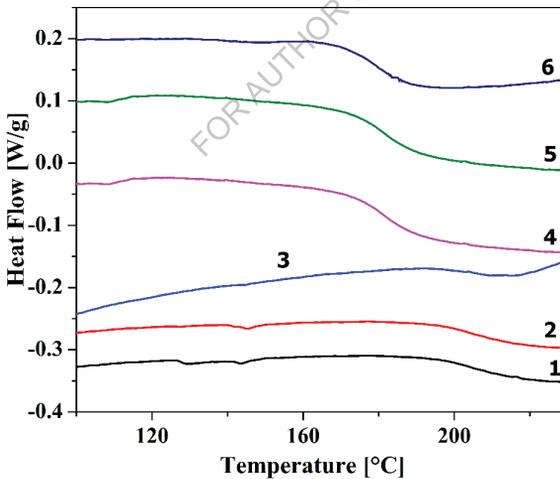
Ti- Température de décomposition initiale.



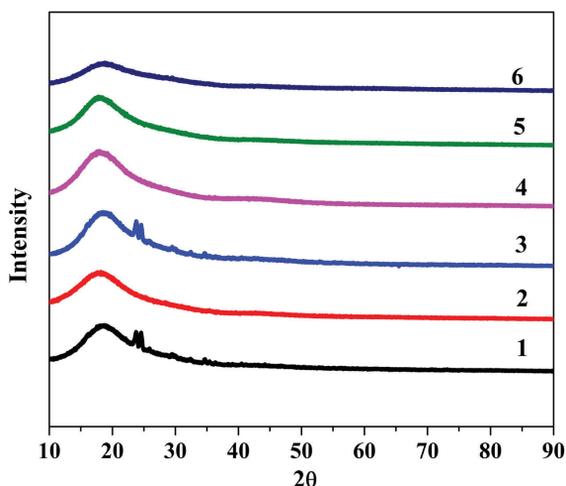
**Fig 2D.11** Courbe TGA du Poly (éther-amide)s SPA-1 à SPA-6

Les courbes DSC présentées à la **figure 2D.12** représentent la Tg des polyamides synthétisés à partir du nouveau diacide (IV). Les températures de transition vitreuse (Tg) de divers polyamides se situaient dans la plage comprise entre 177°C et 220°C, comme le montre le **tableau 2D.3**. Les températures de transition vitreuse des polymères SPA-1, SPA-2 et SPA-3 ont une valeur Tg plus élevée, mais celles des polymères SPA-4, SPA-5 et SPA-6 sont légèrement inférieures. Cela peut s'expliquer par la présence d'un nouveau diacide et d'une diamine commerciale dans les polymères correspondants. La Tg plus élevée pour le SPA-3 est due à la structure de la p-phénylène diamine.

Le diagramme de diffraction des rayons X à grand angle de tous les polyamides est illustré à la **figure 2D.13**. On observe que tous les polymères présentent une nature amorphe, sauf le SPA-3 qui présente une nature semi-cristalline due à la phénylènediamine substituée en para qui peut être attribuée au tassement serré des chaînes. L'introduction de la fraction cyclopentylidène et de la liaison méthylène aliphatique peut avoir perturbé la régularité et le tassement des chaînes, ce qui a conduit à des polyamides amorphes. De même, l'introduction de diéther-diamine contenant un groupement cyclopentylidène dans le SPA-5 et un groupement phényle dans le SPA-6 perturbe largement la symétrie et les polymères deviennent plus amorphes. Les polymères de diamine comme l'ODA, le SDA, le p-PDA sont moins amorphes, ce qui peut être attribué au tassement des chaînes. Ainsi, la nature amorphe des polymères dépendait des structures de diacide et de diamine choisies pour la synthèse des polymères.



**Fig 2D.12** Courbe DSC du Poly (éther-amide)s SPA-1 à SPA-6



**Fig 2D.13** Courbe XRD du Poly (éther-amide)s SPA-1 à SPA-6

### 2D.3 Résumé et conclusions

- Une série de nouveaux polyamides contenant une liaison méthylène et un groupement cardo cyclopentylidène a été synthétisée par la réaction de polycondensation phosphorylative de Yamazaki du 1,1-bis[4-(4-carboxy méthylène phénoxy) phényle] cyclopentane (BCMPP) ; (IV) et des diamines commerciales.
- La viscosité inhérente des polyamides était comprise entre 0,20 et 0,40 dL/g, ce qui indique la formation de polymères de poids moléculaire moyen à raisonnablement élevé.
- Des polyamides ont été trouvés solubles dans le DMF, le DMAc, le DMSO, le NMP et la pyridine à température ambiante ou lors du chauffage. Cela indique que l'incorporation du groupe méthylène flexible et de la fraction cardo cyclopentylidène conduit à une amélioration significative de la solubilité des polyamides.

- Les diagrammes de diffraction des rayons X à grand angle ont indiqué que les polyamides contenant une liaison méthylène et le cardo cyclopentylidène étaient de nature amorphe.
- Les valeurs de  $T_d$  pour les polyamides étaient comprises entre 425°C et 495°C, ce qui indique une bonne stabilité thermique des polyamides.
- Les valeurs de  $T_g$  des polyamides étaient comprises entre 177°C et 220°C. La baisse des valeurs de  $T_g$  des polyamides pourrait être attribuée à la présence de chaînes cyclopentylidène pendantes.
- Une grande différence de  $T_g$  et de température de décomposition des polyamides offre une large fenêtre de traitement.
- Plusieurs nouveaux poly(éther-amides) aromatiques contenant des unités cyclopentylidène cardo dans le squelette du polymère ont été synthétisés dans le but d'améliorer la solubilité et la transformabilité des polymères. Les viscosités inhérentes de ces polymères vont de 0,20 à 0,40 dL/g. La plupart de ces polymères sont amorphes et solubles dans un certain nombre de solvants organiques, tels que le DMF, le NMP, le DMAc et le DMSO. Les  $T_g$  et  $T_d$  pour une perte de poids de 10% se situaient respectivement entre 177 et 220°C et entre 425 et 495°C, selon la structure exacte du polymère

## Chapitre 2E

*Synthèse et caractérisation des poly(éther-amides) à base de monomères diacides substitués par un groupe méthyle*

FOR AUTHOR USE ONLY

---

Même si les polyamides ont acquis une grande importance commerciale, la fabrication de polyamides aromatiques non substitués s'est généralement avérée difficile car ils présentent une affinité pour la décomposition pendant, ou même avant, la fusion et sont insolubles dans la plupart des solvants organiques courants. Cependant, la transformation de ces matériaux est difficile en raison de leur solubilité et de leur infusibilité limitées. Pour surmonter ces limitations, de nombreux efforts ont été déployés pour améliorer les caractéristiques de traitement de ces polyamides tout en conservant d'autres propriétés avantageuses. Certaines des approches qui ont été couronnées de succès sont l'introduction de groupes pendants volumineux [240-244], de chaînes latérales alkyles flexibles [245, 246], de substituants asymétriques [247, 248], de cycles hétérocycliques [249, 250] et de groupes cardo [251, 252]. Récemment, Guo, D.D., et al. ont signalé que des monomères et des polymères de diacides en provenant portaient des liaisons éther et une substitution méthyle dans le squelette [253]. Il a été établi que la combinaison d'éthers aryliques, de liaisons méthylène, de substituants méthyle volumineux et de groupes cardo le long du squelette du polymère pourrait augmenter la solubilité des polyamides sans sacrifier leurs propriétés thermiques élevées. C'est pourquoi la synthèse de polyamides avec des substituants méthyle portant des liaisons éther et méthylène dans le squelette du polymère a suscité un intérêt accru afin d'améliorer leur transformabilité.

Dans la présente étude, la synthèse et la caractérisation de sept nouveaux polyamides SPA-7 à SPA-13 contenant des fragments cyclopentylidène dans la chaîne principale sont rapportées de la réaction de polycondensation phosphorylative de Yamazaki du 1, 1-bis[4-(4-carboxy méthylène phénoxy)-3-méthyl phényl] cyclopentane (BCMMP) et 4, 4'-diamino diphényl éther, 4,4'-diamino diphényl méthane, 1,4-phénylène diamine, 4,4'-diamino diphényl sulfone, 1, 1 bis (4-(4'-aminophénoxy)phényl) cyclopentane et 1, 3-bis(4-amino phénoxy)benzène en utilisant la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), le

triphénylphosphite et la pyridine comme agents de condensation. Ces polymères ont un cycle cyclopentylidène comme fraction cardo et éther ; une liaison flexible méthylène ainsi qu'un substituant méthyle dans la chaîne principale pour améliorer la solubilité dans les solvants organiques sans trop sacrifier la stabilité thermique. La préparation de polyamides solubles et transformables a donc constitué un intérêt majeur de la recherche. Il est hautement souhaitable que ces polymères soient solubles dans certains solvants organiques spécifiques afin de faciliter leur transformation, mais ils devraient conserver leur résistance aux solvants courants pendant leur utilisation.

## **2E. 1 Expérimental**

### **2E. 1.1 Matériaux**

- La p-phénylène diamine a été purifiée par recristallisation dans l'éthanol.
- Les monomères 1, 3-bis(4-aminophénoxy) benzène (BAPB) et 1, 1'-bis(4(4-aminophénoxy)phényl)cyclopentane (BAPC) ont été recristallisés à partir de l'éthanol.

### **2E. 1.2 Synthèse du diéther-diacide monomère à substitution méthyle**

#### **2E. 1.2.1 Synthèse du 1, 1-bis(4-hydroxy 3-méthylphényle) cyclopentane (BHMPC)(I)**

Le bisphénol (I) a été synthétisé selon la procédure décrite au chapitre 2A. 1.2.1

**2E.**

**1.2.2**

**Synth**

#### **èse du 1, 1-bis[4-(4-acétyl phénoxy)-3-méthyl phényle] cyclopentane (II)**

Dans un ballon à fond rond de 500 ml à trois cols, équipé d'un tube de protection en chlorure de calcium, d'un fourreau, d'une entrée de gaz N<sub>2</sub> et d'un agitateur magnétique, ont été placés 14,1 g de 1, 1-bis(4-hydroxy 3-méthyl phényl)cyclopentane (I) (0,05 mol) et 13,814 g de 4- fluoroacétophénone (0,1 mol) dans 125 ml de N,N-diméthyl acétamide (DMAc), puis 13,82 g de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

anhydre ont été ajoutés. Le mélange réactionnel résultant a été reflué pendant 12 h, laissé refroidir à température ambiante et a précipité le produit de la solution par addition d'eau. Le produit a été isolé par filtration, lavé à l'eau puis au méthanol et enfin séché sous vide.

Rendement : 23,30 g (89,96 %)

M.P. : 130°C.

**IR** : 2955, 2866 1666 1597 1491 1273 1252 1180 1130 1019 881 769 688 cm<sup>-1</sup>

### **2E. 1.2.3 Synthèse du 1, 1-bis[4-(4-thioacétamorpholide phénoxy)-3-méthylphényle] cyclopentane (III)**

Dans un ballon à fond rond de 100 ml équipé d'un condenseur à reflux et d'un agitateur magnétique ont été placés 10,36 g (0,02 mol) de 1, 1-bis[4-(4-acétylphénoxy)-3-méthylphényl] cyclopentane (II) ; 1,84 g (0,06 mol) de soufre et 5,227 g (0,06 mol) de morpholine (5,2 ml). Le mélange réactionnel résultant a été initialement agité sous léger reflux jusqu'à ce que l'évolution du sulfure d'hydrogène s'atténue et plus vigoureusement pendant 14 h à 140°C. On a laissé le mélange réactionnel refroidir et on a ajouté 90 ml d'éthanol pour obtenir un produit de couleur chamois qui a été filtré, lavé avec un excès d'éthanol et séché.

