

POLYTHIOAMIDES ALIPHATIQUES—IV

ETUDE DES PROPRIETES THERMIQUES EN CORRELATION AVEC LA STRUCTURE DU MOTIF

J. C. GRESSIER et G. LEVESQUE

Laboratoire de Physiocochimie et Photochimie Organiques, Faculté des Sciences.
Université du Maine, 72017 Le Mans, France

(Reçu le 28 février 1980)

Résumé—Nous avons étudié dans un précédent mémoire quelques propriétés physicochimiques des polythioamides aliphatiques et la contribution du groupement thioamide à certaines d'entre elles. La présente publication s'intéresse au comportement thermique de ces polycondensats et détermine la participation du groupe fonctionnel aux fonctions molaires de fusion et de transition vitreuse. Ces résultats ont permis d'établir une comparaison entre polyamides, polythioamides et polyesters. Le cas de quelques polythioamides particuliers et de polythioamides contenant des liaisons éther a également été abordé. La dégradation thermique des polythioamides a été étudiée par thermogravimétrie.

L'influence de la température sur les polythioamides fait l'objet de deux études: l'une s'intéresse aux différentes transitions intervenant au sein du polymère lors des traitements thermiques; elle a été menée par analyse thermique différentielle. L'autre porte sur la dégradation thermique de quelques polythioamides et a été effectuée par thermogravimétrie.

L'expression polythioamide (x,y) , [PTA (x,y)], désignera les polythioamides aliphatiques linéaires de type: $\{ \text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{NHCS}-(\text{CH}_2)_{y-2}-\text{CS} \}$.

ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE (ATD)

Les polymères que nous avons analysés n'ont subi aucun traitement thermique préalable et ont été obtenus par précipitation à partir de la solution où ils se sont formés à température ambiante [2]. Les courbes d'ATD font souvent apparaître plusieurs types de pics correspondant à des transformations endo. et exothermiques.

Cristallisation

Les pics exothermiques survenant souvent juste avant la fusion (pic endothermique) correspondent à la cristallisation de la partie amorphe du polymère lorsqu'il est chauffé au dessus de sa température de transition vitreuse [3]. Généralement, ces pics sont absents ou peu intenses pour les polythioamides n'ayant subi aucun traitement thermique préalable ce qui indique un degré de cristallinité élevé. Ils apparaissent avec des polymères ayant subi une trempe ce qui a pour effet d'augmenter leur fraction amorphe. Les structures ainsi obtenues ont un degré de réorganisation limité ce qui a pour effet d'abaisser le point de fusion. Plusieurs cristallisations sont parfois visibles correspondant à la réorganisation de tronçons plus ou moins désorganisés [3].

Fusion

L'échantillon de polymère non traité peut présenter plusieurs formes de cristaux plus ou moins par-

faits [3] qui donnent plusieurs pics de fusion. La vitesse de chauffe ne modifie pas dans ce cas l'allure du thermogramme. Il peut aussi s'agir de cristallites métastables constituées de chaînes irrégulièrement repliées sur elles-mêmes qui fondent à température plus basse que des cristallites mieux formées [4]. Quelle que soit l'hypothèse retenue, le recuit favorise la réorganisation des cristallites [5] et fait disparaître les pics de fusion situés aux températures les plus basses (Fig. 1). Dans la plupart des cas, les courbes d'ATD des polythioamides ne font apparaître qu'un seul pic de fusion.

Origine de la fusion

La fusion des polymères n'est pas liée uniquement à l'énergie de cohésion de groupes constitutifs du motif puisque des forces de liaison intermoléculaires existent encore à l'état fondu. Les spectres i.r. de polyamides fondus ont montré que l'essentiel des liaisons hydrogène était conservé [6]. La température de fusion d'un polymère dépend à la fois de la flexibilité de la molécule [7] (c'est à dire de la constitution et de la conformation des chaînes macromoléculaires), et de l'énergie de cohésion des groupes constitutifs du motif [6].

Dans le cas des polythioamides (x,y) l'importance relative des deux phénomènes est mise en évidence par l'étude des températures de fusion en fonction du nombre de méthylènes par groupement fonctionnel dans le motif polymérique. La Fig. 2 donne la représentation de ces courbes pour les polyamides, polyesters [8], polythioamides ainsi que le polyéthylène pris en référence.

Pour les polyesters, la flexibilité de la molécule est le facteur qui détermine la température de fusion. Les interactions entre groupements fonctionnels sont faibles et l'effet de rotation du groupement ester est le facteur principal. Lorsque la chaîne carbonée s'allonge, le comportement des polymères tend vers celui du polyéthylène. Pour les polyamides, au contraire, l'importance des liaisons hydrogène échangées entre groupes fonctionnels apparaît nettement. Son effet

