

SYNTHESE ET ETUDE DE POLY (ESTERS INSATURES-SEQ-ETHERS)—I

PREPARATION DE POLY (ESTERS INSATURES-SEQ-ETHERS) PAR POLYCONDENSATION EN SOLUTION

A. FRADET et E. MARECHAL*

Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen, Boîte Postale no. 8, 76130 Mont-Saint-Aignan, France

(Reçu le 1 Juillet 1977)

Résumé—La préparation d'oligoesters saturés ou insaturés $\omega\omega'$ difonctionnels est décrite; ils sont caractérisé par RMN, dosage de groupes terminaux, tonométrie. Leur modification par passage de groupes terminaux acides à des groupes terminaux chlorures sans changement des insaturations est réalisée. Leur polycondensation en solution avec des polyéthers $\omega\omega'$ dihydroxy est décrite ainsi que l'optimisation des conditions de la réaction par utilisation de la méthode statistique dite du "plan d'expérience". Les propriétés de poly (esters insaturés-*seq*-éthers) obtenus ont été étudiées et l'examen des thermogrammes d'analyse thermique différentielle montrent que les séquences sont totalement compatibles.

Abstract—The preparation of $\omega\omega'$ bisfunctional oligoesters (unsaturated or not) is described. The oligoesters are characterised by NMR, end-group titration and tonometry. Their modification by transformation of acid to acid chloride end-group is reported. Their solution polycondensation with $\omega\omega'$ dihydroxy polyethers is described. A statistical method has been used to optimize the reaction conditions. The properties of the poly (unsaturated esters-*b*-ethers) are studied. Examination by thermal differential analysis shows that the two blocks are compatible.

INTRODUCTION

Nous avons dans des articles précédents [1-5] décrit la synthèse—par polycondensation d'oligomères réactifs—de polycondensats séquencés associant dans une même chaîne des séquences polyamides et polyesters [1], polyesters et polycarbonates [1], polyamides et polyéthers [2], polybutadiènes et polyesters [3], polyesters insaturés ou polybutadiènes et polysiloxanes [4].

Dans les parties I et II de cette série nous nous proposons d'étudier la synthèse de polymères renfermant dans une même chaîne des séquences polyesters insaturés—par exemple poly (éthylène adipate-*co*-maléate)—et des séquences polyéthers. En dehors de l'étude fondamentale de synthèse, et en particulier de la cinétique décrite dans la partie III de cette série, ce travail avait pour objet l'obtention de produits de base pour la synthèse de polyuréthanes greffés.

PARTIE EXPERIMENTALE

I—Méthodes analytiques

Les fonctions acides et alcools (meq. g^{-1}) ont été dosées par les méthodes classiques: Acidimétrie et phtalilation avec dosage en retour.

II—Synthèse des oligomères réactifs

Nous décrirons une seule préparation de chaque type, à titre d'exemple.

*Adresse actuelle: Laboratoire de Chimie Macromoléculaire Université Pierre et Marie Curie, 4, Pl. Jussieu, 75230 Paris-Cédex.

(1) *Poly (éthylène adipate) $\omega\omega'$ diacide (P.E.A. 1000).*

21,92 g d'acide adipique pur (1,5 mole), 77,59 g d'éthanediol fraîchement redistillé (1,25 mole) et 0,1% de ZnCl_2 pur anhydre sont mélangés sous azote dans un réacteur de 0,5 l. La température du mélange est élevée lentement sous balayage d'azote sec et désoxygéné, de 140 à 185° jusqu'à récupération de la majeure partie de l'eau formée (2 h). La réaction est poursuivie sous vide (13 puis 0,1 torr) jusqu'à ce que I_{COOH} soit constant (0,5 à 1,5 h). I_{COOH} est alors très voisin de la valeur théorique 111,5 pour le composé (A-ED); A cherche dans lequel ED désigne le motif éthanediol et A le motif adipate.