Rendement : 11,80 g (81,94 %)

M.P.:110°C.

**IR** : 2969, 2861, 1657, 1594, 1490, 1230, 1181, 1062,898,747 cm<sup>-1</sup>.

### **2E.1.2.4 Synthèse du 1, 1-bis[4-(4-carboxy méthylène phénoxy)-3-méthylphényle] cyclopentane (BCMMP) (IV)**

Dans un ballon à fond rond de 500 ml équipé d'un condenseur à reflux, on a placé sous agitation magnétique 10,80 g (0,015 mol) de 1, 1-bis [4-(4-thioacétamorpholide phénoxy)-3-méthylphényl] cyclopentane (III) et 200 ml de solution éthanolique de NaOH à 10 %, le mélange réactionnel a été soumis à un reflux sous agitation pendant 15 h. Ensuite, la plus grande partie de l'éthanol a été distillée sous pression réduite. Au produit résiduel, 200 ml d'eau chaude ont été

ajoutés et filtrés. Le filtrat a été acidifié par du HCl 1:1. Le produit précipité a été filtré, lavé à fond avec de l'eau chaude et séché. Le produit a ensuite été dissous dans une solution de bicarbonate de sodium et reprécipité à partir de HCl 1:1. Le produit filtré a été lavé à fond avec de l'eau, puis séché sous vide.

Rendement : 7,45 g (90 %)

M.P. : 90-94°C.

**IR** : 3324 (-OH stretch), 2989, 2869, 1702(C=O stretch), 1601, 1492, 1230, 1162, 1014, 810, 668 cm<sup>-1</sup>.

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO, δ)** : 7.28(d, 2H) ; 7.16(s, 2H) ; 7.09(d, 4H) ; 6.92(d, 4H) ; 6.80(d, 2H) ; 3.62(s, 4H) ; 2.30(m, 4H) ; 2.20(s, 6H) ; 1.70 (m, 4H).

**<sup>13</sup>C RMN (DMSO, δ)** : 177,86(C=O);157,38 ; 152,02 ; 46,68 ; 132,46 ; 130,56 ; 129,96 ; 125,67 ; 119,27 ; 117,35 ; 54,95 (C quaternaire) ; 40,26 (méthylène CH<sub>2</sub>) ; 38,93 ; 23,02;16,47(-CH<sub>3</sub>).

**Messe** : 549,05 (m-1 Peak)

### **2E. 1.3 Synthèse de poly(éther-amide)s à partir de 1, 1-bis[4-(4-carboxyméthylènéphénoxy)-3-méthylphényle] cyclopentane**

Dans un ballon à fond rond de 100 ml à trois cols, équipé d'un condenseur à reflux, d'un agitateur magnétique, d'un tube de protection en chlorure de calcium et d'une entrée d'azote gazeux, ont été placés 0,552 g de 1, 1-bis [4-(4-carboxyméthylènéphénoxy)-3-méthylphényl] cyclopentane (BCMMP), 0,200 g (1 mmol) de 4,4'-diaminodiphényléther (ODA), 0,115 g de chlorure de lithium [5 % en poids sur la base du solvant N-méthyl pyrrolidone (NMP) et du mélange de pyridine] et 0,744 g (0,63 ml, 2,4 mmol) de phosphite de triphényle (TPP), 0,5 ml de pyridine et 2 ml de NMP. Le mélange a été remué vigoureusement et la température a été lentement portée à 100°C sur une période de 30 minutes. Le mélange a été chauffé à 100°C pendant 3h sous azote. Après refroidissement, la solution visqueuse obtenue a été versée dans 200 ml de méthanol sous agitation vigoureuse. Le polymère précipité (SPA-7) a été filtré, lavé avec du méthanol et séché. Le polymère a été purifié en le dissolvant dans du N, N-diméthylacétamide

(DMAc) et en le reprecipitant dans du méthanol. Il a été filtré, lavé avec du méthanol et séché sous vide à 100°C pendant 6 h. Le rendement était de 96% et la viscosité inhérente du polymère dans le DMAc était de 0,30 dL/g.

Le poly(éther-amide) SPA-8 à SPA-13 a été synthétisé avec différentes diamines par un procédé similaire.

### **Spectre IR**

**SPA-7** : 3307 ; 2969 ; 1660 ; 1603 ; 1494 ; 1405 ; 1227 ; 1165 ; 1013 ; 757 ; 826 ; 690 cm<sup>-1</sup>.

**SPA-10** : 3344 ; 2970 ; 2915 ; 2853 ; 1663 ; 1589 ; 1400 ; 1181 ; 1073 ; 826 ; 668 cm<sup>-1</sup>.

**SPA-11** : 3306;2970;2911;1663;1601;1492;1168;1014;826;703 cm<sup>-1</sup>.

## **2E.2 Résultats et discussion**

Dans le présent travail, un diacide méthyl-substitué contenant un fragment cyclopentylidène, à savoir le 1, 1-bis[4-(4-carboxyméthylènéphénoxy)-3-méthylphényl]cyclopentane (BCMMP) ; (IV) ont été synthétisés et utilisés comme éléments constitutifs pour la préparation de poly(éther-amide) méthyl-substitués. Ces poly(éther-amides) à substitution méthylique ont été caractérisés par l'IR, la viscosité inhérente, la solubilité, l'étude thermique et le modèle XRD.

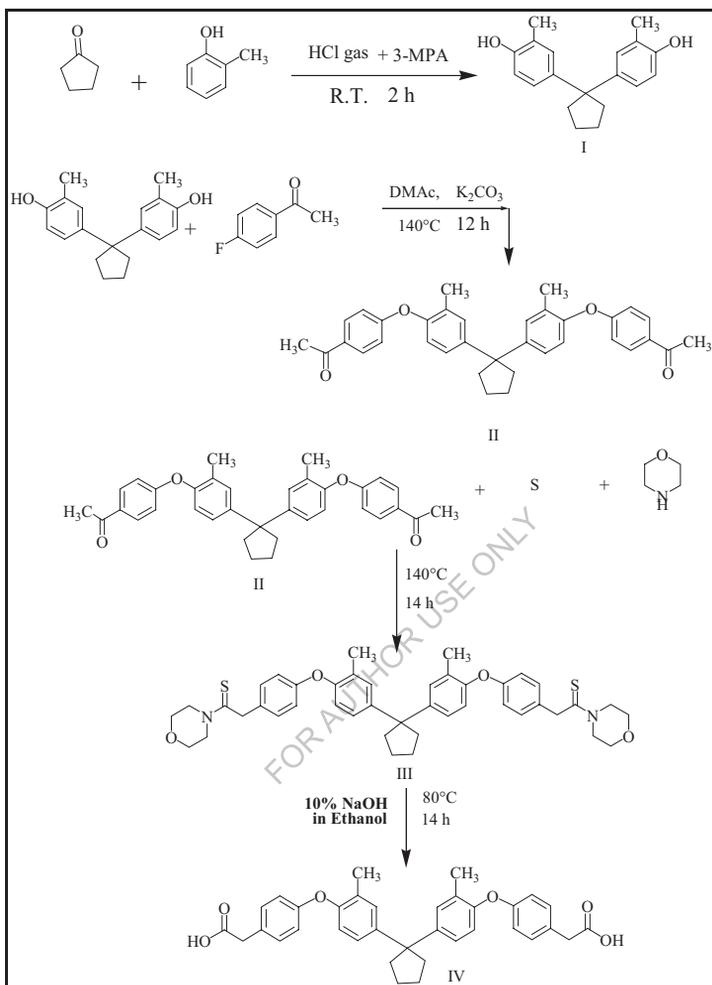
### **2E.2.1 Synthèse du 1, 1-bis [4-(4-carboxyméthylènéphénoxy)-3-méthylphényle] cyclopentane**

Le nouvel acide dicarboxylique, le 1,1-bis[4-(4-carboxyméthylènéphénoxy)-3-méthylphényl]cyclopentane (BCMMP) ; (IV) a été synthétisé à partir de phénol et de cyclopentanone en plusieurs étapes (**schéma 2E.1**).

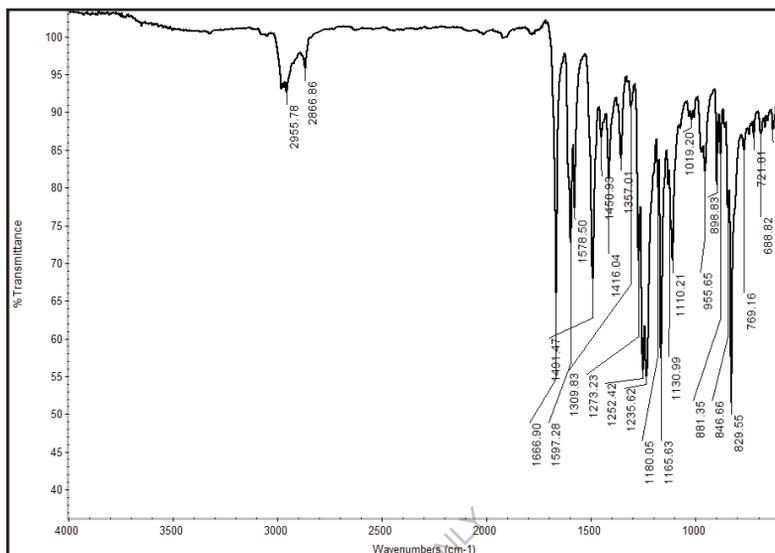
Le 1, 1-bis(4-hydroxy-3-méthylphényle) cyclopentane (I) a été synthétisé en faisant réagir de l'o-crésol avec de la cyclopentanone en présence de 3-MPA comme catalyseur. Le 1, 1-bis[4-(4-acétyl phénoxy)-3-méthyl phényl] cyclopentane (II) a été obtenu par réaction du BHMPC avec la 4-fluoroacétophénone et le carbonate de potassium dans le DMAc. La structure du (II) a été confirmée par spectroscopie infrarouge.

Le spectre infrarouge de II (**Fig 2E.1**) a montré des bandes d'absorption moyennement fortes à 2955 et 2866  $\text{cm}^{-1}$  montrant la présence d'un étirement C-H aliphatique correspondant à la vibration en phase et hors phase du cycle cyclopentane et des groupes méthylène. Le spectre montre également une absorption proche de 1491 due à la vibration en flexion du C-H. L'absorption à 1666  $\text{cm}^{-1}$  de l'adsorption par étirement du carbonyle ( $>\text{C}=\text{O}$ ) indique la présence d'une fraction acétyl-carbonyle. Le pic à 1252 et 1019 montre un étirement de C-O-C.

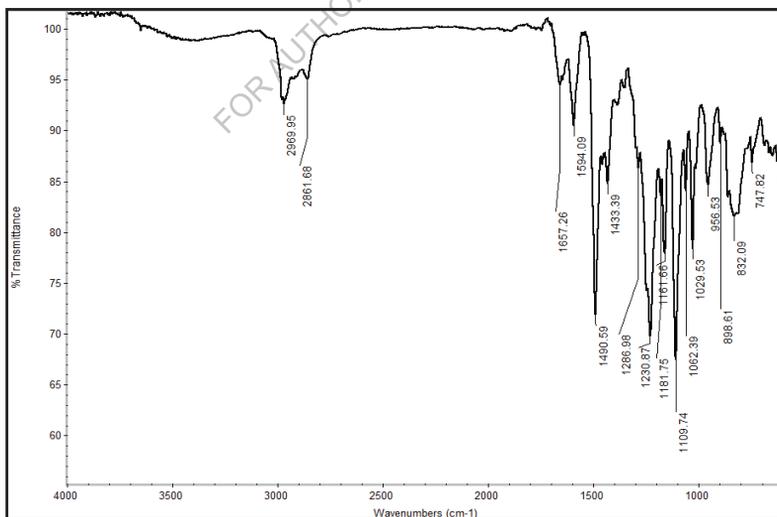
La formation d'un dérivé intermédiaire du thiomorpholide (III) a été confirmée par spectroscopie infrarouge. Le spectre infrarouge du III (**Fig 2E.2**) a montré des bandes d'absorption moyennement fortes à 2969 et 2861  $\text{cm}^{-1}$ , en raison de la présence d'un étirement C-H aliphatique correspondant à la vibration en phase et hors phase de l'unité cyclopentane et du groupe méthylène. Le spectre montre également une absorption proche de 1490  $\text{cm}^{-1}$  due à la vibration de flexion du C-H. L'apparition de l'absorption à 1230  $\text{cm}^{-1}$  ( $>\text{C}=\text{S}$ ) confirme la formation de thiomorpholide.



