

POLYESTERS À BASE DE MONOMÈRES ISSUS DE LA BIOMASSE VÉGÉTALE

Majdi Abid, Rania Triki, Souhir Abid, Rachid El Gharbi *

*Laboratoire de Chimie Appliquée : Hétérocycles, Corps Gras et Polymères
Faculté des Sciences de Sfax, BP 1171, 3000 Sfax, Tunisie*

(Reçu le 16 Mars 2009, accepté le 16 Avril 2009)

Résumé: De nouveaux polyesters issus des diesters bifuraniques, de l'isosorbide et de l'éthylèneglycol ont été préparés par polycondensation en masse. Une étude systématique a été réalisée sur l'effet des paramètres intervenant sur le cours de la réaction dans le but de déterminer les conditions les plus favorables à l'obtention de ces polymères. Tous ces polyesters ont été caractérisés et leur comportement thermique a été étudié.

Mots clés: Diesters furaniques, Isosorbide, Polyesters.

Abstract: New Polyesters based on difuranic diesters, isosorbide and ethyleneglycol were prepared by melt polycondensation. A systematic study, devoted to analyzing the effect of reaction parameters was investigated in order to determine the best conditions for synthesis of these polymers. All polyesters were characterized in terms of both structure and thermal properties.

Keywords: Furanic diesters, Isosorbide, Polyesters.

1. Introduction

L'un des thèmes de recherche développés au cours des deux dernières décennies dans le cadre de la valorisation de la biomasse végétale, source de matière première organique renouvelable à court terme, concerne sa transformation en composés simples pouvant servir comme monomères pour l'élaboration de nouveaux matériaux polymères susceptibles de se substituer à leurs homologues d'origine pétrochimique. On peut citer dans ce contexte la préparation, par un traitement chimique simple de polysaccharides, des dihanhydrohexitols parmi lesquels l'isosorbide (1,4 :3,6-dihanhydro-D-sorbitol) est particulièrement intéressant par son faible coût de production. Il peut être obtenu en quantité industrielle par double déshydratation du D-glucitol provenant lui-même de l'hydrogénation du D-glucose (Schéma 1) extrait de l'amidon de maïs ou de la mélasse de pomme de terre [1,2].

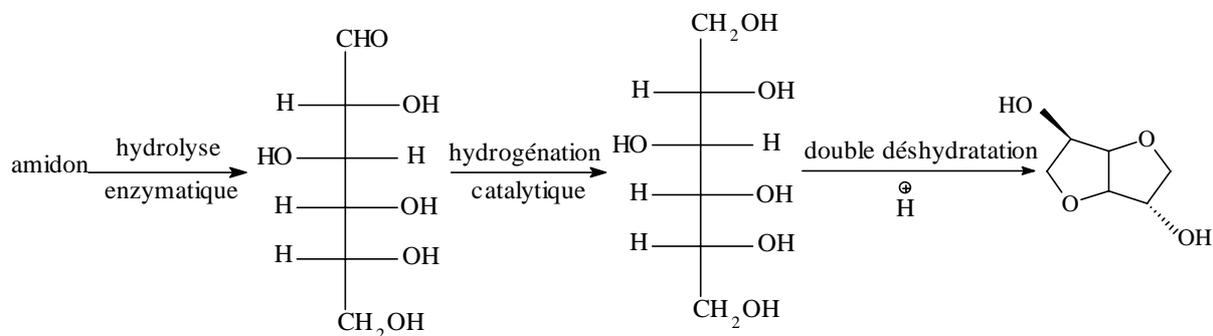


Schéma 1 : Préparation de l'isosorbide

L'étude de la polycondensation, par diverses techniques, de ce diol avec divers monomères (diacides, diisocyanates...) a été abordée par différentes équipes [3-8] dont principalement celle de Kricheldorf [9-13]. Ce monomère montre une stabilité thermique et chimique remarquable dans les

* correspondant, e-mail : rachidelgharbi@yahoo.fr

différentes conditions d'expérimentation utilisées à l'origine de la structure régulière des différents polyesters issus de ces polycondensations. Son incorporation dans la structure du poly(téréphtalate d'éthylène), récemment étudiée par Douglas et coll. [14] permet d'obtenir un polyester avec une viscosité intrinsèque de l'ordre de 0,58 dL/g avec une température de transition vitreuse de 86°C.