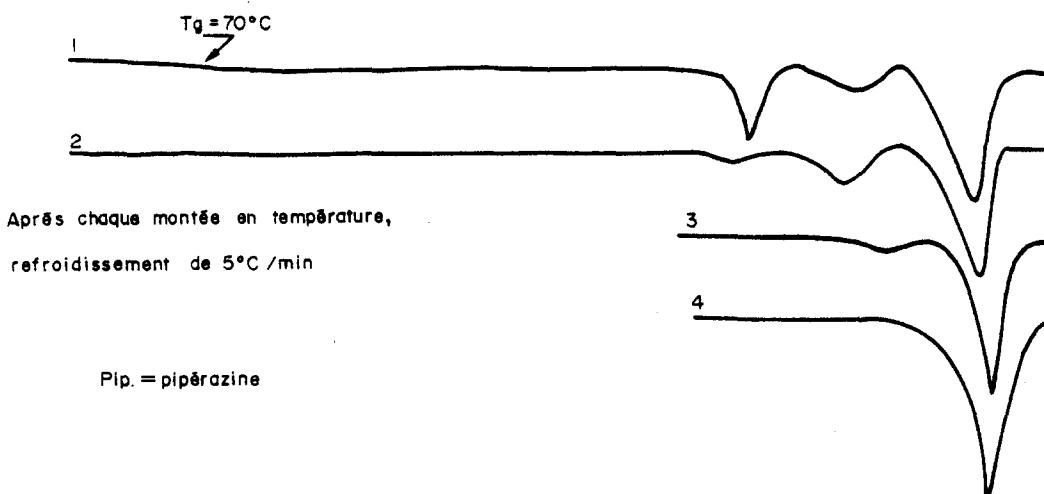
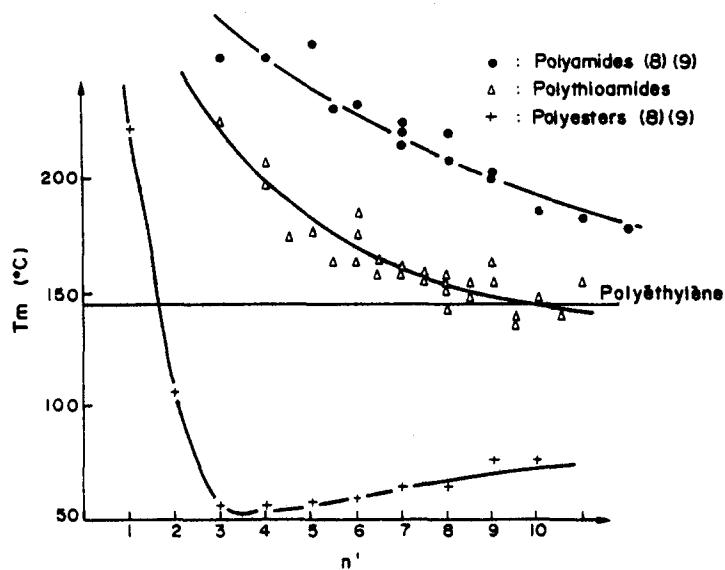
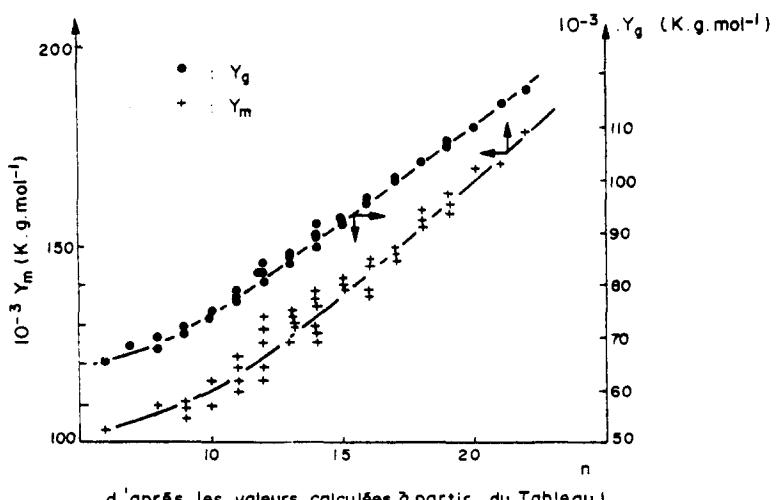


Fig. 1. Effet des recuits successifs sur la fusion du polythioamide (pip. 7).

Fig. 2. Influence du nombre de groupements méthylènes par groupe fonctionnel sur le point de fusion des polycondensats; courbes $T_m = f(n')$.Fig. 3. Fonctions de fusion et de transition vitreuse des polythioamides aliphatiques; courbes $Y = f(n)$ $n = nb$, groupements méthylènes par motif.

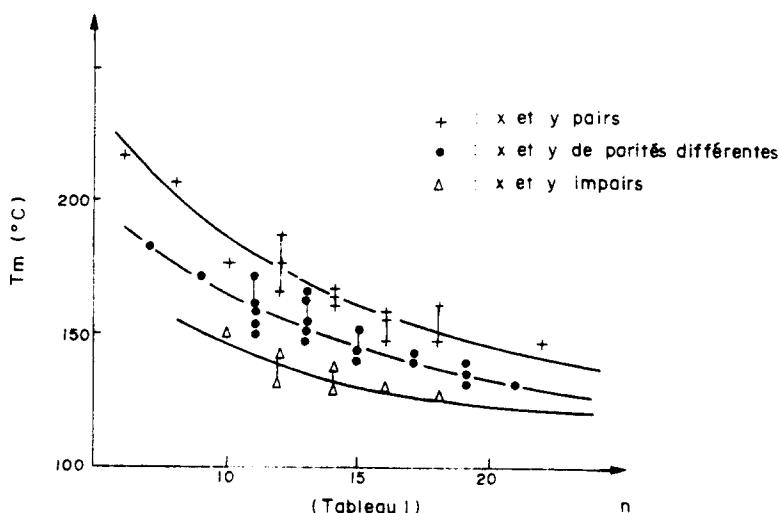


Fig. 4. Température de fusion des polythioamides aliphatiques: courbes $T_m = f(n)$, $n = x + y - 2$.

diminue avec la dilution des fonctions amides. Les polythioamides ont un comportement assez proche de celui des polyamides mais moins marqué. Les liaisons hydrogène sont ici beaucoup moins intenses et l'énergie de cohésion est principalement assurée par des interactions dipôle-dipôle [1]. Enfin, il est possible que le soufre, plus volumineux que l'oxygène exerce un effet modérateur sur la flexibilité des chaînes. La fusion des polythioamides apparaît assez proche de celle du polyéthylène pour un rapport $n_{(\text{CH}_2)}/n_{(\text{CSNH})} > 6$.