**Schéma 2E.1** Synthèse du 1,1-bis [4-(4-carboxyméthylènephénoxy)-3-méthylphényle] cyclopentane (BCMMP)



**Fig 2E.1** Spectre FT-IR du 1,1-bis [4-(4-acétylphénoxy)-3-méthylphényle] cyclopentane



**Fig 2E.2** Spectre FT-IR du 1,1-bis [4-(4- thioacétamorpholide phénoxy)-3-méthylphényle] cyclopentane

Le 1,1-bis[4-(4-carboxyméthylène-phénoxy)-3-méthylphényle] cyclopentane (IV) a été obtenu par la réaction de Conrad Willgerodt avec la variation de Kindler.

Le dérivé du thiomorpholide a donné, par hydrolyse alcaline, le 1,1-bis [4-(4-carboxyméthylène-phénoxy)-3-méthylphényle] cyclopentane (IV). La structure de l'IV a été confirmée par IR, RMN ( $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ) et spectroscopie de masse.

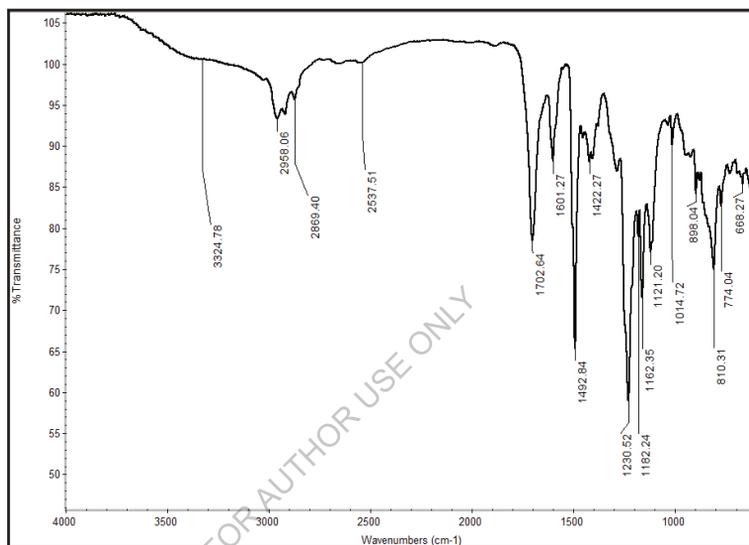
Le spectre infrarouge de (BCMMP) ; IV (**Fig 2E.3**) a montré des bandes d'absorption à 3324 (étirement -COOH) et 1702  $\text{cm}^{-1}$  (C=O) indiquant la présence de groupe carboxyle. Le spectre IR a également montré les bandes d'absorption à 2989 et 2869  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'étirement dans le plan et hors plan du (-CH<sub>2</sub>-) du groupe méthylène, du groupe méthyle et de l'unité cyclopentane. Le spectre montre également une absorption proche de 1492  $\text{cm}^{-1}$  due aux vibrations de flexion du C-H.

Le spectre RMN du proton (**Fig 2E.4**) de l'IV a montré le singlet RMN à 3,62 $\delta$  correspondant au groupe méthylène (2H) de -CH<sub>2</sub>COOH. Les signaux de 7,28 à 6,80  $\delta$  de (14H) sont attribués aux protons aromatiques des cycles phénylènes alors que les signaux de 2,30 et 1,70  $\delta$  sont attribués au proton cyclopentane. Le signal apparaît à 2,20 singlet attribué au groupe méthyle attaché au cycle aromatique.

$^{13}\text{C}$  du spectre RMN (**Fig 2E.5**) de (BCMMP) ; (IV) a montré seize signaux RMN correspondant à seize types de carbones différents dont le carbone carbonyle apparaissait à 177,86  $\delta$  pour (C=O) ; tandis que les carbones quaternaires montraient des signaux à 157,38 ; 152,02 ; 146,68 ; 132,46 et 54,95  $\delta$ . Les carbones CH sont apparus à 130,56 ; 129,96 ; 125,67 ; 119,27 ; 117,35  $\delta$ , tandis que le carbone CH<sub>2</sub> a donné des signaux RMN à 40,26, 38,93, 23,02  $\delta$  et les carbones méthyle à 16,47  $\delta$  confirme la formation du monomère diacide méthyl substitué (BCMMP) ;(IV).

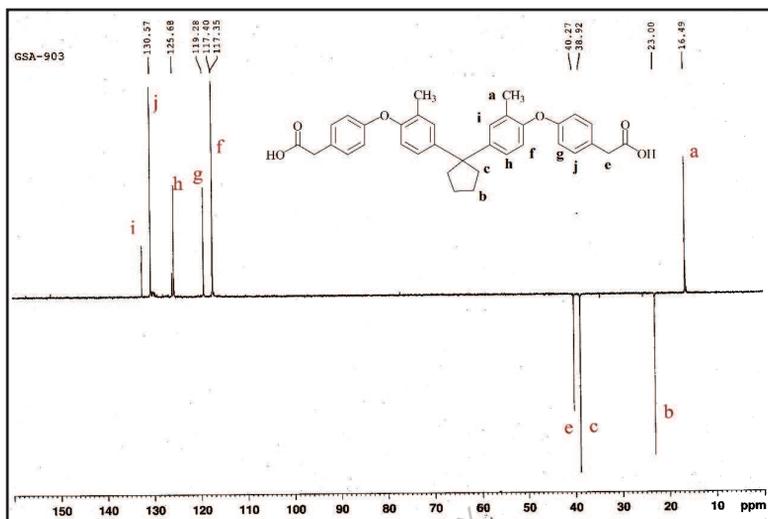
Le spectre DEPT (**Fig 2E.6**) de (BCMMP) ;(IV) confirme également le monomère diacide dans lequel tous les carbones quaternaires sont absents du

spectre et les pics des carbones CH sont des faces supérieures à 130,57, 130,00, 125,68, 119,28, 117,40, 117,35  $\delta$  et  $\text{CH}_2$  est apparu à la face inférieure à 40,27, 38,92, 23,00  $\delta$ . Le carbone méthyle primaire montre également la face supérieure du signal à 16,49 $\delta$  confirme la présence du substituant méthyle sur le cycle aromatique.



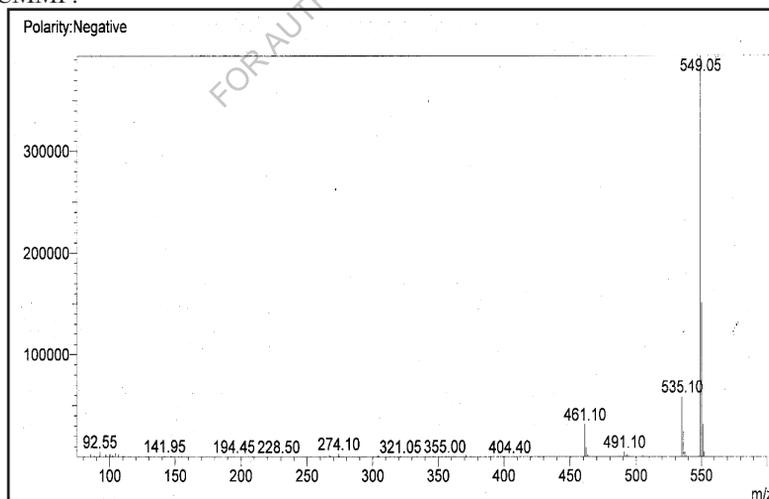
**Fig 2E. 3** Spectre FT-IR du 1,1-bis [4-(4-carboxyméthylène-phénoxy)-3-méthylphényle] cyclopentane (BCMMP)





**Fig 2E. 6** Spectre DEPT du 1,1-bis [4-(4-carboxyméthylène)phénoxy]-3-méthylphényle] cyclopentane (BCMMP)

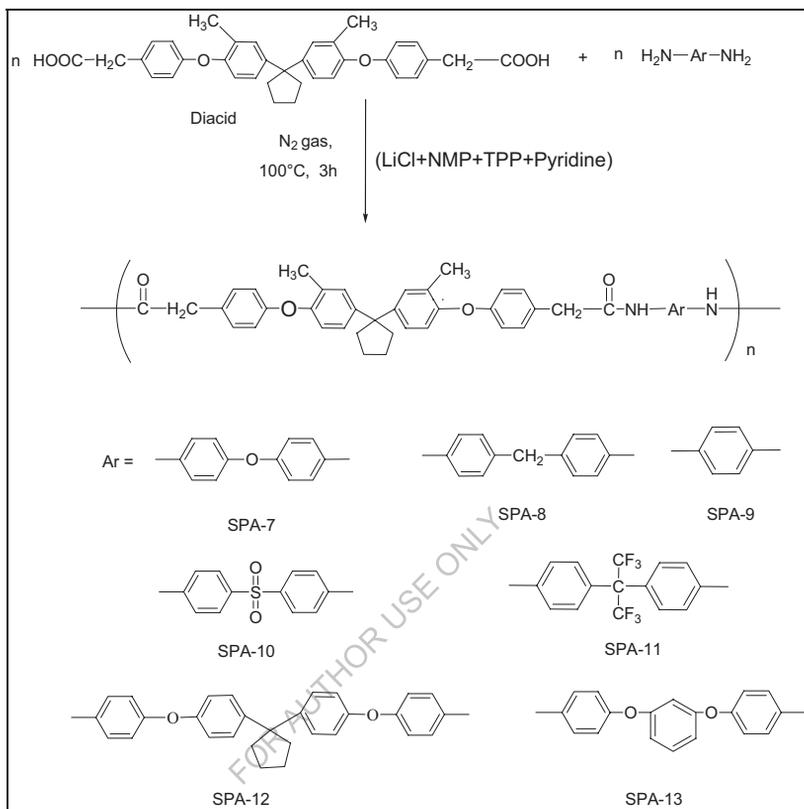
Le spectre de masse (Fig 2E.7) BCMMP (IV) a montré un pic d'ion moléculaire à  $m/e$  (m-1) 549,05 correspondant au poids moléculaire du BCMMP.



**Fig 2E. 7** Spectre de masse du 1,1-bis [4-(4-carboxyméthylène)phénoxy]-3-méthylphényle] cyclopentane (BCMMP)

### **2E.2.2 Synthèse de poly(éther-amide)s à partir de 1, 1-bis[4-(4-carboxyméthylènéphénoxy) 3-méthylphényl]cyclopentane**

Les poly(éther-amides) à substitution méthyle ont été synthétisés par la méthode de phosphorylation de Yamazaki [228]. Des séries de poly(éther-amides) à substitution méthyle ont été synthétisées à partir des quantités stoechiométriques de 1,1-bis [4-(4-carboxyméthylènéphénoxy)-3-méthylphényl] cyclopentane (BCMMP)(IV) et de diverses diamines aromatiques par la méthode de polycondensation directe (schéma 2E.2), le phosphite de triphényle a été utilisé comme agent de condensation, tandis que dans le mélange de NMP et de pyridine (4,1 en volume) contenant 8 % en poids de chlorure de lithium anhydre a été utilisé comme solvant. La polymérisation a été réalisée à 100°C pendant 3 h. Les différentes diamines aromatiques ont été utilisées pour la polymérisation. La polymérisation a été précédée d'une polymérisation en douceur donnant une solution très visqueuse. Les polymères résultants ont été précipités en versant les solutions visqueuses dans du méthanol.