Le furfural et l'hydroxyméthylfurfural que l'on peut produire en quantités industrielles à partir de divers déchets végétaux (bagasse de canne à sucre, rafles de maïs, grignons d'olives...), sont eux aussi particulièrement attrayants en chimie macromoléculaire dès l'instant où ils sont facilement transformables en substances polymérisables. La polymérisation des monomères monofuraniques a été abondamment rapportée dans la littérature [15-17] essentiellement par Gandini et coll. [18-20]. Les polymères intégrant dans leur structure l'hétérocycle furanique se sont révélés aussi intéressants que leurs homologues d'origine pétrochimique. Dans nos récents travaux nous nous sommes intéressés à l'élaboration de divers matériaux polymères basés sur l'utilisation de monomères bifuraniques (Schéma 2) fort intéressants, non seulement par la simplicité de leur préparation, mais aussi par les propriétés particulières qu'ils induisent aux polymères de par leur structure particulière caractérisée par la présence d'une jonction aliphatique entre les deux hétérocycles furaniques.

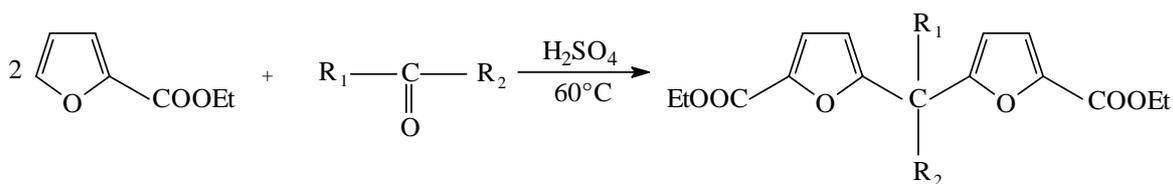


Schéma 2 : Préparation des monomères bifuraniques

Nous avons ainsi montré que les diacides bifuraniques et leurs dérivés peuvent être transformés aisément en polyesters [21-23], polyamides [24], polyhydrazides [25], polyimides [26], polyurés [27]. présentant des structures tout à fait régulières, des masses molaires importantes et une stabilité thermique remarquable. Dans le présent travail, nous nous intéressons à l'élaboration de nouveaux matériaux à partir de systèmes de monomères comportant à la fois l'isosorbide (**IS**) et des diesters bifuraniques (**DEF**). A notre connaissance ce genre de matériaux a fait l'objet d'une seule étude ayant pour objectif l'étude de l'effet que présente l'incorporation d'unités furaniques dans la structure des polyesters issus de l'**IS** et des diesters aliphatiques sur leur biodégradabilité [28]. L'intérêt de ces matériaux reste toutefois limité en raison de la présence (i) d'atome(s) d'hydrogène sur le carbone de la jonction furanique conduisant au développement de réactions secondaires indésirables au cours du processus de polycondensation en masse [29] et (ii) d'unités aliphatiques limitant inévitablement leurs propriétés mécaniques et thermiques. Nous rapportons dans cet article une étude sur la polycondensation en masse de l'**IS** avec les **DEF** que nous abordons par l'examen du comportement d'un système modèle (**DEF**₁/**IS**) pour déterminer les conditions les plus favorables à la formation de ce genre de polyesters. Les caractéristiques spectroscopiques, ainsi que les propriétés de ces polyesters seront également examinés.

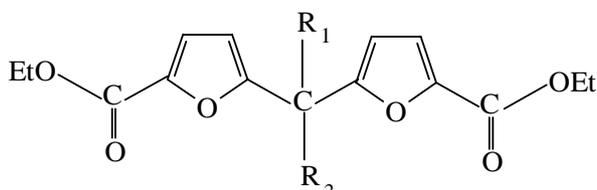
2. Partie expérimentale

Réactifs et catalyseurs

Le 2-furoate d'éthyle et l'isosorbide **IS** sont des produits commerciaux (Aldrich) avec de hauts degrés de pureté. L'éthylène glycol **EG**, produit commercial est purifié juste avant son utilisation: il est placé pendant 24h sur sodium, puis distillé sous courant d'azote en présence d'hydruure de calcium. L'orthotitanate de butyle (Ti(OBu)₄) (99% Aldrich) est utilisé sans aucune purification.

Synthèse des monomères bifuraniques

La préparation de ces monomères est réalisée à partir du 2-furoate d'éthyle selon le protocole expérimental décrit précédemment [21].