Relation entre fusion et constitution

Une relation empirique [9] permet de lier la température de fusion du polymère à sa constitution: chaque groupe constituant le motif apporte une contribution spécifique à la fonction de fusion molaire du polymère (Y_m) définie par la relation:

$$Y_m = M \cdot T_m = \Sigma Y_m,$$

(T_m = température absolue de fusion
 M = masse molaire du motif)

où Y_m représente la contribution de chaque groupement du motif. Pour de nombreux polymères la courbe $Y_m = f(n_{(\text{CH}_2)})$ présente une déviation lorsque le nombre de groupements méthylènes par groupe fonctionnel devient inférieur à une certaine valeur (Fig. 3). Cet écart est dû aux interactions entre groupements fonctionnels et nécessite l'introduction d'un terme correctif représentatif de l'influence du groupement polaire dans la chaîne hydrocarbonée. D'autre part, il est apparu que des séquences de méthylènes de nombre impair abaissaient le point de fusion d'une façon comparable à ce que l'on constate dans les séries de polyamides aliphatiques.

On peut ainsi représenter la variation de la température de fusion des polythioamides aliphatiques comportant zéro, une ou deux séquences de méthylènes impaires. Ces trois courbes tendent vers une même asymptote qui est la température de fusion du polyéthylène (Fig. 4). Il est donc nécessaire d'étudier ces trois séries séparément et de faire intervenir un terme correctif relatif aux séquences impaires dans

l'expression de la fonction de fusion du groupement thioamide.

Le Tableau 1 donne la température de fusion cristalline d'une série de polythioamides (x,y) groupés selon qu'ils possèdent zéro, une ou deux séquences de méthylènes impaires dans le motif structural.

L'allure de la variation de la température de fusion des polythioamides en fonction du nombre de groupements méthylènes par groupement fonctionnel (Fig. 2) permet de supposer un comportement thermique comparable entre polyamides et polythioamides.

Nous avons donc supposé que le terme correctif d'interaction des groupements fonctionnels était de la même forme [9].

Pour les polythioamides la fonction Y_m s'écrit dans cette hypothèse:

$$Y_{m_{\text{PTA}}} = n Y_{m_{(\text{CH}_2)}} + 2 Y_{m_{(\text{CSNH})}}$$

où

$$Y_{m_{(\text{CSNH})}} = Y_{m_{0(\text{CSNH})}} + \frac{A}{\sqrt{I}} + Y_{m_{\text{imp}}}.$$

A/\sqrt{I} est le terme correctif d'interaction de groupement fonctionnel; I est défini comme un facteur d'interaction des groupes polaires; il est égal au rapport du nombre d'atomes du groupe polaire dans la chaîne principale sur la somme de ces atomes et du nombre de méthylènes adjacents à ce groupe. Dans le cas des polythioamides aliphatiques symétriques PTA (x,y) de la série étudiée, il peut s'exprimer par la fonctionnalité du motif:

$$I = \frac{2}{n + 2}.$$

$Y_{m_{\text{imp}}}$ est le terme correctif par séquence de méthylène impaire adjacente au groupe polaire. La contribution du groupement (CH_2) en l'absence de toute interaction est donnée par sa valeur calculée pour le polyéthylène $Y_{m_{(\text{CH}_2)}} = 5700$ [9].

En représentant pour chaque série de polythioamide (x,y) la variation de $Y_m - n Y_{m_{(\text{CH}_2)}} = f(I^{-1/2})$ on obtient trois droites sensiblement parallèles dont

Tableau 1. Températures de fusion et de transition vitreuse des polythioamides aliphatiques
 $\text{--NH--}(\text{CH}_2)_x\text{--NHCS--}(\text{CH}_2)_{y-2}\text{--CS--}$

Série	PTA	T_m (°K)	T_g (°K)	Série	PTA	T_m (°K)	T_g (°K)
x et y pairs	(2.6.)	500	321	x et y de parités différentes	(2.7.)	456	318
	(2.8.)	478,5	319		(2.9.)	446	—
	(4.6.)	472	—		(3.8.)	391	301
	(4.8.)	448	300		(4.7.)	446	—
	(6.6.)	448	300		(5.6.)	444	305
	(2.12.)	458	—		(2.11.)	425	—
	(6.8.)	435	288		(4.9.)	423	296
	(8.6.)	447	290		(5.8.)	418	298
	(4.12.)	438	288		(6.7.)	435	295
	(8.8.)	434	287		(7.6.)	445	—
	(10.6.)	433	290		(3.12.)	401	292
	(6.12.)	428	283		(4.11.)	424	—
	(10.8.)	429	—		(6.9.)	430	293
	(12.6.)	421	278		(7.8.)	419	—
	(8.12.)	428	278		(8.7.)	438	288
	(12.8.)	429	—		(9.6.)	437	298
	(10.12.)	421	275		(5.12.)	408	—
	(12.12.)	413	273		(6.11.)	418	282
x et y impairs	(3.7.)	390	301		(8.9.)	426	—
	(3.9.)	391	—		(9.8.)	403	284
	(5.7.)	423	301		(10.7.)	432	286
	(3.11.)	388	—		(7.12.)	404	279
	(5.9.)	408	290		(8.11.)	416	—
	(7.7.)	414	294		(10.9.)	413	280
	(5.11.)	401	285		(12.7.)	428	—
	(7.9.)	403	—		(9.12.)	410	—
	(9.7.)	409	288		(12.9.)	405	278
	(7.11.)	400	—		(10.11.)	412	276
	(9.11.)	400	278		(12.11.)	403	274
Résultats							