(2) *Autres oligomères polyesters $\omega\omega'$ diacides.* Ils ont été préparés dans des conditions analogues à celles décrites dans le paragraphe précédent. Les paramètres caractéristiques des diverses synthèses sont rassemblés dans le Tableau 1. Les conditions de pression sont toujours celles décrites dans le paragraphe 1. La durée totale est celle au bout de laquelle I_{COOH} ou I_{OH} est constant.

(3) *Poly (éthylène adipate) $\omega\omega'$ dihydroxy (P.E.A.-OH).* 146,14 g d'acide adipique pur (1 mole), 248,28 g d'éthanediol fraîchement redistillé (4 moles) et ZnCl_2 (0,1%) sont mis en réaction dans les conditions décrites au paragraphe 1, entre 120 et 185°, durant 3,5 h.

L'indice d'acide devient inférieur à 1, la quantité d'eau théorique est récupérée. L'éthanediol-1,2 libre en excès est distillé lentement jusqu'à récupération totale, éventuellement sous vide. A l'adipate de bis β -hydroxy éthyle ainsi formé, refroidi à 120°, on ajoute p.p.m. de Ti(OBu)_4 et on porte sous vide (0,1 torr) à 140°. L'avancement de la transestérification peut être suivi par la mesure du volume d'éthanediol distillé mais il est aussi précis d'arrêter la réaction à intervalles de temps réguliers, en abaissant la température, puis de mesurer M_n par tonométrie. I_{COOH} final < 1. Produit blanc cassant, $F \approx 37^\circ$ pour $M_n = 975$.

Les conditions de préparation du poly (éthylène adipate-*co*-maléate) $\omega\omega'$ dihydroxy (P.E.A.M.-OH) sont reportées dans le Tableau 1.

Tableau 1.

| Oligomère réactif | Diacide (mole) | Dialcool (mole) | Temperature (°C) | Temps de réaction totale (hr) | Observations |
|--|--|-----------------------|------------------|-------------------------------|--|
| Poly (éthylène adipate) $\omega\omega'$ diacide PEA 1000 | Adipique (1,5) | Ethanediol (1,25) | 140-185 | 3 à 4 | Solide blanc cassant Fusion à 37° |
| Poly (éthylène adipate-co-fumarate) $\omega\omega'$ diacide: PEAF 1000 (rapport adipate/fumarate = 1) | Adipique (0,6) Fumarique (0,6) | Ethanediol (1) | 140-185 | 3 à 4 | Liquide blanc, visqueux et opaque. |
| Poly (éthylène adipate-co-maléate) $\omega\omega'$ diacide: PEAM 1000 (rapport adipate/maléate = 5) | Adipique (5) Anhydride maleique (1) | Ethanediol (5) | 140-185 | 3 à 4 | Liquide blanc, visqueux et opaque. |
| Poly (hexaméthylène adipate) $\omega\omega'$ diacide: PHA 1000 | Adipique (2,5) | Hexanediol (2) | 140-185 | 3 à 4 | Solide blanc cassant Fusion à 38° |
| Poly (hexaméthylène adipate-co-maléate) $\omega\omega'$ diacide: PHAM 1000 (rapport adipate/maléate = 3/2) | Adipique (3) Anhydride maleique (2) | Hexanediol (4) | 140-185 | 3 à 4 | Produit pâteux blanc |
| Poly (néopentyl adipate-co-maléate) $\omega\omega'$ diacide: PNAM 1000 (rapport adipate/maléate = 4) | Adipique (4) Anhydride maleique (1) | Néopentyle glycol (4) | 140-185 | 4 | Liquide visqueux translucide. |
| Poly (éthylène maléate-co-0-phthalate) $\omega\omega'$ diacide: PEMP 600 (rapport maléate/phthalate = 1) | Anhydride phthalique (2) Anhydride maleique (2) | Ethanediol (3) | 160-190 | 4 | Solide blanc (fusion vers 90°) peu soluble dans les solvants usuels. |
| Poly (hexaméthylène-0-phthalate) $\omega\omega'$ diacide: PHP 1000 | Anhydride phthalique (2) | Hexanediol (1,5) | 140-165 | 4 | Produit blanchâtre très visqueux. |
| Poly (éthylène adipate) $\omega\omega'$ dihydroxy: PEA-OH 1000 | Adipique (1) | Ethanediol (4) | 120-150 | 3 | Solide blanc. Fusion à 37°. |
| Poly (éthylène adipate-co-maléate) $\omega\omega'$ dihydroxy: PEAM-OH 1000 et PEAM-OH 1500 | Adipique (3) Anhydride maleique (0,6) | Ethanediol (7,25) | 120-150 | 3 à 5 | Solides pâteux blancs. |