**Schéma 2E.2** Synthèse de polyéther-amides à partir de 1,1-bis [4-(4-carboxyméthylène-phénoxy)-3-méthylphényle] cyclopentane

Le rendement et la viscosité des polyamides produits à partir du 1,1-bis[4-(4-carboxyméthylène-phénoxy)-3-méthylphényle] cyclopentane (IV) sont présentés dans le **tableau 2E.1**. Tous les polymères ont été obtenus dans les bons rendements (96 à 100 %) sous forme de matériaux fibreux jaune pâle à blanc. Les viscosités inhérentes de ces polymères étaient comprises entre 0,30 et 0,42 dL/g ; cela indique la formation de polymères de poids moléculaire modéré à élevé. La

polymérisation a été réalisée avec 1 mmol de diacide méthyl-substitué (BCMMP) (IV) et 1 mmol de diamine.

**Tableau 2E.1 Rendement** et viscosité des poly(éther-amides)

Polymère	Monomères		Rendement	Viscosité inhérente dL/g <sup>a</sup>
	Nouveau diacide	Diamine		
SPA-7	BCMMP	ODA	96	0.30
SPA-8	BCMMP	MDA	97	0.35
SPA-9	BCMMP	p-PDA	100	0.42
SPA-10	BCMMP	SDA	96	0.25
SPA-11	BCMMP	6-FDA	98	0.33
SPA-12	BCMMP	BAPC	98	0.32
SPA-13	BCMMP	BAPB	99	0.30

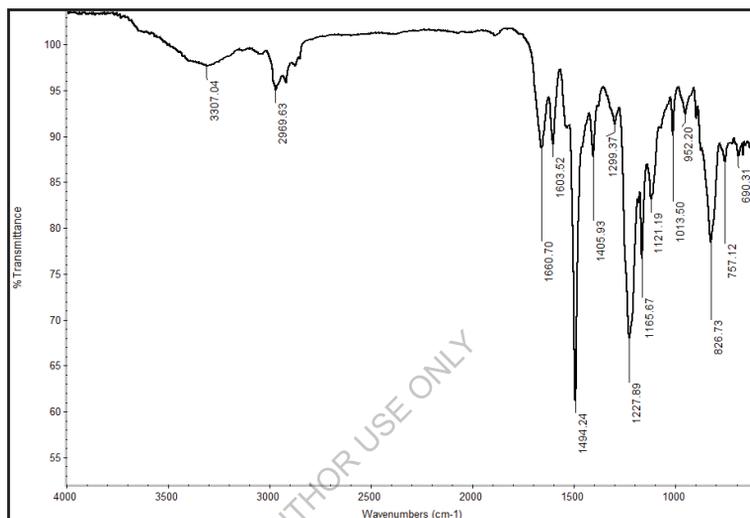
<sup>a</sup>Les viscosités inhérentes ont été mesurées à une concentration de 0,5 % (P/V) dans le DMF à 30°C.

Les structures des polymères ont été caractérisées par la spectroscopie infrarouge. Les spectres représentatifs de SPA-7, SPA-10 et SPA-11 sont examinés ci-dessous. Le polyamide SPA-7 (**Fig 2E.8**) a montré une bande d'absorption à 3307 cm<sup>-1</sup>(étirement -NH), une bande nette à 1494 cm<sup>-1</sup> (caractéristique de la flexion -NH) et une bande d'absorption à 1660 cm<sup>-1</sup> (due à C=O dans le groupe amide). La bande d'absorption à 3036 cm<sup>-1</sup> caractéristique de l'étirement du -CH aromatique ; et la bande d'absorption à 2969 cm<sup>-1</sup> correspondant à la liaison méthylène aliphatique (étirement du -CH) ont été observées.

Le polyamide SPA-10 (**Fig 2E.9**) a montré une bande d'absorption à 3344 cm<sup>-1</sup> (étirement -NH), une bande pointue à 1492 cm<sup>-1</sup> (caractéristique de la flexion -NH) et une bande d'absorption à 1663 cm<sup>-1</sup> (due à C=O dans le groupe amide). La bande d'absorption à 2970 et 2853 cm<sup>-1</sup> correspondant à une liaison méthylène aliphatique (étirement -CH) a été observée.

Le polyamide SPA-11 (**Fig 2E.10**) a montré une bande d'absorption à 3306

cm-1 (étirement -NH), une bande pointue à 1500 cm-1 (caractéristique de la flexion -NH) et une bande d'absorption à 1663 cm-1 (due à C=O dans le groupe amide). La bande d'absorption à 2970 cm<sup>-1</sup> caractéristique d'une liaison méthylène aliphatique (-CH étirement) a été observée.



**Fig 2E.8** Spectre FT-IR de SPA-7

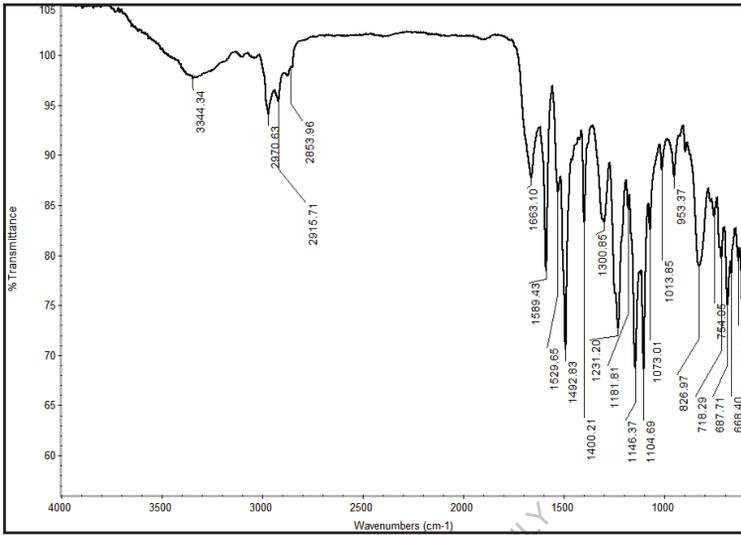


Fig 2E.9 Spectre FT-IR de SPA-10

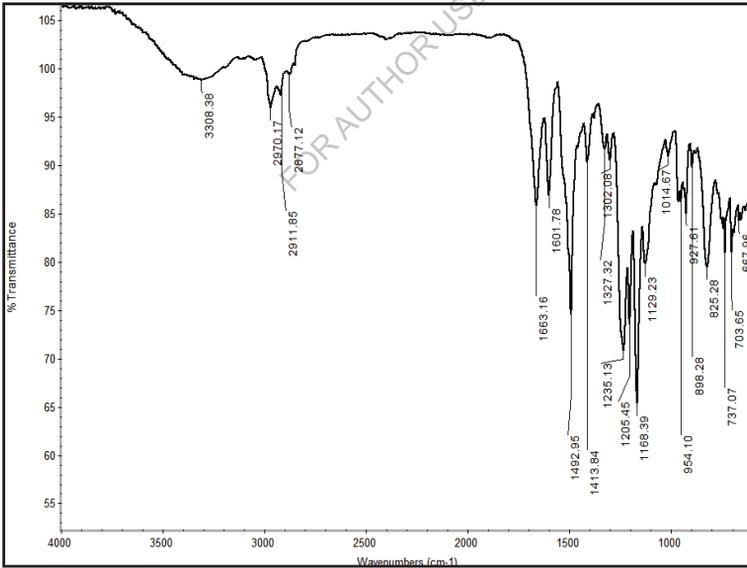


Fig 2E.10 Spectre FT-IR de la SPA-11

### 2E.2.3 Propriétés des poly(éther-amides) à substitution méthyle

#### Solubilité

Les caractéristiques de solubilité des polyamides sont présentées dans le **tableau 2E.2**.

**Tableau 2E.2** Comportement de solubilité des poly (éther-amide)

Polymère	Solubilité								
	DMF	DMAc	DMSO	NMP	Pyridine	C. <sub>1</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	THF	DCM	CHCl <sub>3</sub>
SPA-7							-	-	-
SPA-8							-	-	-
SPA-9							-	-	-
SPA-10							-	-	-
SPA-11							-	-	-
SPA-12							-	-	-
SPA-13							-	-	-

+ : Soluble ;

- : Insoluble à la chaleur ;

± : Peu soluble

La solubilité des polymères a été déterminée dans différents solvants organiques courants. Il a été observé que les polyamides synthétisés à partir du 1,1-bis [4-(4-carboxyméthylène-phénoxy)-3-méthylphényl]cyclopentane (IV) présentaient une meilleure solubilité dans divers solvants aprotiques polaires tels que la N-méthylpyrrolidone (NMP), le N, N-diméthylsulfoxyde (DMSO), le N, N-diméthylacétamide (DMAc), le N, N-diméthylformamide (DMF), la pyridine. Tous ces poly (éther-amide) méthyl substitués sont également dissous dans le Conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Tous ces polyamides (SPA-07 à SPA-13) sont insolubles dans les solvants courants comme le THF, le DCM et le chloroforme. Cela peut être attribué à l'effet de la fraction cardo cyclopentylidène avec le méthylène et l'unité d'espacement éther ainsi qu'à la substitution du méthyle sur la chaîne aromatique dans la structure du monomère. Ainsi, une meilleure solubilité de ces polyamides ; comme prévu, peut également être attribuée à l'effet combiné de l'introduction

d'un groupe méthylène aliphatique, d'une liaison éther dans le squelette du polymère, d'une substitution méthylique et d'une fraction cyclopentylidène.

### Propriétés thermiques

Le comportement thermique des polymères a été évalué par thermogravimétrie et calorimétrie différentielle à balayage. Le **tableau 2E.3** intègre les données thermiques telles que la température de transition vitreuse (Tg), la température de perte de 10% en poids (Td), la température de décomposition initiale ( $T_i$ ) et le poids résiduel à 900°C.

La stabilité thermique des polyamides a été étudiée par analyse thermogravimétrie (**Fig 2E.11**) à une vitesse de chauffage de 10°C/min dans une atmosphère d'azote. La température de décomposition à laquelle 10 % de perte de poids (Td), la température de décomposition initiale ( $T_i$ ) et les rendements de carbonisation à 900°C ont été déterminés à partir des thermogrammes originaux. Les valeurs de Td varient entre 413°C et 464°C respectivement. La perte de poids résiduelle en % à 900°C se situait entre 23 et 51 %.

**Tableau 2E.3** Propriétés physiques des poly(éther-amides)

Polymère	Comportement thermique <sup>b</sup>			
	$T_i$ °C en N2	Td °C en N2	Tg °C	Résidu % en poids à 900°C
<b>SPA-07</b>	296	441	200	47
<b>SPA-08</b>	296	452	202	23
<b>SPA-09</b>	320	464	n.d. *	51
<b>SPA-10</b>	289	449	205	37
<b>SPA-11</b>	295	420	195	39
<b>SPA-12</b>	276	423	210	46
<b>SPA-13</b>	274	413	195	42

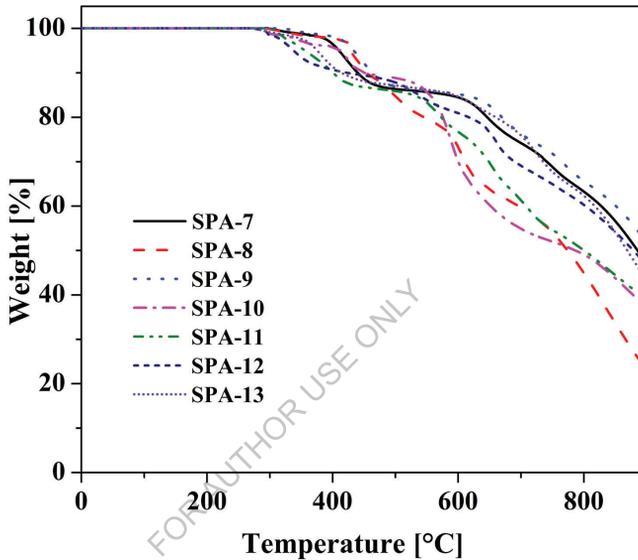
<sup>b</sup> Température à laquelle le début de la décomposition a été enregistré par TG à une vitesse de chauffage de 10°C/min.