Calculs effectués sur les droites $Y_m - nY_{(\text{CH}_2)} = f(1/\sqrt{I})$ (Fig. 5) x et y pairs: ord. à l'origine = $2Y_{m_{(\text{CSNH})}} = 84.450$ pente = -9550 ; corrélation = 0.81

x et y impairs: ord. à l'origine = $2(2Y_{m_{(\text{CSNH})}} - 2Y_{(\text{imp.})}) = 74.450$ pente = -9420 ; corrélation = 0.82

x et y de parités différentes: ord. à l'origine = $2(Y_{m_{(\text{CSNH})}} - Y_{(\text{imp.})}) = 79.250$ pente = -9406 ; corrélation = 0.82

$$Y_{m_{(\text{CSNH})}} = 42.220 - 4730 \cdot I^{-0.5} - 2500$$

Calculs effectués sur la droite $Y_g - nY_{(\text{CH}_2)} = f(1/I)$ (Fig. 7)

Tous polythioamides confondus: ord. à l'origine = $2Y_{g_{(\text{CSNH})}} = 44.607$ pente = 993; corrélation = 0.84

$$Y_{g_{(\text{CSNH})}} = 22.300 + 500 \cdot I^{-1}$$

les pentes donnent la valeur de A et les ordonnées à l'origine les valeurs respectivement de Y_{m_0} , $Y_{m_0} + Y_{(\text{imp.})}$, $Y_{m_0} + 2Y_{(\text{imp.})}$ (Fig. 5). Ces valeurs sont calculées par une régression linéaire par les moindres carrés. Nous avons exclu de ces calculs les résultats relatifs aux polythioamides (3.y.) dont les points de fusion sont anormalement bas. Les écarts entre les ordonnées à l'origine des trois droites prises deux à deux permettent donc de calculer le terme de non-parité.

On obtient ainsi l'expression de $Y_{m_{(\text{CSNH})}}$:

$$Y_{m_{(\text{CSNH})}} = 42.220 - \frac{4730}{\sqrt{I}} - 2500.$$

Ces valeurs numériques, déterminées pour une relation purement empirique n'ont pas de signification physique absolue. Mais elles permettent une comparaison avec les résultats obtenus pour d'autres

groupements fonctionnels: ainsi pour le groupement amide:

$$Y_m = 48.000 - \frac{6000}{\bar{I}} - 2500 [9] (\text{K} \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}).$$

La valeur du terme de non-parité dans les polythioamides est identique à ce qui est admis pour les groupements fonctionnels de type voisin: amide, uréthane [9]. Il semble donc qu'il n'y ait que peu d'influence de la nature des interactions entre groupes fonctionnels (dipolaire et/ou liaison H) du moment que leur intensité globale reste à peu près constante.

La valeur légèrement plus faible du terme d'interaction polaire est liée à la compensation partielle des liaisons hydrogènes, fortes dans les polyamides, polyurées et polyuréthanes, par les interactions dipôles-dipôles, conséquence du moment dipolaire important des thioamides. Cette faible différence est

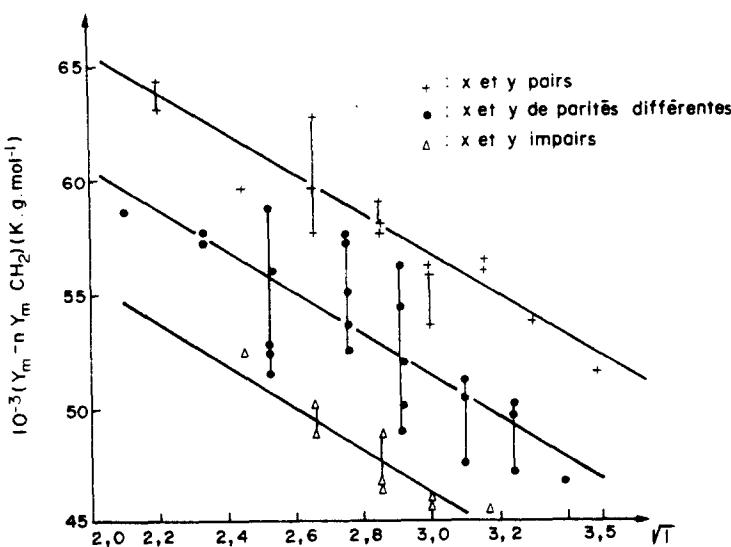


Fig. 5. Courbes $(Y_m - nY_{m(CH_2)}) = f(\sqrt{I})$ pour les polythioamides aliphatiques: (d'après Tableau 1).

compatible avec ce que pouvait laisser supposer la valeur très proche des énergies de cohésion des groupements amide et thioamide [1].

Transition vitreuse

La transition vitreuse est une transition du second ordre qui correspond à des mouvements de grande ampleur des chaînes macromoléculaires au sein de la phase amorphe [10]; c'est un phénomène qui affecte la plupart des propriétés physiques et mécaniques des polymères aussi de nombreuses déterminations sont-elles possibles [11]. Par analyse thermique différentielle la transition vitreuse se manifeste le plus souvent par un décrochement de la ligne de base. La présence d'une phase amorphe importante (trempe préalable des polymères) et une vitesse de chauffe élevée ($20^\circ\text{C}/\text{min}$) sont souvent nécessaires pour une mise en évidence claire de la transition vitreuse des polythioamides aliphatiques.

