

POLYESTERS FURANIQUES : TRANSITION VITREUSE ET STABILITÉ THERMIQUE

A. CHAABOUNI *, S. GHARBI *, M. ABID *, S. BOUFI *, R. EL GHARBI *, A. GANDINI **

** Laboratoire de Synthèse et Physico-Chimie Organique, Faculté des Sciences,
Université de Sfax, 3038 Sfax Tunisie*

*** Matériaux Polymères, Ecole Française de Papeterie et des Industries Graphiques
(INPG), BP65, 38402 Saint Martin d'Hères, France*

(Soumis en janvier 1999, accepté en mars 1999)

RESUME: La température de transition vitreuse des polyesters furaniques varie suivant des critères structuraux pouvant être expliqués sur la base de considérations classiques relatives à la facilité de déclenchement des mouvements segmentaux. La stabilité thermique de ces polymères est comparable à celle des polyesters aromatiques correspondants.

SUMMARY: The glass transition temperature of furanic polyesters varied according to structural criteria which were readily explained on the basis of classical considerations related to the ease of the onset of segmental motions. The thermal stability of these polymers was comparable to that of the corresponding aromatic polyesters.

Key-words : Polyesters , glass transition , furanic polymers.

INTRODUCTION

La température de transition vitreuse T_g est l'une des caractéristiques les plus importantes qui déterminent le domaine d'application des matériaux polymères. En effet pour $T < T_g$ le polymère se présente généralement dans un état vitreux rigide. Pour $T > T_g$, il devient souple et présente une grande aptitude à la déformation. Cette transition reflète macroscopiquement le déclenchement de mouvements segmentaux dans les macromolécules.

Les polyesters portant par définition un groupe $-COO-$ dans chaque unité monomère manifestent une énergie cohésive plus importante que celle associée aux polyoléfines (polyéthylène, polypropylène, ...) à cause des interactions polaires résultant de ces groupes. Cependant les polyesters aliphatiques présentent des températures de transition vitreuse inférieures à celles des polyoléfines traduisant ainsi une plus grande flexibilité macromoléculaire. Cela est dû au fait que les rotations autour des liaisons CH_2-CO et $O-CH_2$ présentent des barrières d'énergie plus basses que celles relatives aux liaisons CH_2-CH_2 .

Oùtre cet aspect commun à tous les polyesters, il est nécessaire de prendre en considération la nature des groupes séparant les fonctions $-\text{COO}-$. Dans le cas des séquences aliphatiques du type $-(\text{CH}_2)_n-$, la mobilité des segments de chaînes sera nettement plus aisée que celle associée aux structures aromatiques. Il est intéressant de noter dans ce contexte que le polyester le plus important par sa production industrielle et ses applications le polytéréphtalate d'éthylène, polymère semi-cristallin ($T_f = 265^\circ\text{C}$), possède une structure mixte alternant un espaceur rigide et un espaceur souple permettant un domaine d'application assez vaste.

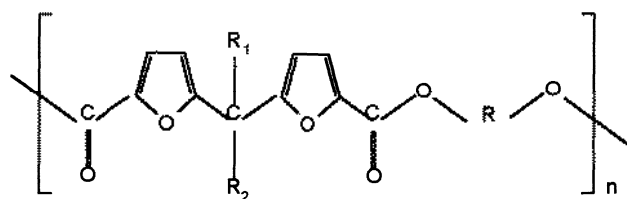
Le comportement thermique des polyesters furaniques est très peu évoqué dans la littérature. Cet aspect n'a été en effet mentionné que dans les travaux publiés par Moore et coll. [1-3]. Selon ces auteurs, les thermogrammes DSC de quelques polyesters furaniques issus essentiellement de la polycondensation de l'acide furane-2,5-dicarboxylique avec des diols aliphatiques ou aromatiques ne montrent pas de transition vitreuse. La température de décomposition de ces polymères varie entre 200 et 300°C selon la nature des unités monomères. Seuls les polyesters obtenus à partir de monomères tétrahydrofuraniques présentent une transition vitreuse ($-15^\circ\text{C} < T_g < 0^\circ\text{C}$); T_g étant plus élevée lorsque l'unité tétrahydrofuranique présente une configuration trans.