(4) *Transformation des oligoesters $\omega\omega'$ diacides en oligoesters $\omega\omega'$ dichlorures.* $(112/I_{COOH}) \times 100$ g de (P.E.A.M.) sont dissous dans 600 cm^3 de benzène redistillé et séché sur tamis moléculaire 4 Å. Le milieu est porté à 50°. On ajoute alors lentement $18,5 \text{ cm}^3$ de SOCl_2 (excès de 25%). Après un reflux de 4 hr le SOCl_2 en excès est éliminé par distillation de 400 cm^3 du mélange. Le mélange restant est alors dilué par du benzène sec; c'est cette solution qui est utilisée par la suite.

(5) *Poly (ester-seq-éther) obtenus par réaction en solution.* L'exemple reporté est celui du poly (éthylène adipate-co-maléate)-seq-oxyéthylène. Les autres polyesters sont préparés de la même manière.

Une solution sèche de 115 g de polyoxyéthylène de $M_n = 1150$ dans 300 cm^3 de benzène, contenant 2 gouttes de triéthylamine et chauffée au reflux, on ajoute lentement en 20 mn 350 cm^3 d'une solution de 50 g de P.E.A.M. 1000 $\omega\omega'$ dichlorure préparée selon la méthode ci-dessus; le reflux est maintenu encore 20 mn. On ajoute alors 5 cm^3 d'eau, l'eau est éliminée par distillation de l'azeotrope eau-benzène et par séchage sur sulfate de

magnésium. Le produit séquencé est récupéré par évaporation du solvant par courant d'air froid, puis par séchage sous vide. Les autres poly (ester-seq-éther) préparés en solution l'ont été selon la même méthode.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Nous examinerons successivement les caractéristiques des oligomères utilisés et la préparation par polycondensation en solution de poly (esters insaturés-seq-éthers).

(1) *Etude des oligomères réactifs utilisés pour les polycondensations*

Les caractéristiques d'oligomères polyesters $\omega\omega'$ diacides obtenus sont reportées dans le Tableau 2. M_n théorique est la masse molaire qu'il était prévu d'obtenir compte tenu des rapports

Tableau 2.

| Polyesters $\omega\omega'$ diacides | I_{OH} obtenu | I_{COOH} obtenu | I_{COOH} théorique | \bar{M}_n par dosage des extrémités | \bar{M}_n par tonométrie (acétone à 42°) | \bar{M}_n théorique |
|-------------------------------------|-----------------|-------------------|----------------------|---------------------------------------|--|-----------------------|
| PEA 1000 | <4 | 106,5 | 111,5 | 1050 | 940 | 1010 |
| PEAF 1000 A/F = 1 | <4 | 117,0 | 122,5 | 960 | 900 | 920 |
| PEAM 1000 A/M = 5 | <4 | 107,0 | 114,5 | 1050 | 980 | 980 |
| PHA 1000 | <4 | 114,5 | 106,0 | 980 | 900 | 1060 |
| PHAM 1000 A/M = 1,5 | <4 | 110,5 | 112,0 | 1010 | 1010 | 1000 |
| PNAM 1000 A/M = 4 | <4 | 111,0 | 115,0 | 1010 | 1000 | 975 |
| PEMP 600 M/P = 1 | <4 | 162,0 | 175,5 | 690 | — | 640 |
| PHP 1000 | <4 | 108,0 | 123,5 | 1040 | 860 | 910 |

stoechiométriques initiaux des monomères. Les divers symboles par lesquels sont désignés les oligomères ont été explicités dans le Tableau 1.