R_1/R_2 : CH_3/CH_3 **DEF**₁; $\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_5$ **DEF**₂; $\text{CH}_3/n\text{C}_3\text{H}_7$ **DEF**₃; $n\text{C}_3\text{H}_7/n\text{C}_3\text{H}_7$ **DEF**₄

Polycondensation du système **DEF**₁/**IS**

Dans un réacteur, muni d'un système d'évacuation et d'une agitation magnétique, on introduit 7,02 mmol de **DEF**₁, 7,02 mmol d'**IS** en présence d'orthotitanate de butyle (0,1% de la masse des réactifs). Le mélange est agité sous courant d'azote pendant 3h à 230°C. Après refroidissement, il est soumis à un vide de 0,1 mmHg puis chauffé progressivement jusqu'à atteindre 250°C. L'évolution de la réaction est suivie par mesure de la viscosité intrinsèque des échantillons prélevés à des instants successifs.

Polycondensation des systèmes **DEF**₁₋₄/**IS**/**EG**

Phase de transestérification

Dans un réacteur, muni d'un système d'évacuation et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 4,68 mmol de **DEF**, 2,34 mmol d'**IS** et 11,72 mmol de **EG** en présence d'orthotitanate de butyle (0,1% de la masse des réactifs). Le mélange est agité sous courant d'azote pendant 3h à 200°C.

Phase de polytransestérification

Enfin de la première phase le mélange réactionnel est refroidi jusqu'à température ambiante puis soumis sous vide de 0,1 mmHg. Il est par la suite agité en faisant augmenter progressivement la température jusqu'à 250°C, pendant 6h.

Analyse des polymères

Les viscosités intrinsèques des polyesters sont mesurées, à l'aide d'un viscosimètre de type UBBELHODE, dans le chloroforme à 25°C. Les spectres RMN sont enregistrés à l'aide d'un appareil Bruker AC300. Les spectres IR-TF ont été enregistrés sur pastilles KBr à l'aide d'un appareil PARAGON 1000 Perkin Elmer. Les thermogrammes DSC et ATG sont enregistrés respectivement sur un appareil DSC 2920-modulated et sur un appareil TA instruments Q50.

3. Résultats et discussion

3.1. Polycondensation du système (**DEF**₁+**IS**)

La polycondensation du système (**DEF**₁+**IS**) conduit au polyester correspondant **P**₁ selon le schéma réactionnel 3. Les essais de préparation de ce polymère par le procédé de polycondensation en masse que nous avons mis au point pour la synthèse des polyesters furano-aliphatiques [22] étaient très peu concluants en raison des différences de structure, de réactivité et de propriétés physiques existant entre l'**IS** et ses homologues aliphatiques.

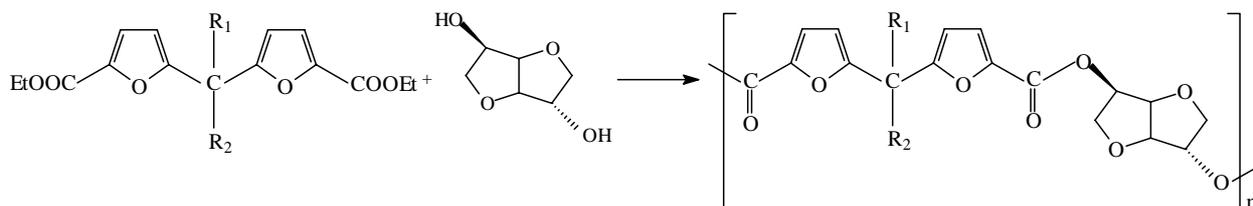


Schéma 3 : Polycondensation du système (DEF_1+IS)

La principale modification apportée à ce procédé concerne la réalisation de la première phase à partir d'un mélange stœchiométrique des deux monomères dans des conditions permettant l'élimination de l'éthanol du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation. La fin de cette phase (durée ~ 3h), réalisée sous pression atmosphérique à 230°C, correspond à l'instant où l'éthanol ne peut plus être évacué efficacement du milieu réactionnel. L'analyse, réalisée par RMN 1H , indique la formation d'oligomères de faibles DP. La réalisation de la deuxième phase dans des conditions plus dures (250°C, 0,1mm Hg) permet, à travers la polytransestérification de ces oligomères, la croissance des macromolécules pour atteindre des masses molaires plus importantes. L'influence de la nature et de la quantité de catalyseur sur le développement de la réaction apparaît à travers les courbes de la figure 1 qui montrent clairement la supériorité catalytique de l'orthotitanate de butyle. Ce résultat est tout à fait en accord avec ceux obtenus avec les diols aliphatiques [22] à l'exception de l'oxyde d'antimoine pourtant bien connu par son efficacité dans la catalyse des polytransestérifications [30]. L'introduction de ce dernier dans le mélange initial, riche en groupements OH serait à l'origine de son activité modeste eu égard à sa forte sensibilité à ces fonctions conduisant à sa désactivation par complexation [31].