Nous avons rapporté récemment la synthèse d'une nouvelle classe de monomères bifuraniques [4] dont la polycondensation avec divers diols et bisphénols permet d'accéder à une série de polyesters furaniques présentant des structures assez diversifiées [5,6]. Dans le présent travail nous discutons de l'influence de la structure de ces polyesters sur leur comportement thermique.

RESULTATS ET DISCUSSION

Transition vitreuse

Les polyesters furaniques étudiés **1 - 25** présentent dans leurs unités monomères un motif bifuranique associée à un motif aliphatique, aromatique ou monofuranique :



R, R_1, R_2 : voir Tableau IV

1 - 25

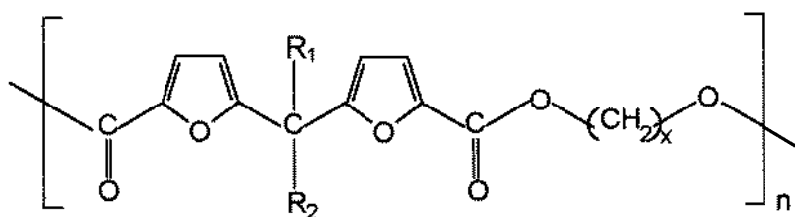
Les thermogrammes DSC de ces polyesters font apparaître une nette transition vitreuse. Les valeurs de T_g font ressortir clairement la dépendance de cette transition vis à vis d'une part de la structure du motif bifuranique et d'autre part de celle du motif aliphatique, aromatique ou monofuranique introduit par le monomère dihydroxylé.

Influence de la structure du motif bifuranique : La substitution des hydrogènes méthyléniques de la jonction furanique par des groupes méthyle ou trifluorométhyle n'entraîne pas de modification significative de T_g (Tableau I). Cela signifie que les mouvements segmentaux dans les chaînes macromoléculaires ne sont que très peu influencés par l'effet stérique de CH_3 ou CF_3 . Compte tenu de la position particulière occupée par ces deux groupes dans l'unité monomère, il semble que pour ce genre de structure le volume libre indispensable aux mouvements segmentaux reste essentiellement déterminé par la présence des deux anneaux furaniques. Par contre l'introduction d'un groupe phényle sur le carbone de la jonction furanique conduit à une rigidification des chaînes macromoléculaires qui se traduit par une augmentation de T_g de l'ordre de 35°C . Cet effet rigidifiant apparaît également à travers les valeurs de T_g des polyesters **11** et **15** issus du butanediol ou celle du polyester **16** issu de l'hexanediol (Tableau I).

Pour compléter cette étude sur l'influence de la jonction furanique sur la flexibilité des chaînes de polyesters nous avons synthétisé les polyesters **26** et **27** (Tableau I) par polycondensation en masse des diesters monofuraniques correspondants avec le butane-1,4-diol. Le fait que les valeurs de T_g des polyesters **6** et **26** soient très peu différentes conduit à conclure que la jonction furanique n'affecte pas de façon significative la flexibilité des macromolécules. Il n'est pas alors exclu que la diminution de rigidité consécutive à l'élimination d'un anneau furanique soit contrebalancée par l'augmentation de la densité des interactions polaires dues aux fonctions esters.

C'est plutôt le mode d'enchaînement (-2,5-) ou (-3,4-) du cycle furanique qui présente une influence non négligeable sur la flexibilité des chaînes de polyesters furaniques dans la mesure où le passage du polyester **26** à son homologue **27** s'accompagne d'une diminution de T_g de l'ordre de 35°C . Il apparaît ainsi, en accord avec les résultats publiés sur les polyamides [7] et polyuréthanes [8] furaniques, qu'une diminution de l'angle de valence dans l'enchaînement de l'unité furanique confère une plus grande flexibilité aux chaînes macromoléculaires.