Relation entre température de transition vitreuse et constitution

La variation de la température de transition vitreuse en fonction du nombre de groupements

méthylènes du motif est représentée Fig. 6 pour les polyamides, polythioamides et polyesters. Comme pour la fusion, on peut rapprocher le comportement des polythioamides de celui des polyamides puisque la courbe ne passe pas par un minimum comme c'est le cas pour les polyesters. La parité des séquences de méthylènes n'a pas d'influence sur les températures de transition vitreuse conformément à ce qui est connu pour les autres polymères [9]*.

Parmi les nombreuses relations qui décrivent le caractère additif de la température de transition vitreuse [12, 14], nous avons retenu une relation analogue à la fonction de fusion molaire utilisée précédemment; la fonction de transition vitreuse s'exprime d'après la constitution du motif [9]:

$$Yg = MTg = \sum Ygi$$

$$Yg_{PTA} = nYg_{(CH_2)} + 2Yg_{(CSNH)}.$$

La variation de Yg en fonction de n fait apparaître une déviation de la droite pour les faibles valeurs de n (Fig. 3), comme nous l'avons déjà rencontré pour l'étude de la fusion.

Par un calcul analogue à ce qui a été effectué pour la fusion, on peut accéder à la valeur du terme correctif d'interaction entre groupes fonctionnels que nous avons choisi du même type que pour les polyamides d'après l'allure des courbes de la Fig. 6.

$$Yg_{(CSNH)} = Yg_{0(CSNH)} + \frac{B}{I}$$

$$Yg_{PTA} = nYg_{(CH_2)} + 2\left(Yg_{0(CSNH)} + \frac{B}{I}\right).$$

La valeur de $Yg_{(CH_2)}$ est égale à 2700 pour le polyéthylène [9]; la pente et l'ordonnée à l'origine de $[Yg_{PTA} - nYg_{(CH_2)}] = f(1/I)$ (Fig. 7) donnent respectivement la valeur de B et celle de $Yg_{0(CSNH)}$.

$$Yg_{(CSNH)} = 22,300 + \frac{500}{I} (\text{K} \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}).$$

* La loi de Hayes [12] ($E_c = 0.5 mRT_g - 25 m$: E_c = énergie de cohésion en cal/mol T_g : température de transition vitreuse, m = degré de liberté de la chaîne macromoléculaire) est globalement vérifiée avec les polythioamides aliphatiques: la variation de l'énergie de cohésion déterminée dans un précédent mémoire [1] en fonction de la grandeur ($0.5 RT_g - 25$) est linéaire. Les valeurs de m relatives au méthylène et au thioamide que nous avons calculées et qui représentent les déformations de la chaîne introduites par la rotation de chaque groupement, diffèrent toutefois notablement des valeurs proposées par d'autres auteurs [12, 13]: $m_{CH_2} = 5$ au lieu de 8; $m_{CSNH} = 40$ au lieu de 13 attendu d'après la valeur de m_{CONH} . Il est possible d'attribuer cette différence à la nature particulière des interactions dues aux groupements fonctionnels dans les polythioamides, fondamentalement différentes de celles existant dans les polydiènes et polyesters étudiés par Hayes.

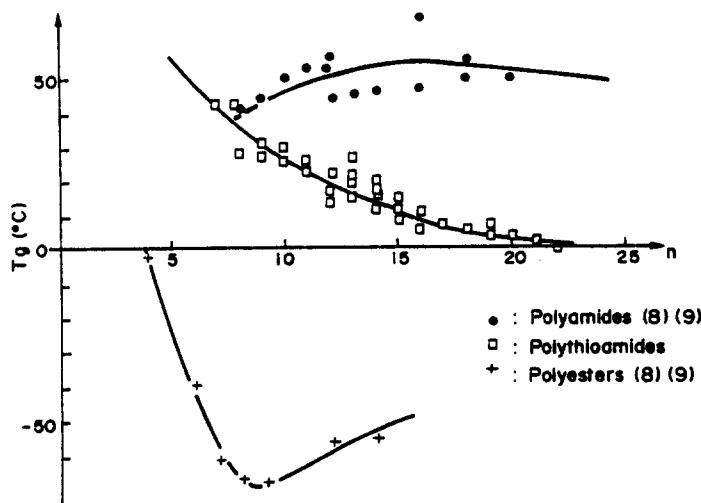


Fig. 6. Température de transition vitreuse des polycondensats; courbes $T_g = f(n)$.

En comparant avec les expressions de Y_g du groupement amide:

$$Y_g = 12,000 + \frac{1600}{I} [9].$$

il en résulte une confirmation des données précédemment exposées: contribution plus intense due aux groupements fonctionnels isolés mais interactions entre groupes fonctionnels moins intenses avec les thioamides qu'avec les amides, probablement liées à l'encombrement plus important du soufre.

Etude de quelques polythioamides particuliers (Tableau 2)

Polythioamides préparés avec la pipérazine

La valeur de la contribution du groupement méthylène à la fonction de fusion de ces polythioamides, calculée par la même méthode que précédemment est sensiblement identique à ce qui a été obtenu pour des composés linéaires (5650 au lieu de 5700). Ceci laisse supposer l'existence d'interactions entre les groupements fonctionnels et la chaîne hydrocarbonée comparables dans le cas des thioamides mono ou disubstitués. L'élévation de la température de fusion de ces polythioamides doit donc être surtout attribuée

à un accroissement de la rigidité de la chaîne apporté par le cycle.