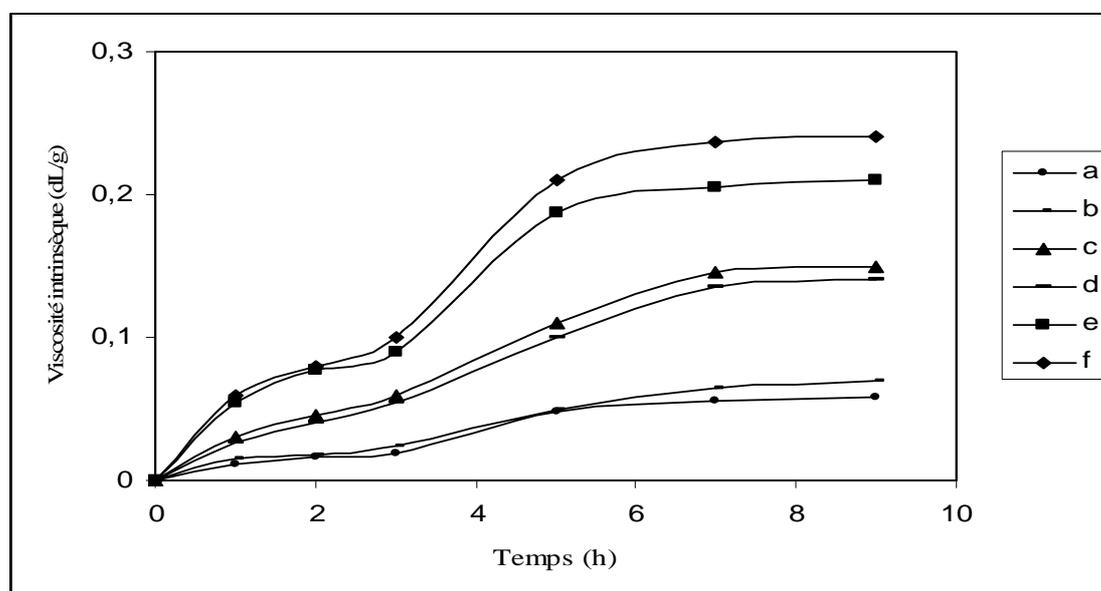


Figure 1 : Evolution, en fonction du temps, de la viscosité inhérente du système (DEF_1+IS) en présence de différents catalyseurs : **a** $KHCO_3$; **b** Sb_2O_3 ; **c** $ZnAc_2$; **d** $PbAc_2$; **e** $Ti(OBu)_4$ (0,05% en masse); **f** $Ti(OBu)_4$ (0,1% en masse)

Conditions expérimentales: sans solvant à 230°C / 760 mm Hg pendant 3h puis à 250°C / 0,1 mm Hg pendant 6h.

Le polyester P_1 obtenu, dans ces conditions optimisées, présente une viscosité intrinsèque de 0,24 dl g⁻¹. Les spectres IR-TF et RMN 1H confirment bien la structure attendue pour P_1 . Les principales bandes d'absorption apparaissent à : (KBr, cm⁻¹) (i) 3100, 1024, 950, 876 et 760

caractéristiques de l'hétérocycle furanique 2,5-disubstitué, (ii) 1721 et 1241 pour la fonction ester et (iii) 2925, 2850, 1110, 1075 et 730 relatives au motif **IS**. Le spectre RMN ^1H montre les signaux relatifs aux différents protons hétérocycliques et aliphatiques en l'absence de toute résonance relative à des unités **IS** terminales. L'apparition de signaux de faible intensité situés à 1,36 et 4,32 ppm correspondant aux terminaisons éthoxycarbonylées montre que les masses molaires restent malgré tout limitées. Ce résultat est attribué probablement aux difficultés d'élimination de l'éthanol du milieu réactionnel en raison de l'importance de la viscosité de ce dernier après 6h de réaction.