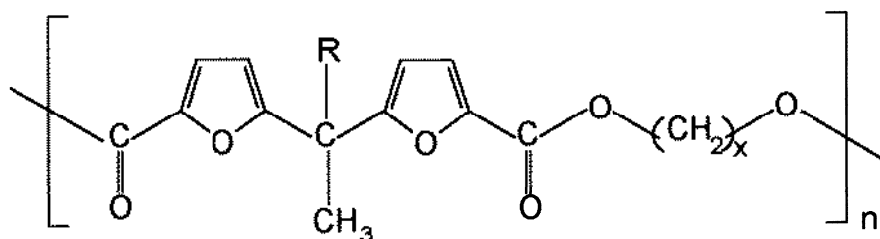
Influence de la structure du motif aliphatique : L'allongement de la chaîne aliphatique s'accompagne d'une diminution progressive de la valeur de T_g des polyesters furano aliphatiques (Tableau II). Cette évolution traduit le rôle flexibilisant de la chaîne aliphatique dont l'allongement permet de réduire d'une part la rigidité de l'enchaînement macromoléculaire et d'autre part la densité des interactions polaires entre les chaînes de polyesters. La faible valeur de T_g du polyester **13** intégrant dans sa structure l'unité $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$ traduit le pouvoir plastifiant de ce motif. Cette plastification interne est liée d'une part à la longueur de la chaîne de polyoxyéthylène et d'autre part à la présence de liaisons $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ nettement plus flexibles que les liaisons $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (T_g POE $\sim 70^\circ\text{C}$).

Tableau I : Influence de la structure du motif bifuranique sur T_g 

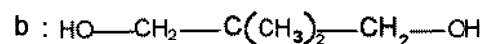
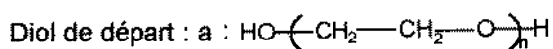
Polyester	R ₁	R ₂	x	T _g °C
1	H	H	2	58
2	CH ₃	H	2	62
3	CH ₃	CH ₃	2	61
4	CH ₃	CF ₃	2	51
10	CH ₃	C ₆ H ₅	2	90
5	CH ₃	n-C ₃ H ₇	4	24
6	CH ₃	CH ₃	4	24
8	CH ₃	CF ₃	4	42
15	CH ₃	C ₆ H ₅	4	71
11	CH ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂	4	54
7	CH ₃	CH ₃	6	13
9	CH ₃	CF ₃	6	21
16	CH ₃	C ₆ H ₅	6	52
26			4	26
27			4	- 9

L'introduction de groupes méthyles latéraux sur les chaînes de polyesters, pratiquement sans effet lorsque ces derniers sont fixés sur le carbone de la jonction furanique, est responsable de l'augmentation de la valeur de T_g lorsqu'on passe du polyester 12 au polyester 14. Ce résultat permet non seulement de visualiser l'effet de la présence de groupes latéraux au niveau de la partie aliphatique, mais surtout de confirmer le rôle particulier des deux anneaux furaniques de l'unité monomère dans les contraintes locales de volume libre associé à ce motif.

Tableau II : Influence de la structure du motif aliphatique sur T_g

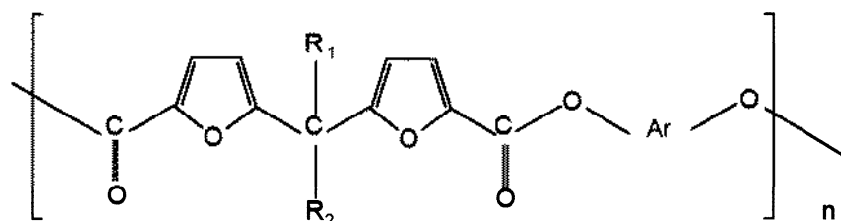


Polyester	R	x	T_g °C
3	CH ₃	2	61
12	CH ₃	3	32
6	CH ₃	4	24
7	CH ₃	6	13
13	CH ₃	a	- 42
14	CH ₃	b	60
<hr/>			
4	CF ₃	2	51
8	CF ₃	4	42
9	CF ₃	6	21
<hr/>			
10	C ₆ H ₅	2	90
15	C ₆ H ₅	4	71
16	C ₆ H ₅	6	52