Les fonctions thioamides étant engagées dans des structures cycliques on ne peut obtenir avec précision la valeur de la fonction de fusion du groupement thioamide disubstitué puisque la rigidité du cycle s'ajoute à la polarité du groupement fonctionnel. Toutefois, on peut remarquer que la valeur de Y_m calculée pour le groupement bis thioamido pipérazyl reste sensiblement constante d'un polythioamide à l'autre (Y_m moyen = 96,760 pour les PTA (pip.y) avec y, pair) ce qui laisse supposer des interactions avec les méthylènes en chaîne linéaire plus faibles que ce qu'elles sont dans les polythioamides précédemment étudiés. Cette différence peut être attribuée à une modification de l'effet inductif exercé par le cycle sur le groupement fonctionnel et à l'encombrement créé par le cycle au voisinage du dipôle.

Polythioamides préparés avec le 4,4'-diaminodicyclohexylméthane

Ces polythioamides comportent à la fois des chaînes méthyléniques et des cycles. Pour calculer le terme I , seule la chaîne de groupements méthylènes adjacente au groupe fonctionnel est à prendre en considération: $I = 2/y$. La valeur de la contribution du

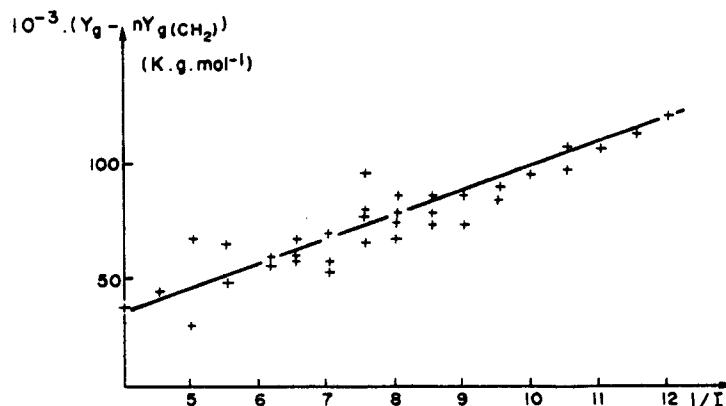


Fig. 7. Courbe $(Y_g - nY_{g(CH_2)}) = f(1/I)$ calculées d'après les valeurs numériques du Tableau 1.

Tableau 2. Températures de fusion et de transition vitreuse de quelques polythioamides particuliers

Polythioamides (pip.y.)		Polythioamides (diCy.y.)		Polythioamides (x.Oxy.)	
PTA	T _m (K)	T _g (K)	PTA	T _m (K)	T _g (K)
(Pip.6.)	521	352	(diCy.6.)	557	—
(Pip.7.)	521	343	(diCy.7.)	545	—
(Pip.8.)	510	337	(diCy.8.)	543	349
(Pip.12.)	491	317	(diCy.12.)	513	—
(6.Cy)	573	356	(diCy.Cy.)	657	468
			(diCy.Oxy.)	421	327

groupement cyclohexyle à la fonction Y_m , calculée à partir des expressions précédemment établies, est très proche de la valeur donnée par les tables: trouvée = 50,700, Litt. = 50,000 [9].

Ceci laisse supposer des interactions faibles avec les cycles et l'augmentation de la température de fusion de ces polythioamides doit être attribuée à l'accroissement de la rigidité de la chaîne à l'image de ce qui a été constaté avec les composés préparés avec la pipérazine.

Polythioamides préparés avec l'oxybisdithiopropionate de n.dodécyle

Ces polymères peuvent être considérés comme des copolycondensats alternés polyéthers/polythioamides. La présence de l'oxygène dans le motif accroît la flexibilité de la chaîne macromoléculaire et crée de nouvelles interactions avec les groupements thioamides. Ces phénomènes se traduisent par des points de fusion anormalement bas et un comportement beaucoup plus proche des polyéthers que des polythioamides (Fig. 8), à l'image de ce qui existe pour les copolycondensats polyéthers/polyamides ou polyéthers/polyesters.

Le terme correctif à apporter sur les fonctions de fusion et de transition vitreuse du polymère, dû à l'introduction de l'oxygène peut-être calculé à partir des contributions de ces fonctions, connue pour le méthylène et précédemment établie pour le groupe-ment thioamide. On obtient ainsi l'expression sui-vante par régression par les moindres carrés de la droite

$$Ym_{(PTA)} - \Sigma Ym_{(CH_2, CSNH)} = f\left(\frac{1}{F}\right)$$

d'après l'expression:

$$Ym_{(PTA)} = nYm_{(CH_2)} + 2Ym_{(CSNH)} + Ym_{(-O-)}$$

$$Ym_{(-1-)} = -61,500 + \frac{2800}{E}$$

(corrélation = 0.970).

F est la fonctionnalité de l'oxygène dans le motif polymérique. La dépendance relativement faible de Y_m vis-à-vis de F est justifiée par le fait que, dans la série étudiée, le nombre de méthylènes séparant l'oxygène des groupements thioamides ne change pas les interactions restent donc sensiblement constantes (Fig. 9). Il ne s'agit dans le cas présent que d'un effet de dilution assez modéré.

Comparée au terme correctif utilisé pour les polyéthers/polyamides (-12,000) la valeur trouvée pour les polyéthers/polythioamides est assez élevée. On peut expliquer cette différence par l'existence dans les polyamides d'une compétition entre les liaisons hydrogène entre groupements amides d'une part, entre groupement amide et l'oxygène d'autre part, qui modère l'influence de l'oxygène. Dans les polythioamides les liaisons hydrogène entre groupements fonctionnels sont absentes aussi l'effet de l'oxygène en modifiant notablement le type des interactions devient très sensible.