3.2. Copolyesters à base de DEF/IS/EG

Nous avons appliqué pour ces systèmes de monomères le procédé de polycondensation classique [18] qui consiste à réaliser la première phase en présence d'un excès de **EG** (**DEF/IS/EG** : 1mol/0,5mol/2,5mol) à 200°C sous pression atmosphérique et de procéder par la suite à la polytransestérification, à 250°C sous pression réduite, des oligomères obtenus en fin de la première phase (Schéma 4).

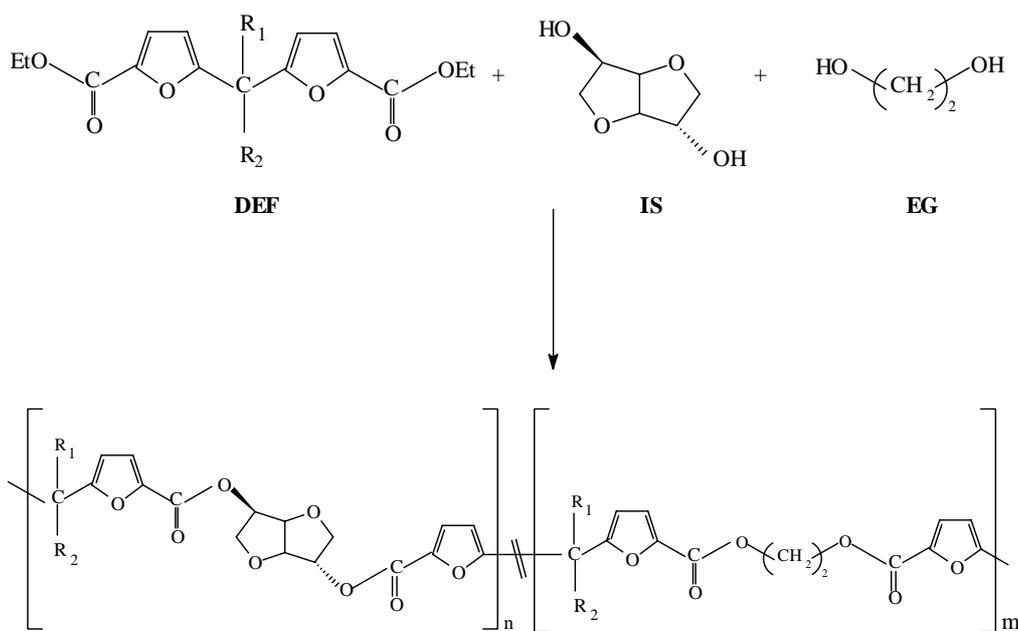


Schéma 4 : Synthèse des copolyesters à base de **DEF/IS/EG**

Les conditions optimisées, définies suite à une étude systématique réalisée sur le système **DEF₁/IS/EG**, peuvent être résumées comme suit : (i) la fin de la première phase est marquée par la récupération quasi-totale de la quantité théorique d'éthanol issue de la double transestérification du **DEF₁** (~ 3h) ; cela est confirmé par le spectre RMN ^1H du mélange réactionnel enregistré après 3h de réaction ne montrant aucune résonance à 1,36 et 4,32 ppm relatives aux groupements éthoxycarbonyles; (ii) catalyseur $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ (1% en masse) ; (iii) durée de la deuxième phase 6h.

Le copolyester **P₂** ainsi obtenu présente une viscosité inhérente de 0,35 dl g⁻¹. Son spectre RMN ^1H (Figure 2) montre la présence d'unités **FISF** et **FEGF** avec des terminaisons hydroxyéthylées. Les intensités relatives des signaux situés à (5,35; 4,98; 4,63 et 3,98 ppm) et celle du signal apparaissant à 4,55 ppm montrent que ces unités sont dans un rapport (**FISF/FEGF** : 1/5). La microstructure de ce copolyester n'a pu être examinée par RMN étant donné que les résonances des hétérocycles furaniques associés à des unités **IS** ou **EG** sont pratiquement identiques.

L'utilisation d'un système de monomères plus riche en isosorbide (**DEF₁/IS/EG** : 1mol/1mol/2mol) conduit à obtenir un copolyester **P₃** ($[\eta] = 0,37 \text{ dl g}^{-1}$) avec composition équimolaire en unités **FISF** et **FEGF** (**FISF/FEGF** : 1/1).