Influence de la structure du motif aromatique : L'incorporation d'éléments rigidifiants dans la structure des polyesters par l'utilisation de bisphénols ou de diols furfuryliques et benzylique fait accroître T_g . Les résultats rapportés au Tableau III appellent essentiellement les commentaires suivants :

i L'effet rigidifiant de l'anneau furanique est moins important que celui du cycle benzénique (polyesters 17 et 18) en accord avec les données de la littérature relatives à d'autres polymères furaniques [7,8]. A titre de comparaison, rappelons que T_g du polystyrène est de 100°C alors que celle de son homologue furanique, le poly 2-vinylfuran est de 60°C.

Tableau III : Influence de la structure du motif aromatique sur T_g 

Polyesters	Ar	$T_g^{\circ}\text{C}$
17		60
18		53
19		37
20		130
21		123
22		106
23		61
25		54
24		90

Cette différence dans les effets rigidifiants permet ainsi d'expliquer la diminution de T_g quand on passe du polyester furanique **20** ($T_g = 130^\circ\text{C}$) à son homologue aromatique [9] ($T_g = 200^\circ\text{C}$).

ii Les valeurs différentes de T_g des polyesters **17** et **22** traduisent l'effet des groupes méthyléniques qui facilitent les mouvements segmentaux.

iii Les polyesters **20** et **21** présentent les valeurs de T_g les plus élevées, phénomène que l'on peut attribuer à l'importance de la partie aromatique dans l'unité monomère.

iv Le motif aromatique présente un pouvoir rigidifiant moins important lorsqu'il est introduit dans un enchaînement avec un angle de valence inférieur à 180° . Ainsi c'est l'enchaînement 2,7 du motif naphtéinique qui est responsable de la diminution de T_g relevée en passant du polyester **20** au polyester **21**. Cette tendance a été déjà constatée lors de l'étude du comportement thermique des polyesters [9] et polyamides [10,11] aromatiques. La différence entre les valeurs de T_g des polyesters **18** et **19** traduit elle aussi l'effet du mode d'enchaînement de l'anneau furanique discuté précédemment.

Cristallinité

Malgré l'utilisation de structures monomères présentant des éléments de symétrie tous les polyesters ' bifuraniques ' **1-25** sont obtenus dans un état amorphe et ne cristallisent pas même après traitement de recuit. Un thermogramme DSC typique est donné à la figure 1. Cependant la préparation d'un film mince à partir d'une solution diluée du polyester **3** par évaporation lente du solvant nous a permis de provoquer la cristallisation partielle de ce polymère. Le thermogramme DSC montre dans ces conditions un pic de fusion vers 140°C (figure 2).

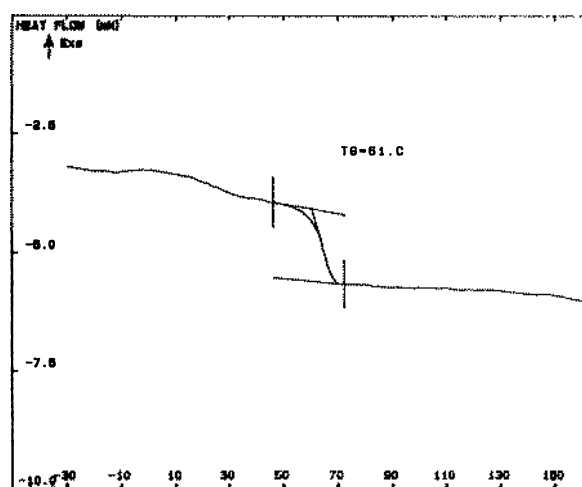


Figure 1: Thermogramme DSC du polyester 3 (amorphe)

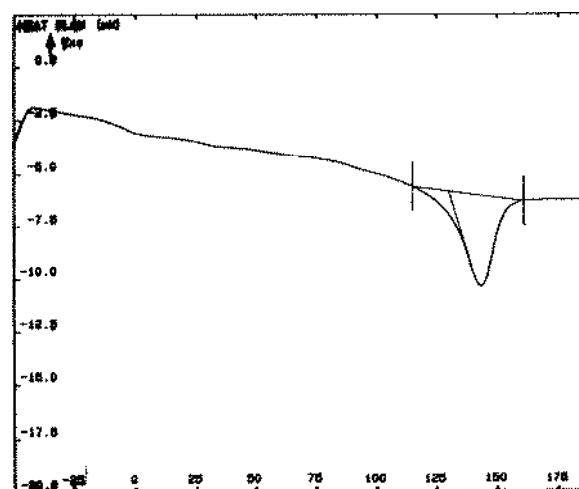


Figure 2: Thermogramme DSC du polyester 3 (après cristallisation)

Le polyester ' monofuranique ' 26 est le seul polymère qui manifeste une aptitude marquée à la cristallisation. En effet son thermogramme DSC enregistré lors d'un premier passage ne montre pas de transition vitreuse (figure 3a) mais il fait apparaître un pic de fusion à 162°C. Lors d'un deuxième passage réalisé après une trempe dans l'azote liquide à partir de 200°C, le thermogramme montre une transition vitreuse à 26°C, un pic exothermique de cristallisation à 80°C et un pic endothermique de fusion à 157°C (figure 3b).

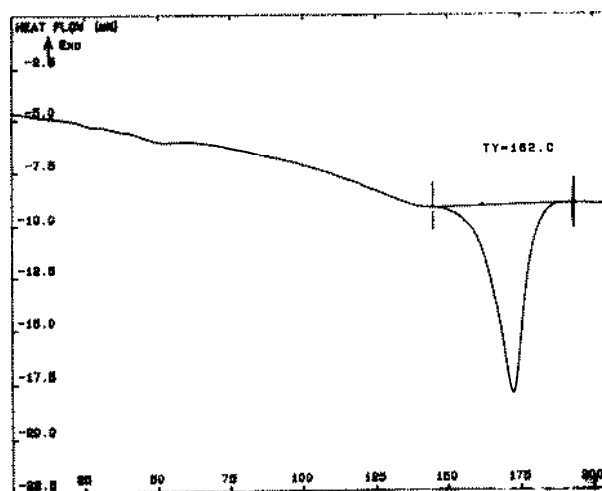


Figure 3a: Thermogramme DSC du polyester 26 (premier passage)

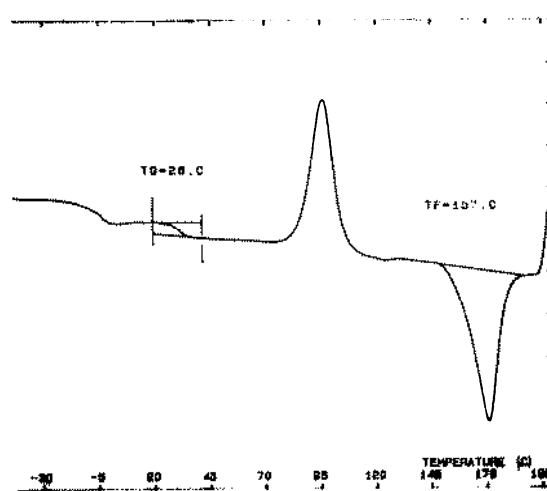


Figure 3b: Thermogramme DSC du polyester 26 (deuxième passage)

Il n'est pas exclu que la différence de comportement entre ces deux polymères au niveau de leur tendance à la cristallisation soit lié au fait que T_g et T_f présentent dans le cas du polyester 3, contrairement au polyester 26 des valeurs relativement proches.