On peut tirer les mêmes conclusions de l'expression du terme correctif relatif à la transition vitreuse.

$$Yg_{(-0-)} = -33,300 + \frac{1450}{F}$$

(corrélation = 0.885).

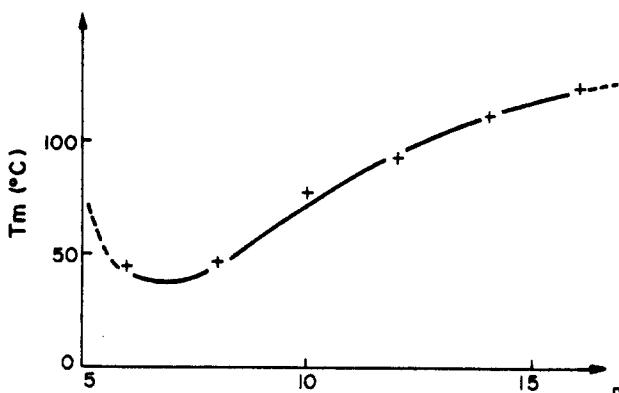


Fig. 8. Température de fusion des polyéthers polythioamides; courbe $T_m = f(n)$ (Tableau 3).

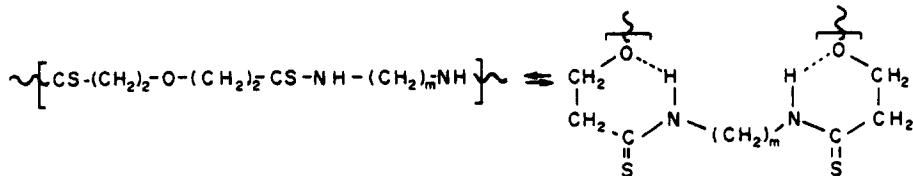


Fig. 9. Liaisons hydrogène dans les copolycondensats polyéther/polythioamides.

L'extrapolation des résultats déjà acquis permet d'envisager la préparation de polythioamides à température de transition vitreuse et de fusion très basses malgré la présence de groupements à moment dipolaire élevé.

Conclusion

Les expressions ainsi établies ne sont valablement applicables que dans le cas de structures relativement simples. En effet dans le cas de structures complexes comportant un grand nombre de groupements différents dans le motif polymérique, les écarts entre les températures calculées et obtenues expérimentalement deviennent assez importants.

Exemple pour le PTA(diCy - Oxy) T_m calculée = 450K; T_m trouvée = 421K.

Les approximations effectuées pour le calcul des contributions des différents groupements aux fonc-

tions de fusion et de transition vitreuse, ainsi que le caractère empirique de cette méthode en sont la cause principale.

Cette méthode reste cependant assez fiable pour des structures simples et permet de prédire les températures de fusion et de transition vitreuse de polythioamides aliphatiques avec une précision satisfaisante.

Nous travaillons à présent à l'étude des polythioamides comportant des cycles aromatiques conjugués ou non au groupement fonctionnel et aux influences qu'ils exercent sur les caractéristiques physicochimiques de ces polycondensats.

THERMOGRAVIMÉTRIE (ATG)

La dégradation thermique des polythioamides a été effectuée sous atmosphère inerte. Quelque soit le

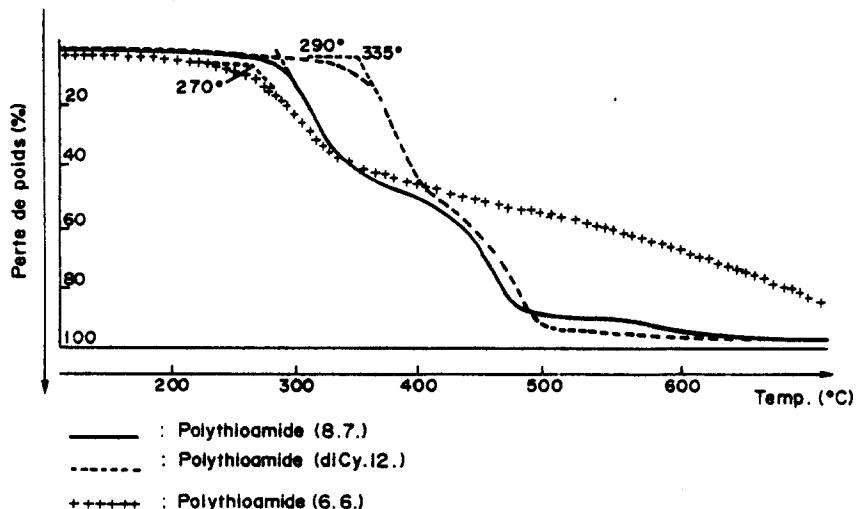


Fig. 10. Courbes d'analyse thermogravimétrique des polythioamides aliphatiques, atmosphère inerte, vitesse de chauffe = 4°C/min.

Tableau 3. Caractéristiques des bis(dithioesters) de type $RS_2C-X-CS_2R$

$-X-$	R	M (g/mol)	Point de fusion (°C)	Analyse élémentaire				u.v.		
				C (%)		H (%)		S (%)		
Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	λ_{max} (nm)	$\log \epsilon$	
$-(CH_2)_2-$	$C_{12}H_{25}-$	589,15	26	67,28	67,37	10,94	11,00	21,76	21,38	307 451
$-(CH_2)_9-$	$C_{12}H_{25}-$	617,20	34	68,11	68,40	11,26	11,27	20,78	20,53	307 450
	C_2H_5-	292,55	82	49,27	49,62	6,89	7,01	43,84	43,51	308 450

polythioamide (x.y.) étudié, on note trois étapes dans la dégradation (Fig. 10).