T<sub>g</sub> - Température de transition vitreuse déterminée lors du second chauffage par DSC à une vitesse de 10°C/min

T<sub>d</sub> - Température de décomposition de 10

T<sub>i</sub> - Température de décomposition initiale.

n.d\* - T<sub>g</sub> non détectée par le DSC.



**Fig 2E.11** Courbe TGA des poly(éther-amide)s SPA-7 à SPA-13

La courbe DSC présentée à la **figure 2E.12** représente la T<sub>g</sub> des polyamides synthétisés à partir du nouveau diacide méthyl-substitué (BCMMP) ; (IV). Les températures de transition vitreuse de ces polyamides sont comprises entre 195 et 210°C.

Parmi tous les polyamides synthétisés, la valeur T<sub>g</sub> de SPA-9 n'a pas été détectée par la DSC, en raison de la plus grande rigidité, qui inhibe le mouvement moléculaire. L'incorporation d'unités rigides le long d'un squelette polymère restreint la rotation libre des chaînes macromoléculaires et entraîne une augmentation des valeurs de T<sub>g</sub>. Alors que dans les SPA-7, SPA-8, SPA-10,

SPA-11, SPA-12 et SPA-13, la présence de liaisons flexibles diminue la rigidité de son squelette et réduit les valeurs de Tg.

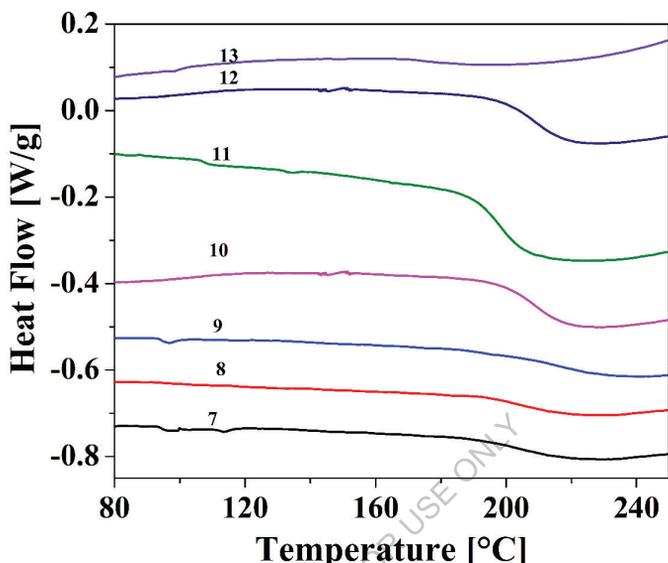


Fig 2E.12 Courbe DSC de poly(éther-amide)s SPA-7 à SPA-13

Le diagramme de diffraction des rayons X à grand angle de tous les polyamides est illustré à la **figure 2E.13**. On observe que tous les polymères présentent une nature amorphe. L'introduction de la fraction cyclopentylidène, du substituant méthyle et de la liaison méthylène aliphatique peut avoir perturbé la régularité et le tassement de la chaîne, ce qui a conduit à des polyamides amorphes. De même, l'introduction de diéther-diamine contenant un groupement cyclopentylidène dans le SPA-12 et un groupement phénylé dans le SPA-13 perturbe largement la symétrie et les polymères deviennent plus amorphes. Ainsi, la nature amorphe des polymères dépendait des structures des nouveaux diacides et diamines choisis pour la synthèse des polymères.

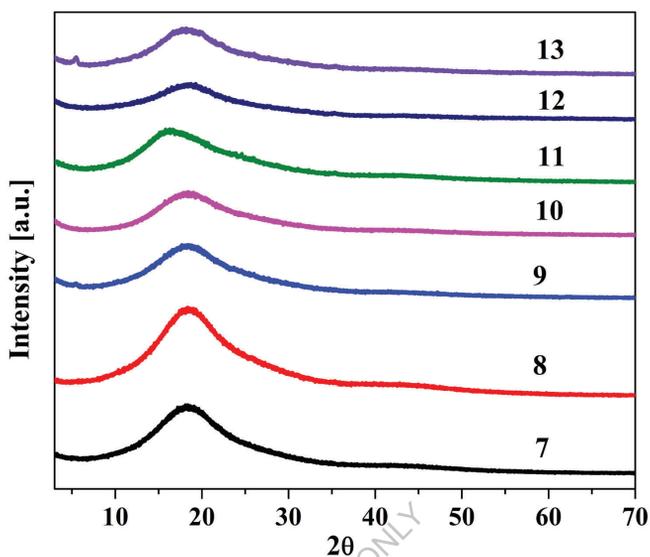


Fig 2E.13 Courbe XRD du Poly (éther-amide)s SPA-7 à SPA-13

### 2E.3 Résumé et conclusions

- Une série de nouveaux poly(éther-amides) contenant un groupe méthyle pendant, un espaceur méthylène, une liaison éther et un fragment cardo cyclopentylidène a été synthétisée par la polycondensation directe de 1, 1-bis[4-(4-carboxyméthylènéphénoxy)-3-méthylphényl]cyclopentane et de diamines aromatiques commerciales.
- La viscosité inhérente des polyamides était comprise entre 0,25 et 0,42 dL/g, ce qui indique la formation de polymères de poids moléculaire moyen à raisonnablement élevé.
- Les polyamides se sont révélés solubles dans le DMF, le DMAc, le DMSO, le NMP et la pyridine à température ambiante ou lors du chauffage. Cela indique que l'incorporation d'un groupe méthyle flexible pendant, d'un espaceur méthylène et d'un fragment cardo cyclopentylidène entraîne une amélioration significative de la solubilité des polyamides.

- Les diagrammes de diffraction des rayons X à grand angle ont indiqué que les polyamides contenant le groupe méthyle pendent, l'espaceur méthylène et le cardo cyclopentylidène étaient de nature amorphe.
- Les valeurs de Td pour les polyamides étaient comprises entre 413°C et 464°C, ce qui indique une bonne stabilité thermique des polyamides.
- Les valeurs de Tg des polyamides étaient comprises entre 195°C et 210°C. La baisse de la valeur Tg des polyamides pourrait être attribuée à la présence de groupes méthyle pendants, d'un espaceur méthylène et d'une fraction cardo cyclopentylidène.
- Une grande différence de Tg et de température de décomposition des polyamides offre une large fenêtre de traitement.

FOR AUTHOR USE ONLY

## Références

1. a) Yang, C. J. ; Jenekhe, S. A. ; Chem. Mater, 3, 878, 1991.  
b) Spiliopoulos, I. K. ; Mikroyannidis, J. A. ; Macromolecules, 29, 5313, 1996.  
c) Cerrada, P. ; Oriol, L. ; Pinol, M. ; Serrano, J. L. ; Iribarren, I. ; Munoz, G. S. ; Macromolecules, 29, 2515, 1996.  
d) Li, X. C. ; Tiao, Y. ; Li, S. ; Eur. Polym. J., 27, 1345, 1991.  
e) Lopez, M. T. ; Manso, J. L. B. ; Serna, F. ; Garcia, F. C. ; Garcia, J. M. ; Macromol. Chem. Phy., 214, 2223, 2013.  
f) Billiet, L. ; Hellewaere, X. K. D. ; Du Prez, F. E. ; Eur. Polym. J., 48, 2085, 2012.  
g) Marchildon, K. ; Macromol. Réagir. Eng., 5, 22, 2011.
2. a) Morgan, P. W. ; dans Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2<sup>nd</sup> Edn., Vol.8.  
b) Mark, H. F. ; Kroschwitz, J. I. (Eds.) ; Wiley Interscience. New York, p-221, 1988.  
c) Reisch, M. S. ; Chem. Engg. News, 9, 65, 1987.
3. Tanner, D. ; Fitzgerald, J. A. ; Philips, B. R. ; Angew Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater, 28, 649, 1989.
4. Morgan, P. W. in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2<sup>nd</sup> Edn., Vol.11, Mark, H. F., Kroschwitz, J. I. (Eds.), Wiley-Interscience. New York, p-381, 1988.
5. (a) Cassidy, P.E. ; Thermally Stable Polymers, New York. Dekker ; 1980.  
(b) Yang, H.H. ; Aromatic High-Strength Fibers, New York. Wiley ; 1989.  
(c) Fink, J.K. ; High Performance Polymers, New York. William Andrew, Inc ; 2008. (d) Vollbracht, L. ; Aromatic Polyamides, In. Allen, G. ; Bevington, B. ; Eastmond, G.V. ; Ledwith, A. ; Russo, S. ; Sigwald, P. ; eds. Comprehensive polymer science, Oxford. Pergamon Press ; 5, 373, 1989.

6. Garcia, J.M. ; Garcia, F.C. ; Serna, F. ; de la Pena, J. L. ; Prog. Polym. Sci. 35, 623, 2010.
7. Gallini, J. Polyamides, Gallini J. Encyclopédie de la science et de la technologie des polymères, New York. John Wiley & Sons, vol. 3, 558, 2005.
8. Preston J. Polyamides aromatiques, In. Mark, H.F. ; Bikales, N.M. ; Overberger, C.G. ; Menges, G. éditeurs. Encyclopédie de la science et de l'ingénierie des polymères, New York. John Wiley & Sons, Inc. 11, 381, 1988.
9. Yamazaki, N. ; Higasi, F. ; Kawataba, J. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 12, 2149, 1974.
10. (a) Mallakpour, S. ; Rafiee, Z. ; Amino Acids, 37, 665, 2009. (b) Mallakpour, S. ; Seyedjamali, H. ; Eur. Polym. J., 44, 3615, 2008. (c) Mallakpour, S. ; Rafiee, Z. ; React. Funct. Polym. j., 69, 252, 2009.
11. (a) Ghaemy, M. ; Mojtaba, S. ; Nasab, A. ; Taghavi, M. ; Hassanzadeh, M. ; J. Polym. Res., 19, 9905, 2012. (b) Mallakpour, S. ; Rafiee, Z. ; Polymer, 49, 3007, 2008. (c) Mallakpour, S. ; Funct. Polym. 69, 206, 2009. d) Mallakpour, S. ; Seyedjamali, H. ; Polym. Bull, 62, 605, 2009. (e) Mallakpour, S. ; Dinari, M. ; J. Appl. Polym. Sci. 112, 244, 2009.
12. Udea, M. ; Kakuta, M. ; Morosumi, T. ; Sato, R. ; Polym. J., 23, 167, 1991.
13. Higashi, F. ; Yokote, S. ; Murakawa, T. ; J. Polym. Sc. Partie A. Polym. Chem. 42, 4126, 2004.
14. Munoz, D.M. ; Lozano, A.E. ; de la Campa, J.G. ; de Abajo ; J. High Perform. Polym. 19, 592, 2007.
15. Oishi, Y. ; Kakimoto, M. ; Imai, Y. ; Macromolecules, 20, 703, 1987.
16. Oishi, Y. ; Kakimoto, M. ; Imai, Y. ; Macromolecules, 21, 547, 1988.
17. Imai, Y. ; Oishi, Y. ; Prog. Polym. Sci. 14, 173, 1989.
18. Lozano, A. E. ; de Abajo, J. ; de la Campa, J. G. ; Macromolecules, 30, 2507, 1997.