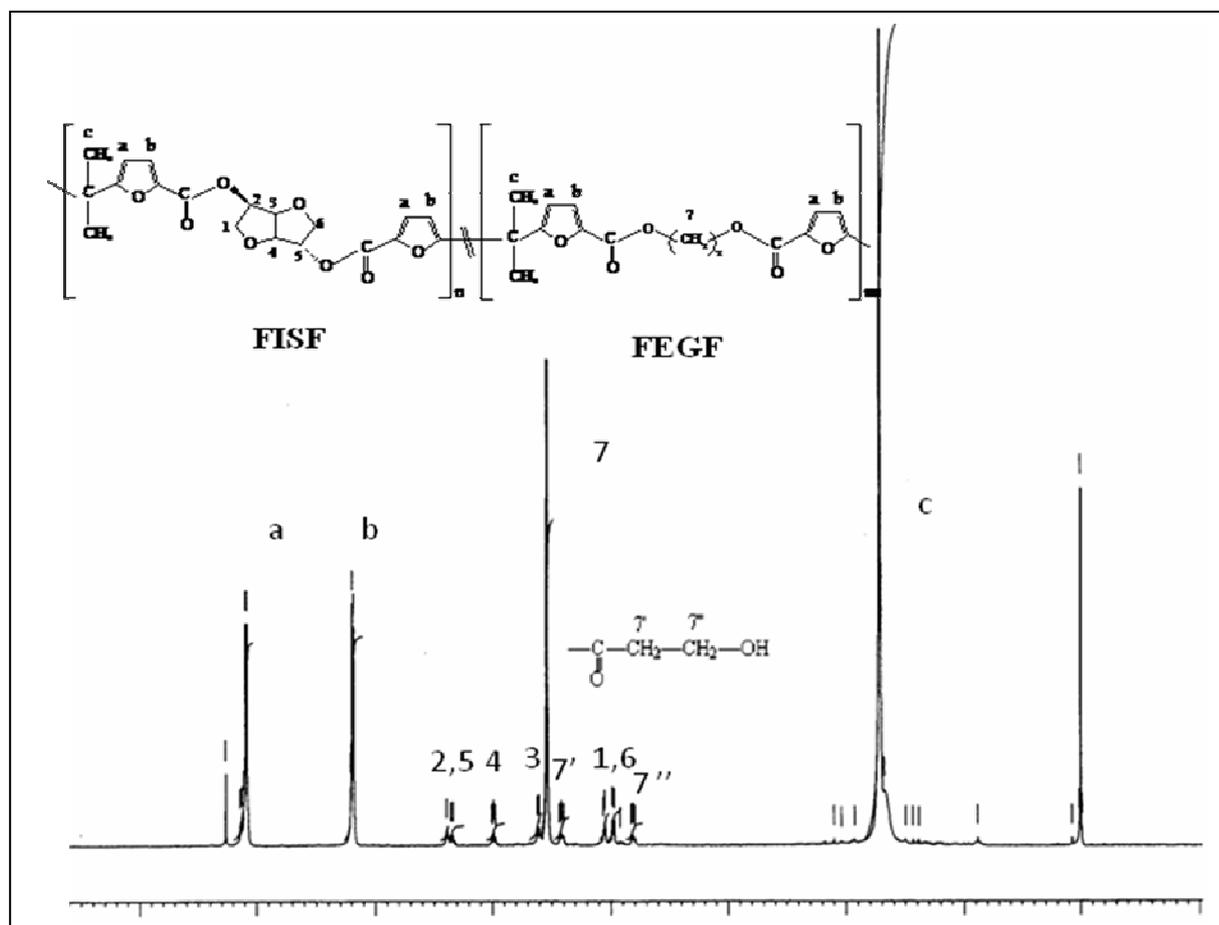


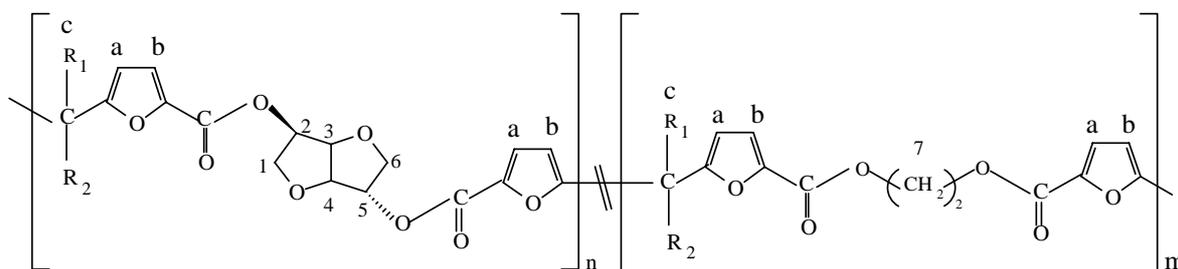
Figure 2 : Spectre RMN ^1H de **P₂**
 (300 MHz, CDCl_3 , Ref(TMS))

L'application de cette technique à d'autres combinaisons de monomères conduit aux copolyesters correspondants avec des viscosités intrinsèques comprises entre $0,26$ et $0,32 \text{ dl g}^{-1}$ (Tableau I). L'analyse spectroscopique de ces polymères conduit aux résultats regroupés dans le tableau II qui confirment bien l'obtention des structures attendues.

Tableau I : Généralisation du procédé de synthèse des copolyesters

Polymères	R ₁ /R ₂	Composition * DEF/IS/EG	$[\eta]$ dl/g
P₂	CH ₃ /CH ₃	1 / 0,5 / 2,5	0,35
P₃	CH ₃ /CH ₃	1 / 1 / 2	0,37
P₄	CH ₃ /C ₆ H ₅	1 / 0,5 / 2,5	0,32
P₅	CH ₃ /nC ₃ H ₇	1 / 0,5 / 2,5	0,29
P₆	nC ₃ H ₇ /nC ₃ H ₇	1 / 0,5 / 2,5	0,26

* Rapport molaire


Tableau II: Attribution des résonances observées dans les spectres RMN¹H des polymères P₂₋₆ (300 MHz, CDCl₃)

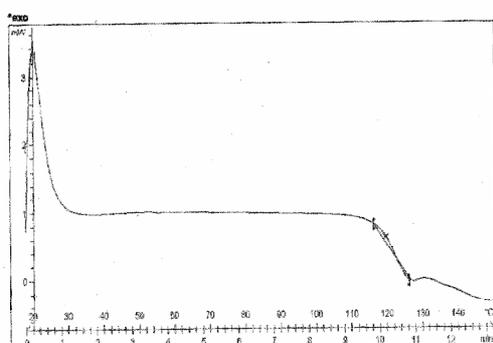
R ₁ / R ₂	Polymères	δppm (CDCl ₃ / TMS)							
		a	b	c	1, 6	2, 5	3	4	7
CH ₃ / CH ₃	P ₂ /P ₃	7,10	6,19	1,74	3,98	5,35	4,63	4,98	4,55
CH ₃ / C ₆ H ₅	P ₄	7,12	6,18	2,12 ; 7,19	3,97	5,35	4,59	4,97	4,53
CH ₃ / nC ₃ H ₇	P ₅	7,10	6,19	1,70 ; 1,27; 1,17	3,96	5,36	4,60	4,99	4,54
nC ₃ H ₇ / nC ₃ H ₇	P ₆	7,11	6,27	1,71 ; 1,25; 1,10	3,97	5,33	4,59	4,99	4,52

3.2. Comportement thermique

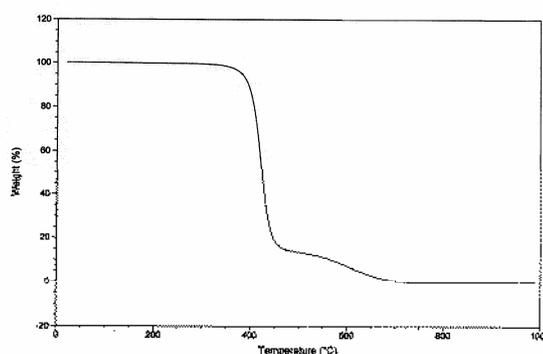
L'analyse, par DSC et par ATG, des polyesters P₁₋₆ montre ces polymères sont totalement amorphes avec une nette transition vitreuse dans la zone 64 à 120°C et des températures de décomposition comprises 300 et 400°C (Tableau III) en relation d'une part avec la structure du groupement associant les deux hétérocycles furaniques et d'autre part avec la composition du polymère en unités FISF et FEGF. La figure 3 montre deux thermogrammes typiques.

Tableau III: Température de transition vitreuse et de dégradation des polymères P₁₋₆

Polymères	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₆
T _g °C	120	88	91	95	64	74
T _d °C	398	375	386	389	341	326



a



b

Figure 3 : a - Thermogramme DSC de P₁
 b - Thermogramme ATG de P₄

Conclusion

L'utilisation de la biomasse végétale comme source de matière première organique en chimie macromoléculaire pourrait constituer une alternative intéressante aux produits d'origine pétrochimique. L'étude rapportée dans cet article illustre l'intérêt que présente cette voie de valorisation de la biomasse dès l'instant où la combinaison des diesters furaniques avec l'isosorbide, tous deux facilement accessibles, permet d'aboutir à des polyesters présentant des structures tout à fait régulières permettant d'envisager leur utilisation dans diverses applications au même titre que leurs homologues d'origine pétrochimique. Nos travaux se poursuivent pour tenter d'incorporer les unités **FISF** et **FEGF** dans la structure du PET dans l'objectif de mettre au point une nouvelle voie de valorisation du PET récupéré du secteur emballage.

Références

- [1] P. Stross et R. Hemmer, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **1991**, 49, 119.
- [2] H. R. Kricheldorf, *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, 4, 599.
- [3] J. G. Morrison, *U.S. Pat. 3.041.300*, **1962**.
- [4] J. Thiem et H. Lüders, *Polym. Bull.*, **1984**, 11, 365.
- [5] R. Storbeck, M. Rehahn et M. Ballauff, *Macromol. Chem.*, **1993**, 53, 194.
- [6] D. Braun et M. Bergmann, *Angew. Makromol. Chem.*, **1993**, 191, 199.
- [7] M. Okada, Y. Okada et K. Aoi, *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, **1995**, 33, 2813.
- [8] M. Beldi, R. Medimagh, S. Chatti, S. Marque, D. Prim, A. Loupy et F. Delolme, *Eur. Polym.*, **2007**, 43, 3415.
- [9] G. Schwarz et H. R. Kricheldorf, *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, **1996**, 34, 603.
- [10] H. R. Kricheldorf, S. J. Sun, A. Gerken et T. C. Chang, *Macromol.*, **1996**, 29, 8077.
- [11] S. Chatti, H. R. Kricheldorf et G. Schwarz, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2006**, 44, 3616.
- [12] S. Chatti, H. R. Kricheldorf et G. Schwarz, *Macromol.*, **2006**, 39, 9064.
- [13] S. Chatti, A. M. Hani, K. Borhorst et H. R. Kricheldorf, *High Perf. Polym. J.*, **2009**, 21, 105.
- [14] A. J. Douglas, F. C. Larry et U. Sophie, *U.S. Pat. 6.656.577*, **2003**.
- [15] J. A. Moore, J. E. Kelly, *Macromol.*, **1978**, 11, 568.
- [16] J. A. Moore, J. E. Kelly, *Polym.*, **1979**, 20, 627.
- [17] M. Mihajlov et N. Peeva, *Makromol.*, **1968**, 116, 107.
- [18] A. Gandini et N. M. Belgacem, *Prog. Polym. Sci.*, **1997**, 22, 1203.
- [19] M. Abid, R. El Gharbi et A. Gandini, *Polym.*, **2000**, 41, 3055.
- [20] A. Gandini, *Macromol.*, **2008**, 41, 9491.
- [21] A. krouf, S. Boufi, R. El Gharbi, N. M. Belgacem et A. Gandini, *Polym. Bull.*, **1996**, 37, 589.
- [22] A. krouf, M. Abid, S. Boufi, R. El Gharbi et A. Gandini, *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, 199, 2755.
- [23] S. Gharbi, J. P. Andryolety et A. Gandini, *Eur. Polym. J.*, **2000**, 36, 463.
- [24] S. Abid, R. El Gharbi et A. Gandini, *Polym.*, **2004**, 45, 5793.
- [25] A. Afli, S. Gharbi, R. El Gharbi, Yves Le Bigot et A. Gandini, *Eur. Polym. J.*, **2001**, 38, 667.
- [26] S. Abid, Gharbi, R. El Gharbi et A. Gandini, *Polym.*, **2004**, 45, 6469.
- [27] S. Abid, S. Mattoussi, R. El Gharbi et A. Gandini, *Polym. Bull.*, **2006**, 57, 43.
- [28] Okada, M. Tachikawa, K. Aoi. K., *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **1997**, 12, 2729.
- [29] M. Choura, M. N. Belgacem et A. Gandini, *Macromol. Dympl.*, **1997**, 263, 122.
- [30] F. Pilati, *Comprehensive Polymer Science: Eastmond GC, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt (eds), Pergamon Press, Oxford, 1988*, p. 275.
- [31] S. B. Maerov, *J. Polym. Sci.*, **1979**, 17, 4033.