280–350°C. Cette première étape s'accompagne d'une perte de poids qui semble correspondre au départ de soufre et d'azote, peut-être sous forme de H_2S et NH_3 mais nous n'avons pas caractérisé ces gaz.

420–480°C. Cette seconde étape débute après un palier et la perte de poids qui l'accompagne atteint 70–80% de l'échantillon initial; on peut l'attribuer à la destruction du squelette carboné en divers hydrocarbures ou goudrons.

Au dessus de 550°C (jusque 800°C). Cette dernière phase semble correspondre à la vaporisation quasi totale des résidus de dégradation.

Avec le polythioamide (6.6) la seconde étape n'apparaît pas nettement après un palier comme c'est le cas pour les autres polythioamides. La perte de poids est lente et régulière de 350 à 570°C (de 38 à 64% de perte). La dernière étape à partir de 570°C est identique à ce que l'on observe pour les autres polythioamides.

Les polythioamides préparés avec le 4,4'-diaminodicyclohexylméthane ne commencent à se dégrader sous azote que vers 335°C. Les deux premières étapes sont pratiquement confondues. Il y donc vraisemblablement transformation des groupements cyclohexyles. Il n'y a pas de palier entre la première et la seconde étape, uniquement une inflexion de la courbe. La dégradation est totale vers 580°C.

La dégradation des polythioamides intervient au dessus de leur température de fusion et de celle des polyamides. *A priori* on peut donc penser qu'un copolymère polyamide/thioamide pourrait être fondu sans dégradation des groupes thioamides, ce qui rend de tels copolymères dignes d'intérêt et nous travaillons à leur synthèse.

Conclusion

Les polythioamides aliphatiques préparés par polycondensation à 20°C sont plus proches des polyamides que des polyesters. L'étude de leur comportement thermique a permis de montrer que l'influence de la parité des séquences méthyléniques sur les points de fusion des polycondensats, était comparable dans les polyamides et polythioamides bien que la nature des interactions prédominantes entre groupements fonctionnels soit différente: liaison hydrogène ou interactions dipôles-dipôles.

La stabilité thermique des polythioamides est satis-

faisante et leur dégradation au delà de 260°C permet d'envisager des copolycondensats polyamides-polythioamides pouvant être fondus sans destruction des groupements fonctionnels.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les polythioamides ont été préparés à partir des bis(dithioesters) [15] par polycondensation avec des diamines [2] à température ambiante. Les caractéristiques des bis(dithioesters) qui n'ont pas été décrites dans les deux mémoires précédents figurent dans le Tableau 3.

L'analyse thermique différentielle a été faite sur analyseur Du Pont en capsules scellées et les traitements thermiques ont été conduits dans le four de l'analyseur.

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sur thermobalance Mettler.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. C. Gressier et G. Levesque, *Eur. Polym. J.* **16**, 1167 (1980).
2. J. C. Gressier et G. Levesque, *Eur. Polym. J.* **16**, 1101 (1980).
3. B. Wunderlich, *Int. Lab.* **31**, mars–avril (1971) et réf. citées.
4. J. W. S. Hearle et R. Greer, *Text. Prog.* **2**, 4 (1970).
5. F. J. Carriere et H. Sekiguchi, *Chem. Zvesti* **30**, 281 (1976); F. J. Carriere et H. Sekiguchi, *C.r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Série C* **281**, 511 (1975).
6. H. G. Elias, *Macromolecules: Structure and Properties*. Plenum Press, New York (1977).
7. G. Zachmann, *Adv. Polym. Sci.* **3**, 581 (1961).
8. J. Bandrup et E. H. Immergut, *Polymer Handbook*. Wiley Interscience, New York (1975).
9. D. W. van Krevelen et P. J. Hoflyzer, *Properties of Polymers*. Elsevier, Amsterdam (1976).
10. A. J. Kovacs, *Adv. Polym. Sci.* **3**, 394 (1964); M. C. Shen et A. Eisenberg, *Rubb. Chem. Technol.* **43**, 95 (1970).
11. P. Akcatel et B. Jasse, *J. Polym. Sci.* **16**, 1401 (1976) et réf. citées; J. P. Soulier, B. Chabert, J. Chauchard, D. Chatain et C. Lacabanne *J. chem. Phys.* **1**, 32 (1974).
12. R. A. Hayes, *J. appl. Polym. Sci.* **5**, 318 (1961).
13. D. G. Peiffer, *J. Makromolek. Sci. Phys. B* **15**, 595 (1978).
14. J. M. Bargon et W. A. Lee, *Polymer* **9**, 602 (1968); W. A. Lee, *J. Polym. Sci. A-2* **8**, 555 (1970); H. G. Weyland, P. J. Hoflyzer, D. W. van Krevelen, *Polymer* **11**, 79 (1970).
15. J. C. Gressier et G. Levesque, *Eur. Polym. J.* **16**, 1093 (1980).

Abstract—We have already studied some physicochemical properties of aliphatic polythioamides and the contribution of the thioamide group to some of them. We now report the thermal behaviour of these condensation polymers and determine the functional group participation to molar melt and glass transition functions. These results allow us to compare polyamides, polyesters and polythioamides. We have also studied some polythioamides containing ether-linkages. Thermal degradation has been studied by thermogravimetric analysis.