19. (a) Simionescu, C. ; Comanita, E. ; Vata, M. *Angew. Makromol. Chem.* 46, 135, 1975. (b) Onder, K. ; Chsn, A.T. *Polym. Eng. Sci.*, 25, 942, 1985.
20. Wei, Y. ; Jia, X. ; Jin, D. ; Davis, F. A. ; Tarnar, W. E. ; *Macromol. Rapid Commun.* 17, 897, 1996.
21. Mitsui Toatsi Chemical Co. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho.* JP 63.317.510, 1988.
22. Mulik, U.P. ; Ghatge, N.D. ; *J. Polym. Sci. partie A. Polym. Chem.* 18, 1905, 1980.
23. Kubota, Y ; Nakada, S. ; Sugi, Y. ; *Mater. Trans.*, 43, 326, 2002.
24. Gaudina, R. A. ; Minnas, R. A. ; Roger, H. G. ; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 23, 1249, 1987.
25. Jadhav, J. Y. ; Krigbaum, W. R. ; Preston, J. ; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 27, 1175, 1989.
26. Lin, J. ; Sherrington, D.C. ; *Progrès dans le domaine des polymères. Sci.* 11, 177, 1994.
27. Reisch, M. S. ; *Chem.Eng. News*, 9, 65, 1987.
28. Oishi, Y. ; Harada, S. ; Kakimoto, M. ; Imai, Y. ; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 27, 3393, 1989.
29. Chaudhari A. K. ; Min B. Y. ; Pearce M. ; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 18, 2949, 1980.
30. Kakimoto M. ; Padmanaban, M. ; Yoneyama, M. ; Imai, Y. ; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 26, 2863, 1988.
31. De la Campa, J. G. ; Guijarro, E. ; Serna, F. J. ; De Abajo, J. ; *Eur. Polym. J.*, 21, 1013, 1985.
32. Imai, Y. ; Maldar, N. N. ; Kakimoto, M. ; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 23, 1797, 1985.
33. Chaudhari A. K. ; Min B. Y. ; Pearce M. ; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 18, 2949, 1980.

34. Kakimoto M. ; Padmanaban, M. ; Yoneyama, M. ; Imai, Y. ; J. Polym. Sci., Polym. Chem. 26, 2863, 1988.
35. De la Campa, J. G. ; Guijarro, E. ; Serna, F. J. ; De Abajo, J. ; Eur.Polym.J., 21, 1013, 1985.
36. Imai, Y. ; Maldar, N. N. ; Kakimoto, M. ; J. Polym. Sci., Polym. Chem., 23, 1797, 1985.
37. Jeong, H. J. ; Oishi, Y. ; Kakimoto, M. ; Imai, Y. ; J. Polym. Sci., Polym. Chem. 28, 3293, 1990.
38. Xie, M. L. ; Oishi, Y. ; Kakimoto, M. ; Imai, Y. ; J. Polym. Sci., Polym. Chem. 29, 55, 1991.
39. Hergenrother, P. M. ; Levine, H. H. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 5, 1453, 1967.
40. Mukamal, H ; Harris, F. W. ; Stille, J. K. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 5, 2721, 1967.
41. Wrasildo, W. ; Augl, J. M. ; J. Polym. Sci., partie A. Polym. Chem. 7, 3393, 1969.
42. Harris, F. W. ; Feld, W. A. ; Lanier, L. H. ; J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym.Symp., 26, 421, 1975.
43. Akutsu, F. ; Kataoka, T. ; Naruchi, K. ; Miura, M. ; Nagakubo, K. ; Polymer, 28, 1787, 1987.
44. Imai, Y. ; Kakimoto, M. ; Maldar, N. N. ; Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 60, 226, 529, 1985.
45. Cimecioglu A. L. ; Weiss, R. A. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 30, 1051, 1992.
46. Losazno, A. E. ; Abazo, J. ; De la Campa, J. G. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 31, 1203, 1993.
47. Liou, G. S. ; Kakimoto, M. ; Imai, Y. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 31, 3265, 1993.

48. Imai, Y. ; Maldar, N. N. ; Kakimoto, M. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 22, 2189, 1984.
49. Imai, Y. ; Maldar, N. N. ; Kakimoto, M. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 22, 3371, 1984.
50. Kakimoto, M. ; Negi, Y. S. ; Imai, Y. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 23, 1787, 1985.
51. Lee, S. M. ; Kim, K. S. ; Lee, K. S. ; Lee, S. K. ; Polino, 13, 888, 1989.
52. Imai, Y. ; Maldar, N. N. ; Kakimoto, M. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 23, 2077, 1985.
53. Kakimoto, M. ; Negi, Y. S. ; Imai, Y. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 24, 1511, 1986.
54. Kakimoto, M. ; Akiyama, R. ; Negi, Y. S. ; Imai, Y. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 26, 99, 1988.
55. Higashi, F. ; Zhang, W. X. ; Nakajima, K. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 32, 89, 1994.
56. Zhang, W. X. ; Higashi, F. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 32, 1923, 1994.
57. Higashi, F. ; Nakajima, K. ; Zhang, W. X. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 32, 747, 1994.
58. Manami, H. ; Nakazawa, M. ; Oishi, Y. ; Kakimoto, M. ; Imai, Y. ; J. Polym. Sci., Polym. Chem. 28, 465, 1990.
59. Joseph, K. A. ; Srinivasan, M. ; Eur. Polym. J., 29(5), 761, 1993.
60. Yang, C. P. ; Chen, R. S. ; Yu, C. W. ; J. Appl. Polym. Sci. 82, 275, 2001.
61. Hsiao, S. H. ; Chen, W. T. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 41, 420, 2003.
62. Hsiao, S. H. ; Yang, C. P. ; Chuang, M. H. ; Hsiao, H. C. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 38, 247, 2000.
63. Garcia, J. M. ; Garcia, F. ; Sanz, R. ; De La Campa, J. G. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 39, 1825, 2001.
64. Liaw, D. J. ; Liaw, B. Y. ; Chung, C. Y. ; Macromol. Chem. phys., 201, 1887, 2000.

65. Mehdipour-Ataei, S. ; Sarrafi, Y. ; Hatami, M. ; Eur. Polym. J., 41, 2887, 2005.
66. Liaw, D. J. ; Huang, C. C. ; Chen, W. H. ; Macromol. Chem. phys., 207, 434, 2006.
67. Liaw, D. J. ; Liaw, B. Y. ; Lai, Su-Huei. Macromol.Chem.phys., 202, 807, 2001.
68. Yang, C. P. ; Oishi, Y. ; Kakimoto, M. ; Imai, Y. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 27, 3895, 1989.
69. Espeso J. F. ; Jose G. ; Ferrero, E. ; De-Abajo, J. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 39, 475, 2001.
70. Hsiao, S. H. ; Chu, K. Y. ; Macromol. Chem. phys, 198, 819, 1997.
71. Liaw, D. J. ; Liaw, B. Y. ; Polym. J., 33, 204, 2001.
72. Liaw, D. J. ; Liaw, B. Y ; Chen, J. J. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 38, 797, 2000.
73. Liaw, D. J. ; Liaw, B. Y. ; Polym. Adv. Tech. 9, 740, 1998.
74. British Patent, (a) 710237, 1954 ; (b) 47644, 1955.
75. Hergenrother, P. M. ; Klyohaven, D. F. ; Macromolécules. 3, 387, 1970.
76. Dulbnora, A. M. ; Kotan, M. M. et Nekrasov, F. M. Vysokomol Soedin Sir B, 19, 39, 1977.
77. Chimura, K. ; Shino, M. ; Maeda, Y. Jpn. Pat. 75, 79, 495, 1977. (à la société Mitsubishi Rayon Co. Ltd.)
78. Adduce, J. M. ; Fagne, G. R. ; Friends, G. D. Polym. Pap. 14, 1306, 1973.+
79. Chodkowski, C. E. ; Stawicka, B. ; Ogorzalek, A. J. ; Mackowiala, W. ; Domeracki, W. K. Polymer. 18, 414, 1973.
80. Scariah, K. J. ; Krishnamurthy. V. N. ; Rao, K. V. C. ; Shrinivasan, M. J. ; Macromolécules. Chimie scientifique. 22, 1753, 1985.
81. Mahajan, S. S. ; Sarwade, B. D. ; Maldar, N. N. ; Polym. Bull. 24, 143, 1990.
82. Lenk, R. S. ; Fellers, J. P. ; White, J.L. ; Polymer. J. 9, 9, 1977.

83. Hinder, H. E. ; Smith, R. W. ; et Preston J. ; J App. Polym. Sci, Symp. 21, 1, 1973.
84. Hinder, H. E. ; Preston, J. ; J. App. Polym. Sci. Symp, 21,11,1973.
85. Kakimoto, M. ; Negi, Y. ; Imai Y. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 23, 1787, 1985.
86. Imai, Y. ; Maldar, N. N. ; Kakimoto, M. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 23, 1797, 1985.
87. Guey, S. L ; Sheng, H. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 40, 459, 2002.
88. Mikroyannidis, J. A. ; Polymère. 37, 2715, 1996.
89. Lozano, A. E. ; De la Campa, J. G. ; De. Abajo. J. ; Preston. J. J. ; Polymer. 35, 872, 1994.
90. Mikroyannidis, J. A. ; Macromolécule. 28, 5177, 1995.
91. Lozano, A. E. ; Preston, J. ; de. Abaso, J. ; De la. Campa. J. G. ; J. Polym. Prepr. Chem. Soc. Div.) Polym. Chem. 34, 517, 1993.
92. Sugawara, S. ; Ichikawa, N. ; Nippon, K. K. ; Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div.) Polym.Chem., 1, 161, 1972.
93. Beasley, J. K. The evolution and selection of polymeric materials for Reverse osmosis membrane, actes du congrès international sur le dessalement et la réutilisation de l'eau. Association internationale du dessalement et de l'environnement, 1977.
94. Wilfong, R. E. ; Zimmerman, J ; J. Appl. Polym. Sci. 31, 1, 1977.
95. Simmons, J. W. ; brevet américain numéro 5.266.100, 1993.
96. Ekiner, O. M. ; Simmons, J. W. ; brevet américain numéro 5,248,319, 1993.
97. Chern, Y.-T. ; Chen, L.-W. ; J. Appl. Polym. Sci. 44, 1087, 1992.
98. Shockravi, A. ; Mehdipour-Ataei, S. ; Abouzari-Lotf, E. ; Yousefi, A. ; European Polymer Journal, 42,133,2006.
99. Nakajima, K. ; Sato, S. ; Wakemoto, H. ; Ishihara, S. ; Matsuo, Y. Eur. Pat. Appl. EP 351718, 1990.