Stabilité thermique

L'analyse thermogravimétrique des polyesters 1-25 montre que ces polymères présentent de façon générale une bonne stabilité thermique:

- i Les polyesters furanoaromatiques présentent les températures de décomposition les plus élevées.
- ii Les thermogrammes des polyesters 17-19 issus des diols benzylique et furfuryliques (figure 4a-4b) font ressortir la fragilité particulière de ce genre de structure dûe à la présence des groupes méthyléniques directement liés au cycle benzénique ou furanique. Ce comportement déjà bien argumenté [5,12], est associé à la mobilité des atomes d'hydrogène de ces groupes permettant la formation aisée de radicaux libres.

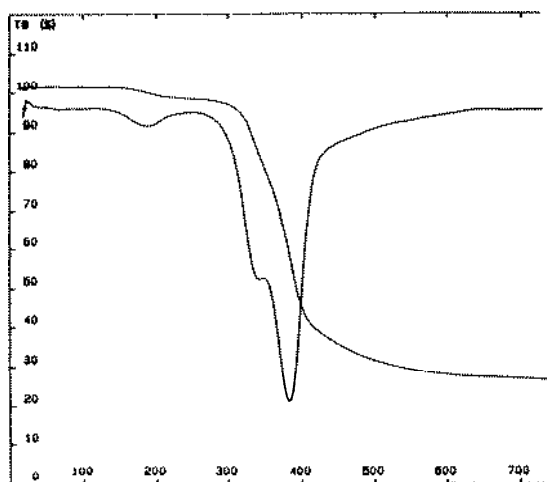


Figure 4a : Thermogramme ATG du polyester 17

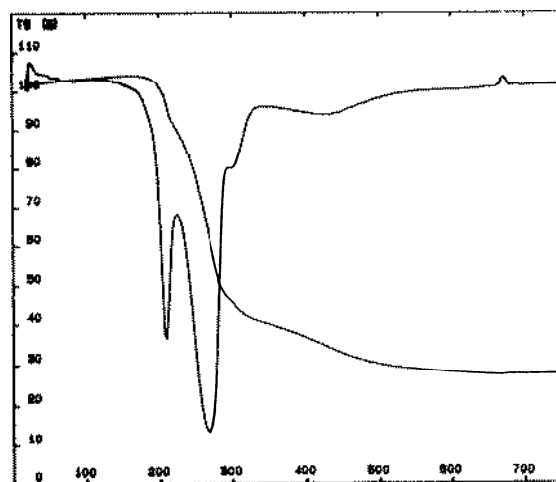
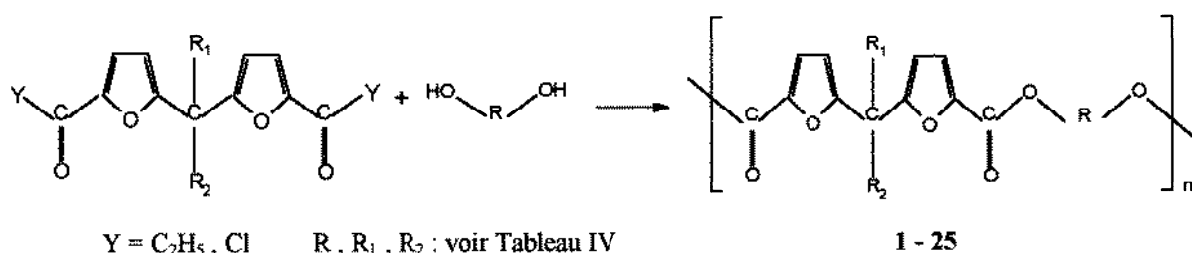


Figure 4b: Thermogramme ATG du polyester 18

PARTIE EXPERIMENTALE

Synthèse des monomères bifuraniques : la préparation de ces monomères est réalisée à partir du 2-furoate d'éthyle selon le protocole expérimental décrit précédemment [4,6].