On constate qu'il y a une bonne concordance entre les masses molaires déterminées expérimentalement et celles attendues d'après les conditions de synthèse.

L'analyse des spectres RMN a permis d'obtenir les renseignements suivants: M_n , nature et concentration des groupes terminaux et dans certains cas le nombre d'insaturations et le pourcentage d'isomérisation maléique \rightarrow fumarique. Pour cette dernière caractéristique nous avons trouvé dans le cas de PEAM (rapport adipate/maléate = 5) une isomérisation à 75% des fonctions maléates en fonctions fumarates et dans le cas du PEMP une isomérisation totale.

Des polyesters à extrémités hydroxy ont été préparés en deux étapes: synthèse par réaction entre le diacide et l'éthanediol du carboxylate de bis β hydroxyéthyle (catalyseur $ZnCl_2$) puis transestérification entre les molécules de ce composé [catalyseur $Ti(OBu)_4$] ce qui aboutit au polyester cherché et à une élimination de dihydroxyéthane. Les oligomères dihydroxy ainsi obtenus sont décrits dans le Tableau 3. Les symboles par lesquels sont désignés les oligomères ont été explicités dans la partie expérimentale (Tableau 1).

(II) Préparation de poly (esters insaturés-*seq*-éthers) par polycondensation en solution des oligomères réactifs correspondants

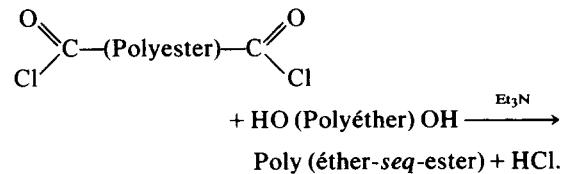
Les méthodes générales utilisées pour le séquençage (ester-ester) peuvent être étendues au séquençage éther-ester. Malheureusement la littérature, surtout constituée de brevets en ce domaine, décrit des réactions et des produits trop souvent mal définis ou qui ne correspondent pas à la définition réelle des "copolymérisants séquencés". Il s'agit par exemple de la synthèse *in situ* d'une ou plusieurs séquences ou du couplage des séquences par un composé difonctionnel simple (c'est-à-dire non polymérique). De nombreuses références relatives à ce sujet sont données par Allport et Janes [7]. Notons cependant les travaux de Riches et Haward [8] qui ont obtenu des copolyconsensats séquencés à structure bien définie par l'action de polyoxyalcènes bis

chloroformiates sur des polytéraphthalates de bis (hydroxy-4-phényl)-2,2 propane et de diméthylol cyclohexane, $\omega\omega'$ dihydroxy.

Nous avons étudié précédemment un type de réaction analogue [3].

Des études préliminaires ont montré que les conditions de polycondensation pouvaient dépendre considérablement du système étudié (même pour des extrémités réactives de même type) et que des réactions secondaires (formation de complexes) pouvaient amener des colorations du milieu. Nous avons en conséquence entrepris une étude d'optimisation par utilisation de la méthode statistique dite du "plan d'expérience" déjà utilisée dans nos travaux précédents [3,9] et pour l'étude de laquelle nous renvoyons aux ouvrages généraux [10].

La réaction étudiée correspond au schéma suivant:



Comme nous avons choisi de préparer des polycondensats à extrémités hydroxy nous opérons avec un rapport de deux moles d'alcools pour une d'acide. Cependant les produits obtenus lors d'essais préliminaires possédaient une coloration allant du jaune vif à l'orange et qui ne pouvait être éliminée ensuite. Un tel phénomène a déjà été cité pour des chlorures d'acides libres en présence de triéthylamine [1] et pour des bis chloroformiates en présence de triéthylamine [8]. Par ailleurs nous avons observé que même en l'absence de terminaisons chlorure d'acide la présence de pyridine ou de triéthylamine induisait, au reflux du benzene, un jaunissement aux produits possédant des insaturations. Il apparaît donc qu'il ne doit pas y avoir de surconcentrations locales en triéthylamine. Nous avons en conséquence adopté le mode opératoire suivant: (i) Dispersion de la triéthylamine dans la solution de polyoxyéthylène $\omega\omega'$ dihydroxy. (ii) Addition du polyester $\omega\omega'$ dichlorure à la solution précédente.

Tableau 3.

| Polyesters $\omega\omega'$ dihydroxy | I_{OH} | I_{COOH} | M_n extrémités | M_n tonométrie benzène 60° |
|--|----------|------------|---------------------|------------------------------------|
| PEA-OH 1000 | 115 | 0,05 | 975 | 950 |
| PEAM-OH 1000 5A/1M | 102 | 0,4 | 1100 | 1050 |
| PEAM-OH 1500 5A/1M | 79 | 0,9 | 1400 | 1500 |

Les polyesters $\omega\omega'$ dichlorures ont été obtenus par réaction des oligomères $\omega\omega'$ diacides avec $SOCl_2$ selon la technique de Leriche [3] ou par réaction directe entre le dichlorure d'un diacide et un diol selon P. J. Flory [6]. Dans le premier cas la transformation a été quantitative; dans le second nous avons pu obtenir les oligomères suivants: Poly (tétraméthylène téraphthalate) $\omega\omega'$ dichlorure (PTT-Cl). $M_n = 2200$ Poly (néopentyl téraphthalate) (PNT-Cl) $M_n \approx 2460$.

L'utilisation de solvants polaires (acétonitrile, butanone-2) ayant conduit à des produits noirâtres nous avons choisi de travailler dans le benzène.

Pour faire l'étude par plan d'expérience nous nous sommes adressés à un polyadipate d'éthanediol $\omega\omega'$ dichlorure ($M_n = 1050$) et à un polyoxyéthylène $\omega\omega'$ dihydroxy ($M_n = 360$).

En ce qui concerne la méthode du plan d'expérience nous en rappellerons seulement les définitions fondamentales:

Facteur—tout paramètre que l'on contrôle (variable indépendante).

Réponse—c'est le résultat d'une mesure (variable dépendante).

Une fois fait l'inventaire des différents facteurs, on peut les étudier en les supposant, soit indépendants (sans interaction les uns sur les autres) soit dépendants; dans ce dernier cas, qui est le plus probable, il pourra y avoir un nombre considérable d'expériences à réaliser: par exemple pour traiter un problème dépendant de facteurs pris chacun à 4 niveaux différents (c'est-à-dire pouvant prendre chacun 4 valeurs différentes), il faudra réaliser $4^4 = 256$ expériences. D'où la nécessité d'utiliser une méthode (dite plan d'expérience) permettant de conclure quels sont les facteurs dominants et quelles interactions existent entre eux. Dans le Tableau 4, nous avons reporté les différents facteurs étudiés et donné leurs niveaux.

Tableau 4.

| Facteurs | niveau \oplus | niveau \ominus |
|--|---------------------------|------------------|
| A Température | 80° | 20° |
| B Durée de la réaction | 1 hr 30 | 30 min |
| C Durée d'introduction du chlorure d'acide | 20 min | 5 min |
| D Quantité de triéthylamine | quantité stoichiométrique | traces |

Le plan d'expérience est un plan à 4 facteurs et 2 niveaux. En négligeant l'interaction du deuxième ordre ABC et en posant ABC = D, la dimension de ce plan est de $2^3 = 8$ expériences.

Les réponses sont les suivantes—R₁—masse molaire déterminée par tonométrie. R₂—indice d'acide I_{COOH}. R₃—coloration du produit.

Nous n'avons pas cherché pour cette dernière réponse de mesure quantitative; lorsque le produit est coloré, nous posons R₃ = 1. Lorsque le produit n'est pas coloré, nous notons R₃ = 0.

L'analyse des divers effets par le traitement mathématique classique des plans d'expérience a montré que les réponses R₁, R₂, R₃ prenaient leurs valeurs optimales quand les facteurs avaient les niveaux suivants: A \oplus B \ominus C \oplus D \ominus , c'est-à-dire température élevée, temps de réaction total faible, introduction du chlorure d'acide lente et présence de traces de triéthylamine. La triéthylamine ne joue pas le rôle d'accepteur de chlorure d'hydrogène mais de catalyseur; une réaction menée en absence de triéthylamine a donné un produit de $M_n = 2750$ au lieu de 4050. Le fait qu'il n'y ait pas de capteur de chlorure d'hydrogène n'est pas un handicap car par suite de la température relativement élevée ce gaz s'élimine rapidement.

Les valeurs des masses molaires des divers polycondensats séquencés synthétisés sont données par le Tableau 5.

Les caractéristiques de solubilité dans l'eau des poly (oxyéthylène-seq-ester) sont celles des polyoxyéthylènes: solubles à froid, ils présentent une inversion de solubilité à 99°. Le polyester n'est pas soluble dans l'eau ni dans une solution de polyoxyéthylène. Les caractéristiques spectrales sont celles des deux séquences, par contre le thermogramme d'analyse thermique différentielle présente une transition à -64° qui n'est pas présente dans les thermogrammes de chacun des oligomères ou de leur mélange. Ceci confirme d'une part qu'il y a bien eu séquençage et prouve par ailleurs [1,12 and 13] que les deux séquences sont totalement compatibles.

Le dosage par RMN des insaturations montre qu'elles sont présentes en quantités à peine inférieures à celles prévues.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. M. Huet et E. Maréchal, *Eur. Polym. J.* **10**, 757 (1974) et **10**, 771 (1974).

Tableau 5.

| Polycondensat séquencé | | | M_n (théorique) | M_n (tonométrie) | M_n (dosage extrémités) | I_{OH} | I_{COOH} |
|------------------------|---------------------|-------------------|----------------------|-----------------------|------------------------------|----------|------------|
| séquence A (*) | séquence B (*) | structure | | | | | |
| PEAM $M_n = 1050$ | POE $M_n = 1150$ | (AB) _n | — | 7100 | — | — | 1,8 |
| PEAM $M_n = 1050$ | POE $M_n = 1150$ | BAB | 3350 | 3600 | 3800 | 26,2 | 3,1 |
| PEA $M_n = 1050$ | POE $M_n = 1150$ | BAB | 3350 | 3400 | 3500 | 30,5 | 1,5 |
| PEAM $M_n = 1050$ | POE $M_n = 360$ | BAB | 1770 | 2000 | 1950 | 55 | 2,5 |
| PEA $M_n = 1050$ | POP $M_n = 2150$ | BAB | 5350 | 4500 | 4650 | 21 | 3,2 |

(*) PEAM et PEA sont respectivement les poly (éthylène adipate-co-maléate) et poly (éthylène adipate) de $M_n = 1050$, POE le polyoxyéthylène ($M_n = 1150$ ou 360) et POP le polyoxypropylène ($M_n = 2150$).

2. G. Deleens, P. Foy and E. Maréchal, *Eur. Polym. J.* **13**, 363 (1977).
3. Ch. Leriche, Ch. Michaud et E. Maréchal, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (Chimie moléculaire) sous presse.
4. P. J. Madec et E. Maréchal, *J. Polym. Sci.* Sous presse.
5. E. Maréchal, *Chimie Information*. Sous presse.
6. P. J. Flory, Goodyear Tire and Rubber Co. U.S. Pat. **2, 691,006** Oct. 5 (1954).
7. D. C. Allport et W. H. Janes, *Block Copolymers*. Applied Science, London (1973).
8. K. Riches et R. N. Haward, *Polymer* **9**, 103 (1968).
9. M. Champenois et E. Maréchal, *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2220 et 2233 (1975).
10. O. L. Davies, *Design and Analysis of Industrial Experiments*. Oliver & Boyd, Edinburgh (1956).
11. *Advances in chemistry series: Addition and condensation polymerization processes*. *J. Am. chem. Soc.* p. 713 (1969).
12. R. P. Kambour, *J. Am. chem. Soc., Div. Polym. Chem., Polymer preprints* **10**, 885 (1969).
13. R. P. Kambour, *J. Polym. Sci. B7*, 573 (1969).