100. Myrvold, B.O. ; *Liq. Cryst.*, 5, 1139, 1989.
101. Liou, G.S. ; Hsiao, S.H. ; Huang , N.K. ; Yang Y.L. ; *Macromolecules*, 39, 5337, 2006.
102. a)Preston, J. ; *Polym. Eng. Sci.* 16, 298, 1976. b) Wilfong, R.E. ; Zimmerman, J.; *J. Appl. Polym. Sci.* 31, 1, 1977. c) Jenson, J.H. ; U. S. Patent 3775361, to Du- Pont, 1973. d) Abajo, J.D. ; De la campa, J.G. ; Lozano A.E. ; *Macromol.Symp.* 199, 293, 2003.
103. Yang, C.J. ; Jenekhe, S.A. ; *Chem. Mater.*, 3 878, 1991.
104. Li, X.C. ; Tiao, Y. ; Li, S. ; *Eur. Polym. J.*, 27, 1345, 1991.
105. Spiliopoulos, I.K. ; Mikroyannidis, J.A. ; *Macromolecules*, 29, 5313, 1996.
106. Cerrada, P. ; Oriol, L. ; Pinol, M. ; Serrano, J.L. ; Iribarren, I. ; Munoz, G.S. ; *Macromolecules*, 29, 2515, 1996.
107. Yang, H.H. ; *Fibres aromatiques à haute résistance* ; Wiley. New York, 66, 1989.
108. Liaw, D.J. ; Liaw, B.Y. ; Chen, J.J. ; *J. Polym. Sci. partie A. Polym. Chem.* 38, 797, 2000.
109. Kricheldorf, H.R. ; Schwarz, G. ; In *Handbook of Polymer Synthesis, Part B* ; Kricheldorf, H. R. ; ed. Dekker. New York, 1673, 1992.
110. Liaw, D.J. ; Hsu, P.N. ; Liaw, B.Y. ; *J. Polym. Sci. partie A. Polym. Chem.*,39, 63, 2001.
111. Liou, G.S. ; Hsiao, S.H. ; Ishida, M. ; Kakimoto, M. ; Imai, Y. ; *J. Polym. Sci. partie A. Polym. Chem*, 40, 2810, 2002.
112. Liaw, D.J. ; Chang, F.C. ; Leung, M.K. ; Chou, M.Y. ; Muellen, K. ; *Macromolecules* , 38, 4024, 2005.
113. Mallakour, S. ; Kowsari, E. ; *Polym. Adv. Technol.* 16, 732, 2005.
114. Cheng, L. ; Jian, X.G. ; Mao, S.Z. ; *J. Polym. Sci. partie A. Polym. Chem.* 40, 3489, 2002.
115. Wu, S.C. ; Shu, C.F. ; *J. Polym. Sci. partie A. Polym. Chem.* 41, 1160, 2003.

116. Pal, R.R. ; Patil, P.S. ; Salunkhe, M.M. ; Maldar, N.N. ; Wadgaonkar, P.P. ; Eur. Polym. J., 45,953, 2009.
117. Ghaemy, M. ; Amini-Nasab, S.M. ; Alizadeh, R. ; J. Appl. Polym. Sci. 116, 3725, 2010.
118. Cheng, L. ; Jian, X.G. ; J. Appl. Polym. Sci. 92, 1516, 2004.
119. Wu, S.C. ; Shu, C.F. ; J. Polym. Sci. partie A. Polym. Chem. 41, 1160, 2003.
120. Liaw, D.J. ; Chang, F.C. ; Leung, M.K. ; Chou, M.Y. ; Muellen, K. ; Macromolecules, 38, 4024, 2005.
121. Liaw, D.J. ; Liaw, B.Y. ; Yang, C.M. ; Hsu, P.N. ; Hwang, C.Y. ; J. Polym. Sci. partie A. Polym Chem. 39, 1156, 2001.
122. Hsiao, S.H. ; Yang, C.P. ; Huang, S.C. ; J. Polym. Sci.Part A. Polym. Chem. 42, 2377, 2004.
123. Yang, C.P. ; Chen, R.S. ; Chen, C.D. ; J. Polym. Sci. partie A. Polym. Chem. 775, 39, 2001.
124. Hsiao, S.H. ; Lin, K.H. ; Polymer, 45, 7877, 2004.
125. In, I. ; Kim, S.Y. ; Polymer, 47, 547, 2006.
126. Liaw, D.J. ; Liaw, B.Y. ; Polymer, 42, 839, 2001.
127. Nakata, S. ; Brisson, J. ; J. Polym. Sci. partie A. Polym. Chem. 35, 2379.
128. Mehdipour-Ataei, S. ; Heidari, H. Macromol. Symp. 2003, 193, 159, 1997.
129. Hsiao, S.H. ; Chang, Y.H. ; Eur. Polym. J., 40, 1749, 2004.
130. Zhang, G. ; Zhang, M-L. ; Wang, X-J. ; Long, S-R. ; Yang, J. ; J.Macromol. Sci. partie A. Chimie pure et appliquée, 47, 892, 2010.
131. Hsiao, S.H. ; Chang, Y.H. ; Eur. Polym. J., 40, 1749, 2004.
132. Zhao, J. ; Xu, H. ; Fang, J. ; Yin, J. ; J. Appl. Polym. Sci. 126, 244, 2012.
133. Bera, D. ; Dasgupta, B. ; Chatterjee, S. ; Maji, S. ; Banerjee, S. ; Polym. Adv. Technol. 23, 77, 2012.
134. Sheng, S-R. ; Ma, C-X. ; Jiang, J-W. ; Li, Q. ; Song, C-S. ; Polym. Adv. Technol. 22, 2523, 2011.

135. Jiang, J-W. ; Pei, X-L. ; Sheng, S-R. ; Wu, X-Y. ; Liu, X-L. ; Song, C-S. ; Polym. Bull, 67, 263, 2011.
136. Kung, Y-C. ; Hsiao, S.H. ; J. Polym. Sci. partie A. Polym. Chem. 49, 3475, 2011.
137. Chen, S.H. ; Shiau, C.S. ; Tsai, L.R. ; Chen, Y. ; Polymer, 47, 8436,2006.
138. Chang, C.W. ; Chung, C.H. ; Liou, G.S. ; Macromolecules, 41, 8441, 2008.
139. Zeng, K. ; Hong, H.B. ; Zhou, S.H. ; Wu, D.M. ; Miao, P. ; Huang, Z.F. ; Yang, G. ; Polymer, 50, 5002, 2009.
140. Liaw, D.J. ; Hsu, P.N. ; Chen, W.H. ; Lin, S.L. ; Macromolecules, 35, 4669, 2002.
141. Liaw, D.J. ; Huang, C.C. ; Chen, W.H. ; Polymer, 47, 2337, 2006.
142. Sheng, S.R. ; Pei, X.L. ; Liu, X.L. ; Song, C.S. ; Eur. Polym. J., 45, 230, 2009.
143. Valdemoro, A.G. ; Jose, N.S. ; Garcia, F.C. ; de La Pena, J.L. ; Serna, F. ; Garcia, J.M. ; Polym. Chem. 1, 1291, 2010.
144. Damaceanu, M-D. ; Rusu, R-D. ; Nicolescu, A. Bruma, M. ; Rusanov, A.L. ; Polym.Int., 60, 1248, 2011.
145. Liou, G-S. ; Huang, N-K. ; Yang, Y-L. ; J. Polym. Sci. partie A. Polym. Chem. 44, 4095, 2006.
146. Behniafar, H. ; Khosravi-born, S. ; Polym. Int., 58, 1299, 2009.
147. Liaw, D.J. ; Chang, F.C. ; Leung, M.K. ; Chou, M.Y. ; Muellen, K. ; Macromolecules , 38, 4024, 2005.
148. Liaw, D.J. ; Hsu, P.N. ; Chen, J.J ; Liaw, B.Y. ; Hwang, C.Y. ; J. Polym. Sci. partie A. Polym. Chem. 39, 1557, 2001.
149. Bruma, M. ; Hamciuc, E. ; Schulz, B. ; Kopnick, T. ; Kaminorz, Y. ; Robinson, J. ; J. Appl. Polym. Sci. 87, 714, 2003.
150. Hsiao, S. H. ; Chen, C. W. ; Liou, G. S. ; J. Polym. Sci. partie A. Polym. Chem. 42, 3302, 2004.
151. Liou, G. S. ; Fang, Y. K. ; Yen, H. J. ; J. Polym. Res., 14, 147, 2007.

152. Pal, R. R. ; Patil, P. S. ; Salunkhe, M. M. ; Maldar, N. N. ; Wadgaonkar, P. P. ; Polym. Int., 54, 569, 2005.
153. Maya, E. M. ; Lozano, A. E. ; de la Campa, J. G. ; de Abajo, J. ; Macromol. Rapid Commun. 25, 592, 2004.
154. Nechifor, M. ; Réagissez. Fonct. Polym., 69, 27, 2009.
155. Espeso, J. F. ; Ferrero, E. ; de la Campa, J. G. ; Lozano, A. E. ; de Abajo, A. ; J. Polym. Sci. par A. Polym. Chem. 39, 475, 2001.
156. Sava, I. ; Iosip, M. D. ; Bruma, M. ; Hamciuc, C. ; Robison, J. ; Okrasa, L. ; Eur. Polym. J., 39, 725, 2003.
157. Patel, H. S. ; Shah, R. R. ; Patel, K. C. ; Int. J. Polym. Mater, 56, 499, 2007.
158. Chen, S.H. ; Shiau, C.S. ; Tsai, L.R. ; Chen, Y. ; Polymer, 47, 8436, 2006.
159. Chang, C.W. ; Chung, C. H. ; Liou, G. S. ; Macromolecules, 41, 8441, 2008.
160. Zeng, K. ; Hong, H. B. ; Zhou, S. H. ; Wu, D. M. ; Miao, P. ; Huang, Z. F. ; Yang, G. ; Polymer, 50, 5002, 2009.
161. Sheng, S. ; Li, T. ; Jiang, J. ; He, W. ; Song, C. ; Polym. Int., 59, 1014, 2010.
162. Liou, G. S. ; Yen, H. J. ; Su, Y. T. ; Lin, H. Y. ; J. Polym. Sci. partie A. Polym. Chem. 45, 4352, 2007.
163. Sagar, A. D. ; Shingte, R. D. ; Wadgaonkar, P. P. ; Salunkhe, M. M. ; Eur. Polym. J., 37, 1493, 2001.
164. Yamazaki, N. ; Higashi, F. ; J. Polym. Sci. Polym. Lett. 12, 185, 1974.
165. Yamazaki, N. ; Matsumoto, M. ; Higashi, F. ; J. Polym. Sci. partie A. Polym. Chem. 13, 1373, 1975.
166. Sojitra, P. N. ; Patel, K. C. ; Patel, H. S. ; High Perform. Polym., 22, 974, 2010.
167. Hsiao, S. H. ; Chen, C. W. ; Liou, G. S. ; J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem. 42, 3302, 2004.
168. Lin, J. ; Sherrington, D. ; Adv. Polym. Sci. 111, 177, 1994.

169. Hsiao, S. H. ; Yu, C. H. ; J. Polym. Res., 3, 239, 1966.
170. Liaw, D. J. ; Liaw, B.Y. ; Macromol.Chem.Phys., 200, 1326, 1999.
171. Liaw, D. J. ; Liaw, B. Y. ; Chung C. Y. ; Acta. Polym. 50, 135, 1999.
172. Liaw, D. J. ; Liaw, B. Y. ; Chung C. Y. ; Macromol. Chimie. Phys., 200 1023, 1999.
173. Liaw, D. J. ; Liaw, B. Y. ; Chung C. Y. ; J. Polym. Sci. partie A. Polym.Chem., 37, 2815, 1999.
174. Liaw, D. J. ; Liaw, B. Y. ; Chung C. Y. ; Macromol. Chimie. Phys., 201, 1887, 2000.
175. Liaw, D. J. ; Liaw, B. Y. ; Polym. Adv. Technol. 9, 740, 1998.
176. Liaw, D. J. ; Liaw, B. Y. Polymer, 40,3183, 1999.
177. Yang, H. H. ; "Aromatic high strength fibers", John Wiley and Sons Publication, New York, 1989.
178. Maglio, G ; Paiumbo, R. ; Vignola, M. C. ; Macromol. Chimie. Phys., 196, 775, 1995.
179. Sowrirajulu, B. ; Muthusamy, S. ; J. Polym Res., 14, 261, 2007.
180. Shadpour, M. ; Zahra, Rafiee. ; Polym. Adv. Techno., 19, 1474, 2008.
181. Guey, S. L. ; Hung, Yi. L. ; Macromolecules, 42, 125, 2009.
182. Hsiao, S. H. ; Chang, Yu. M. ; Chen, H. W. ; Liou, G. S. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 44, 4579, 2006.
183. Hsiao, S. H. ; Yang, H. Y. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 34, 1421,1996.
184. Chang, G. ; Lao, X. ; Zhang, L. ; Lin, R. ; Macromolecules, 40, 8625, 2007.
185. Imai, Y. ; Maldar, N. N. ; Kakimoto, M. J ; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 22, 2189, 1985.
186. Jadhav, A. S. ; Maldar, N. N. ; Vernekar, S. P. ; Polym. Int., 32, 5, 1993.
187. Jadhav, A. S. Thèse de doctorat présentée à l'université de Shivaji, Kolhapur, 1997.
188. Espeso, J. F. ; De la. Campa, J.G. ; Lozano, A. E. ; De Abaso, J. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 38, 1014, 2000.