Synthèse des polyesters : les polyesters furaniques 1 - 25 sont obtenus par polycondensation des diesters et dichlorures d'acides bifuraniques avec différents diols et bisphénols :

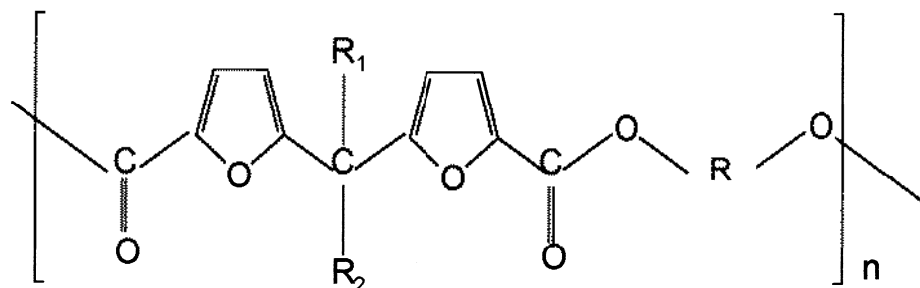


Le choix de la technique de préparation de ces polyesters est directement lié à la nature de la combinaison de monomères utilisée :

Polyesters 1-16,26,27 : ils sont obtenus par polycondensation en masse [5] réalisée en deux phases : phase de transestérification du diester bifuranique par les diols aliphatiques suivie d'une phase de polycondensation en présence d'orthotitanate de butyle.

Polyesters 17-19 : ils sont préparés par polycondensation en solution [6] dans un mélange chloroforme / pyridine sur les systèmes dichlorure d'acide bifuranique / diols benzylique ou furfuryliques.

Tableau IV : Polyesters furaniques 1-16



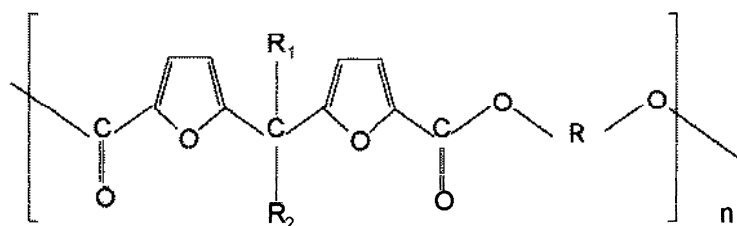
Polyester	R ₁	R ₂	R	η ^a	M _n ^b	I _p ^c
1	H	H	(CH ₂) ₂	0,29	—	—
2	CH ₃	H	(CH ₂) ₂	0,46	14000	—
3	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₂	0,28	8200	1,95
4	CH ₃	CF ₃	(CH ₂) ₂	0,40	17000	2,23
5	CH ₃	n-C ₃ H ₇	(CH ₂) ₄	0,34	7000	2,14
6	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₄	0,45	36000	2,72
7	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₆	0,33	32000	2,56
8	CH ₃	CF ₃	(CH ₂) ₄	0,50	17000	2,17
9	CH ₃	CF ₃	(CH ₂) ₆	0,60	37000	2,27
10	CH ₃	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₂	0,35	11000	2,13
11	CH ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂	(CH ₂) ₄	0,32	7000	2,28
12	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₃	0,22	12600	2,68
13	CH ₃	CH ₃	(CH ₂ -CH ₂ -O) _n	—	—	—
14	CH ₃	CH ₃	CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂	0,26	14000	1,89
15	CH ₃	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₄	0,30	8000	2,07
16	CH ₃	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₆	0,40	19000	2,21

a : viscosité intrinsèque mesurée à 25°C dans CHCl₃, C = 0,3 g / dL

b : déterminée par SEC en équivalent polystyrène

c : indice de polymolécularité

Tableau IV (suite) : Polyesters furaniques 17-25



Polyester	R ₁	R ₂	R	η_{inh}^a	M_n^b	I _p
17	CH ₃	CH ₃		0,50	10700	2,06
18	CH ₃	CH ₃		0,42	6400	2,12
19	CH ₃	CH ₃		0,33	3900	2,02
20	CH ₃	CH ₃		1,15	22000	2,09
21	CH ₃	CH ₃		0,80	15000	2,00
22	CH ₃	CH ₃		d	-	-
23	CH ₃	CH ₃		d	-	-
24	CH ₃	CH ₃		0,92	-	-
25	CH ₃	CH ₃		0,56	-	-

a : viscosité inhérente mesurée à 25°C dans CHCl₃ C = 0,3 g / dL

b : déterminée par SEC en équivalent polystyrène

c : indice de polymolécularité

d : polymère insoluble dans les solvants usuels

Polyesters 20-25 : ils sont obtenus par polycondensation interfaciale [6] : le dichlorure d'acide bifuranique est dissous dans le dichlorométhane et le bisphénol dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 0.2M en présence d'un catalyseur de transfert de phase (chlorure de triéthyl benzyl ammonium).

Caractérisation des polyesters : Les structures des polyesters 1-27 ont été élucidées par les techniques spectroscopiques FTIR et RMN ^1H et ^{13}C . Les viscosités sont déterminées à l'aide d'un viscosimètre type Ubelhode à 25°C dans CHCl_3 ou DMF (Tableau IV). Les masses molaires sont estimées par SEC dans THF, en équivalent polystyrène, en utilisant deux colonnes ultrastyrigel 10^3 et 10^4 \AA (Tableau IV).

Comportement thermique des polyesters : Il a été examiné par DSC et ATG à l'aide d'un appareil Setaram : Thermal Analyzer - Thermogravimetric Analyzer sous courant d'azote.

CONCLUSION

L'ensemble des polyesters furaniques synthétisés et analysés dans ce travail systématique, nous a permis d'établir des corrélations entre la transition vitreuse et la structure de ces polymères. Toutes les tendances relevées peuvent être rationalisées en terme de relations classiques du type structures / propriétés communes aux matériaux macromoléculaires.

REFERENCES

- [1] J. A. Moore, J. E. Kelly, *Macromolecules*, **1978**, 11, 568.
- [2] J. A. Moore, J. E. Kelly, *Polymer*, **1979**, 20, 627.
- [3] J.A. Moore, W. W. Bunting, *Polym. Sci. Technol.*, **1978**, 31, 985.
- [4] A. Khrouf, S. Boufi, R. El Gharbi, M. N. Belgacem, A. Gandini, *Polym. Bull.*, **1996**, 37, 589.
- [5] A. Khrouf, M. Abid, S. Boufi, R. El Gharbi, A. Gandini, *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, 199, 2755.
- [6] S. Gharbi, A. Gandini, *Eur. Polym. J.*, **1999**, sous presse.
- [7] A. Mitiakoudis, A. Gandini, *Macromolecules*, **1991**, 24, 830.
- [8] S. Boufi, M. N. Belgacem, J. Quillerou, A. Gandini, *Macromolecules*, **1993**, 26, 6706.
- [9] C. P. Yang, S. H. Hsiao, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **1990**, 28, 871.
- [10] E. Butta, S. De Petris, V. Frosini, P. Pasquini, *Europ. Polym. J.*, **1971**, 7, 387.
- [11] A. Chaudhuri, B. Ymin, E. M. Pearce, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **1980**, 18, 2949.
- [12] A. Gandini, M. N. Belgacem, *Progr. Polym. Sci.*, **1997**, 22, 1203.