189. Espeso, J. F. ; Ferrero, E. ; De-La. Campa. J. G. ; De Abajo, J. ; Lozano, A. E. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 39, 475, 2001.
190. Hsiao, S. H., Chang, C. F. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 20, 1528,1999.
191. Hsiao, S. ; Huci, T. ; Lin, H. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 40, 947,2002.
192. Hsiao, S. H. ; Chen, Y. J. ; J. Polym. Res., 7, 205,2000.
193. Yamazaki, N. ; Higashi, F ; Kawabata, J ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 12, 2149, 1974.
194. Yamazaki, N. ; Matsumoto, M. ; Higashi, F. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 13, 1373, 1975.
195. Ghaemy, M. ; Barghamadi, M. ; J. Appl. Polym. Sci. 110, 1730, 2008.
196. Basutkar, P. H. ; Joshi, M. D. ; Lonikar, S. V. ; Maldar, N. N. ; Idage, B. B. ; J. Appl. Polym. Sci. 68, 1523, 1998.
197. Liou, G. S. ; Hsiao, S. H. ; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 40, 459, 2002.
198. Shockravi, A. ; Abouzari, L. E. ; Atabaki, F. ; Euro. Polymère. J., 45, 1599, 2009.
199. Kricheldorf, H. R. ; Schmidt, B. ; Delius, U ; Eur Polym J ; 26, 791, 1990.
200. Aducci, J. ; Chapoy, L.L ; Jonsson, G. ; Kops, J. ; Shinde, B.M. ; Polym Eng Sci., 28.2069, 1983.
201. Aducci, J. ; Chapoy, L.L. ; Jonsson, G. ; Kops, J. ; Shinde, B.M. ; Polym Eng Sci, 21.712.1981.
202. Cassidy, P. E. ; Thermally Stable Polymers. Dekker, New York, 1980.
203. Park, K. P. ; Kakimoto, M. A. ; Imai, Y. ; J. Polym. Sci. Part A. Polym.Chem.,33, 1031,1995.
204. Yang, C. P. ; Hsiao, S. H. ; Yang, C. C. ; J. Polym. Sci. partie A. Polym. Chem. 35, 2147, 1997.
205. Yang, C. P. ; Hsiao, S. H. ; Chung, C. L. ; Polym. Int., 54, 716, 2005.
206. Thurber, E. L. ; Rasmussen, P. G. ; J. Polym. Sci. A, 31, 351,1993.
207. Li, N. ; Cui, Z. ; Zhang, S. ; Xing, W. ; Polym, 48, 7255, 2007.
208. Hamciuc, E. ; Hamciuc, C. ; Cazacu, M. ; Eur. Polym.J., 43, 4739, 2007.

209. Zhang, Q. ; Li S. ; Li, W. ; Zhang, S. ; Polym., 48, 624, 2007.
210. Zhao, X. ; Li, Y. F. ; Zhang, S. J. ; Shao, Y. ; Wang, X. L. ; Polym, 48, 5241, 2007.
211. Zhu, Y. ; Zhao, P. ; Cai, X. ; Meng, W. D. ; Qing, F. L. ; Polym. 48, 3116, 2007.
212. Mehdipour Ataei, S. ; Bahri Laleh, N. ; Amirshaghghi, A. ; Polym. Degrad. & Stability, 91, 2622, 2006.
213. Lee, S. B. ; Shin, G. J. ; Chi, J. H. ; Zin, W. C. ; Jung, J. C. ; Hahm, S. G. ; Ree, M. ; Chang, T. ; Polym. 47, 6606, 2006.
214. Mehdipour Ataei, S. ; Arabi, H. ; Bahri Laleh, N. ; Eur. Polym. J., 42, 2343, 2006.
215. Faghihi, K. h. ; Hajibeygi, M. ; Macromol. Res., 13, 14, 2005.
216. Clair, T. L. ; Wilson, H. D. ; Stenzenberger, P. M. ; Hergenrother (Eds.) ; Polyimides, Blackie, New York, chapitre 4, 1990.
217. Yang, C. P. ; Chen, Y. P. ; Woo, E. M. ; J. Polym. Sci. partie A. Polym. Chem. 42, 3116, 2004.
218. Maldar, N. N. ; Kakimoto, M. A. ; Imai Y. ; J. Polym. Sci. partie A. Polym. Chem. Ed. 23, 1797, 1985.
219. Maldar, N. N. ; Kakimoto, M. A. ; Imai, Y. ; J. Polym. Sci. partie A. Polym. Chem. Ed. 22, 2189, 1984.
220. Pal, R. R. ; Patil, P. S. ; Dere, R. T. ; Salunkhe, M. M. ; Wadgaonkar, P. P. ; Maldar N. N. ; Polym. Int. 54, 569, 2005.
221. Pal, R. R. ; Patil, P. S. ; Dere, R. T. ; Salunkhe, M. M. ; Wadgaonkar, P. P. ; Maldar N. N. ; J. Appl. Polym. Sci. 97, 1377, 2005.
222. Calderon, V. ; Garcia, F. C. ; De La Pena, J. L. ; Maya, C. M. ; Garcia J. M. ; J. Polym. Sci. partie A. Polym. Chem. Ed. 44, 2270, 2006.
223. San, J. N. ; Gornez, V. A. ; Garcia, F. C. ; Serna, F. ; Garcia, J. M. ; J. Polym. Sci. partie A. Polym. Chem. Ed. 45, 4026, 2007.

224. Liou, J. S. ; Yen, H. J. ; Su, Y. T. ; Lin, H. Y. ; J. Polym. Sci. partie A. Polym. Chem. Ed. 45, 4352, 2000.
225. Ataei, M. S. ; Heidari, H. J. ; J. Appl. Polym. Sci. 91, 22, 2004.
226. Ghaemy, M. ; Barghamadi, M. ; J. Appl. Polym. Sci. 110, 1730, 2008.
227. Basutkar, P. H. ; Joshi, M. D. ; Lonikar, S. V. ; Maldar, N. N. ; Idage, B. B. ; J. Appl. Polym. Sci. 68, 1523-1530, 1990.
228. Yamazaki, N. ; Matsumoto, M. ; Higashi, F.; J. Polym. Sci. Polym Chem. 13, 1373, 1975.
229. Singh, A. ; Bhanderi, J. ; Rasayan J. Chem, 2, 846-852, 2009.
230. Shockravi, A. ; Mehdipour-Ataei, S. ; e-polymères, 044, 2011.
231. Tan, J. ; Wang, C. ; Pang, W. ; Polym. Bull, 62, 195-207, 2009.
232. Sheng, S. -R. ; Xinma, C. ; Jiang, J. -W., 116, 1650-1659, 2010.
233. Faghihi, K. ; J. Chil. Chem. Soc, 54, 2009.
234. Boston, H. G. ; Reddy, V. S. ; High Perfor. Polym. 9, 323-332, 1997.
235. Bera, D. ; Bandyopadhyay, P.; J. de la science des membranes, 407-408, 116-127, 2012.
236. Mehdipour-Ataei, S.; Heidari, H. ; Macromol.Symp, 193, 159-167, 2003.
237. Saxena, A. ; Rao, V. L. ; Prabhakaran, P. V. ; Euro. Polym. Journal, 39, 401-405, 2003.
238. Hasio, S. H. ; Leu, W. T. ; Guo, W. ; Polymer Journal, 34, 925-935, 2002.
239. Ghanwat, A. A. ; Ubale, V. P. ; Int. J. Eng. & Sci. Inv. 4, 75-82, 2319-6734, 2015.
240. Taghavi, M. ; Ghaemy, M. ; Amini Nasab, S. M ; Hassanzadeh, M. ; Polymer, 54, 3828, 2013.
241. Liaw, D. J. ; Hsu, P. N. ; Chen, W. H. ; Lin, S. L. ; Macromolecules, 35, 4669, 2002.
242. Ghaemy, M. ; Khajeh, S. ; Chinese J. Polym. Sci. 30, 82, 2012.
243. Ghaemy, M. ; Amini Nasab, S. M. ; Polym. Adv. Technol. 22, 2311, 2011.
244. Mighani, H. ; Ghaemy, M. ; Chinese J. Polym. Sci., 28 147, 2010.

245. Wang, W. Z. ; Zhang, Y. H. ; Chinese J. Polym. Sci. 28, 467, 2010.
246. Ghaemy, M. ; Amini Nasab, S.M. ; Réagir. Funct. Polym., 70, 306, 2010.
247. Sava, I. ; Bruma, M. ; Macromol. Symp. 239, 36, 2006.
248. Ion, S. ; Maria, B. ; High. Perform. Polym. 16, 435, 2004.
249. Zhang, G. ; Bai, D. T. ; Li, D. S. ; Long, S. R. ; Wang, X. J. ; Yang, J. ; Polym. Int., 62, 1358, 2013.
250. Li, Z. M. ; Zhang, G. ; Li, D. S. ; Yang, J. ; Chinese J. Polym. Sci., 32, 292, 2014.
251. Liaw, D. J. ; Liaw, B. Y. ; Polym. J., 33, 204, 2001.
252. Liou, J. S. ; Yen, H. J. ; Su, Y. T. ; Lin, H. Y. ; J. Polym. Sci. partie A : Polym. Chem. Ed. 45, 4352, 2007.
253. Guo, D. D. ; Sheng, S. R. ; Sang, X. Y. ; Huang, Z. Z. ; Liu, X. L. ; J. Macro. Sci. partie A, 52, 950-959 ; 2015.

FOR AUTHOR USE ONLY

## Contenu

Chapitre 1 : Introduction .....	3
Références .....	35
Chapitre 2 : Les polyamides .....	42
Chapitre 2A .....	56
Chapitre 2B .....	79
Chapitre 2C .....	92
Chapitre 2D .....	115
Chapitre 2E .....	139
Références .....	163

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

**More  
Books!**



yes  
**I want morebooks!**

Buy your books fast and straightforward online - at one of world's fastest growing online book stores! Environmentally sound due to Print-on-Demand technologies.

Buy your books online at  
**[www.morebooks.shop](http://www.morebooks.shop)**

Achetez vos livres en ligne, vite et bien, sur l'une des librairies en ligne les plus performantes au monde!

En protégeant nos ressources et notre environnement grâce à l'impression à la demande.

La librairie en ligne pour acheter plus vite  
**[www.morebooks.shop](http://www.morebooks.shop)**

KS OmniScriptum Publishing  
Brivibas gatve 197  
LV-1039 Riga, Latvia  
Telefax: +371 686 20455

[info@omniscryptum.com](mailto:info@omniscryptum.com)  
[www.omniscryptum.com](http://www.omniscryptum.com)



FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY