

Université de Montréal

**SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE DE  
POLY(OLIGOMETHYLENE TEREPHTALATE ALCANE DICARBOXYLATE).**

par

Mohamed Atfani

Département de chimie  
Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention de grade de  
philosophiæ Doctor (Ph. D.)  
en chimie

Mars 1998

© Mohamed Atfani, 1998



QD  
3  
U54  
1998  
V.011

L'Université de Montréal

ÉTUDES ET TRAVAUX DE RECHERCHE  
EN BIOLOGIE CELLULAIRE ET MOLECULAIRE

par

M. Jean-François

Département de Biologie  
Faculté des Sciences

Le présent document a été soumis en vue de l'obtention  
du grade de



1998

1998

Université de Montréal  
faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée :

**SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE DE  
POLY(OLIGOMETHYLENE TEREPHTHALATE ALCANE DICARBOXYLATE).**

présentée par

Mohamed Atfani

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Ja			
Ft	Jacques PRUD'HOMME	président-rapporteur	he
	François BRISSE	directeur de recherche	
M	Mario LECLERC	membre du jury	
	Robert PRUD'HOMME	examineur externe	
R	Robert COCHRANE	représentant du doyen	
..			en

Thèse acceptée le : ..... 25.03.1998 .....



Université de Montréal

Bibliothèque



## SOMMAIRE

---

Une nouvelle famille de polyesters aliphatique-aromatiques a été conçue, synthétisée et caractérisée. Ces matériaux ont été préparés par condensation des bis(x-hydroxyalkyl)téréphtalate, BHAT, avec les acides dicarboxyliques linéaires ou leurs dérivés (chlorures d'acide ou les diméthyles esters). Ils sont solubles dans les solvants halogénés, le THF, le benzène...

L'intégrité de la structure chimique de cette nouvelle famille de polyesters a été établie par deux méthodes spectroscopiques : la RMN du proton et du  $^{13}\text{C}$ , en solution dans le chloroforme-d, et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

La masse moléculaire  $\bar{M}_n$  et la composition des motifs aromatiques et aliphatiques, des poly(x-méthylène téréphtalate dicarboxylates) préparés par l'approche d'estérification des BHAT avec les chlorures d'acide, a été évaluée par la RMN du proton en solution dans le chloroforme-d. Dans le cas d'estérification directe des BHAT avec les diacides carboxyliques, les masses moléculaires moyennes en nombre,  $\bar{M}_n$ , et en poids,  $\bar{M}_p$ , ainsi que les indices de polymolécularité,  $\bar{M}_p/\bar{M}_n$ , des poly(oligométhylène téréphtalate dicarboxylates) ont été établis par la chromatographie par perméation de gel, dans le THF. Les masses moléculaires sont relativement élevées pour les polyesters qui ont une chaîne acide courte.

Le comportement thermique de ces polyesters a été étudié par analyse thermique différentielle (DSC). Pour la série des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates), on observe que les températures de fusion sont plus élevées que celles de leurs homologues polyesters aliphatiques linéaires et nettement inférieures à celle du poly(tétraméthylène

téréphtalate), 4GT. Pour la série des poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates), plus flexibles, les températures de fusion sont plus proches que celles des poly(hexaméthylène dicarboxylates), PE(6,y).

Dans la série des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates), les structures cristallines du poly(tétraméthylène téréphtalate succinate), PTMTS, et du poly(tétraméthylène téréphtalate adipate), PTMTA, ont été établies à partir de calculs énergétiques et confirmées par diffraction des rayons X, soutenue par une étude infrarouge. Ces structures ont été comparées aux structures du 4GT, constituant de la partie aromatique, et celles du poly(tétraméthylène succinate), PE(4,2) et du poly(tétraméthylène adipate), PE(4,4), qui constituent le segment aliphaïque. Ces nouveaux polyesters cristallisent dans le système triclinique. Leurs mailles respectives contiennent un seul motif chimique par maille.

La conformation du segment tétraméthylène glycol,  $s^-s^+s^+s^+$ , est comparable à celle de la forme  $\alpha$ -4GT. Le fragment succinate est en conformation presque toute trans, alors que l'adipate a la conformation  $ts^+tts^+t$ .

Dans la série des poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates), la structure cristalline du succinate, PHMTS, a été établie par diffraction des rayons X et comparée à celle du poly(hexaméthylène téréphtalate), 6GT, constituant de la partie aromatique. La conformation de la chaîne du PHMTS est entièrement étirée.

Dans chaque cas, les diagrammes de fibre observés et calculés sont semblables. De plus, les indicateurs d'affinement des ces structures montrent que les structures cristallines du PTMTS, PTMTA et du PHMTS sont bien établies.

Pour les autres polyesters, la ressemblance des spectres infrarouge, des thermogrammes et des digrammes de poudre, suggère que la conformation et la disposition des chaînes du poly(tétraméthylène téréphtalate subérate) et du poly(tétraméthylène téréphtalate sébacate) sont semblables à celles du poly(tétraméthylène téréphtalate succinate) et du poly(tétraméthylène téréphtalate adipate). De même, la conformation et l'arrangement des chaînes du poly(hexaméthylène téréphtalate adipate), du poly(hexaméthylène téréphtalate subérate) et du poly(hexaméthylène téréphtalate sébacate) sont similaires à celles du poly(hexaméthylène téréphtalate succinate).

# TABLE DES MATIÈRES

---

<b>SOMMAIRE.....</b>	<b>i</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>vii</b>
<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>x</b>
<b>ABRÉVIATIONS.....</b>	<b>xiii</b>
<b>REMERCIEMENTS.....</b>	<b>xvi</b>

---

---

<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Historique .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Caractérisation structurale des polymères.....</b>	<b>5</b>
1.2.1 Relation structure propriétés physiques .....	5
1.2.2 Structure cristalline des polymères.....	6
1.2.2.1 Description structurale d'un polymère .....	9
1.2.2.2 Les polyesters aliphatiques linéaires.....	10
1.2.2.3 Les polyesters aromatiques.....	19
<b>2. RESULTATS et DISCUSSION.....</b>	<b>24</b>
<b>2.1 Synthèse .....</b>	<b>24</b>
2.1.1 Préparation des BHAT et des BHAD.....	25
2.1.2 Synthèse des polyesters.....	27
2.1.2.1 Estérification avec les chlorures d'acide .....	28
2.1.2.2 Transestérification avec les diméthyle dicarboxylates .....	33
2.1.2.3 Estérification directe .....	34



<b>2.2 Caractérisation</b> .....	<b>37</b>
2.2.1 RMN du proton en solution dans $\text{CDCl}_3$ .....	37
2.2.1.1 Poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates) .....	37
2.2.1.2 Poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates) .....	39
2.2.2 RMN du carbone $^{13}\text{C}$ en solution dans $\text{CDCl}_3$ .....	42
2.2.2.1 Poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates) .....	42
2.2.2.2 Poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates) .....	44
2.2.3 Détermination des masses moléculaires par RMN du $^1\text{H}$ dans $\text{CDCl}_3$ .....	46
2.2.4 Quantification de la réaction de transestérification par RMN dans $\text{CDCl}_3$ .....	48
2.2.5 FTIR .....	52
2.2.5.1 Poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates) .....	52
2.2.5.2 Poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates) .....	56
2.2.6 Chromatographie par perméation de gel (CPG) .....	58
2.2.7 Analyse thermique différentielle (DSC).....	61
2.2.7.1 Poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates) .....	61
2.2.7.2 Poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates) .....	62
<b>3. ETUDE STRUCTURALE</b> .....	<b>67</b>
<b>3.1 Les poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates)</b> .....	<b>67</b>
3.1.1 Dimension des mailles.....	68
3.1.2 Détermination de la conformation de la chaîne .....	70
3.1.2.1 FTIR.....	70
3.1.2.2 Diffraction des rayons X.....	74
3.1.3 Position et orientation de la chaîne dans la maille.....	82
3.1.4 Choix et confirmation du modèle.....	83
3.1.4.1 Etude qualitative.....	83
3.1.4.2 Etude quantitative.....	88
3.1.5 Discussion.....	90
<b>3.2 Les poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates)</b> .....	<b>108</b>
3.2.1 Dimension des mailles.....	110

	vi
3.2.2 Détermination de la conformation de la chaîne .....	112
3.2.2.1 FTIR.....	112
3.2.2.2 Diffraction des rayons X.....	114
3.2.3 Position et orientation de la chaîne dans la maille.....	114
3.2.4 Choix et confirmation du modèle.....	115
3.2.4.1 Etude qualitative.....	115
3.2.4.2 Etude quantitative.....	119
3.2.5 Discussion.....	124
<b>4. CONCLUSION .....</b>	<b>129</b>
<b>5. PARTIE EXPERIMENTALE .....</b>	<b>135</b>
<b>5.1 Synthèse .....</b>	<b>135</b>
5.1.1 Préparation des bis(n-hydroxyalkyl)téréphtalate .....	136
5.1.1.1 Bis(4-hydroxybutyl)téréphtalate .....	136
5.1.1.2 Bis(6-hydroxyhexyl)téréphtalate.....	139
5.1.1.3 Bis(3-hydroxyheptyl)téréphtalate .....	140
5.1.1.4 Bis(2-hydroxyéthyl)téréphtalate .....	140
5.1.2 Préparation des composés modèles.....	141
5.1.2.1 Préparation de l'acide succinique monométhyl ester .....	141
5.1.2.2 Préparation du chlorure de succinoyl monométhyl ester.....	142
5.1.2.3 Préparation des composés modèles de la série tétraméthylène glycol.....	142
5.1.2.4 Préparation des composés modèles de la série d'hexaméthylène glycol.....	143
5.1.2.5 Préparation des composés modèles de la série de l'éthylène glycol.....	144
5.1.3 Préparation des poly(n-méthylène téréphtalate dicarboxylates).....	145
5.1.3.1 PTMTA.....	145
5.1.3.2 PTMTS .....	147
5.1.3.3 PTMTSU .....	148
5.1.3.4 PTMTSB.....	149
5.1.3.5 PHMTA .....	150

	vii
5.1.3.6 PHMTA .....	151
5.1.3.7 PHMTSU .....	152
5.1.3.8 PHMTSB .....	152
<b>5.2 Caractérisation .....</b>	<b>153</b>
5.2.1 Résonance magnétique nucléaire .....	153
5.2.2 FTIR .....	153
5.2.3 Chromatographie par perméation de gel (CPG) .....	154
5.2.4 Analyse thermique différentielle (DSC).....	154
5.2.5 Masse volumique .....	154
5.2.6 Diffraction des rayons X.....	155
5.2.6.1 Diagrammes de fibre plan.....	155
5.2.6.2 Diagrammes de fibre de rotation .....	156
<b>5.3 Etude structurale.....</b>	<b>156</b>
5.3.1 Analyse conformationnelle.....	156
5.3.1.1 Généralités.....	156
5.3.2 Étude cristallographique .....	160
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>163</b>

## LISTE DES TABLEAUX

---

1.1. Distances et angles de valence "standards" pour les polyesters aliphatiques.....	11
1.2. Comparaison des dimensions des mailles cristallines, système, groupe spatial et conformation des chaînes des PE(x,y).....	18
1.3. Comparaison des périodes de fibre calculée et observée, et conformations des polyesters aromatiques xGT.....	23
2.1. Détermination des masses moléculaires moyennes en nombre, $M_n$ , des poly(oligométhylène téréphtalate dicarboxylates) par RMN $^1\text{H}$ , en solution dans $\text{CDCl}_3$ .....	48
2.2. Détermination des pourcentages des triades de polyesters résultantes de l'estérification des BHAT avec les acides dicarboxyliques.....	51
2.3. Masses moléculaires moyennes et autres caractéristiques physiques des poly(oligométhylène téréphtalate dicarboxylates).....	65
3.1. Comparaison des distances réticulaires observées et calculées pour le PTMTS et le PTMTA.....	71
3.2. Comparaison des dimensions des mailles du PTMTS et du PTMTA avec celles des 4GT, PE(4,2) et PE(4,4).....	72
3.3a. Comparaison des distances du PTMTS et du PTMTA avec ceux de dibenzoate de tétraméthylène glycol.....	76
3.3b. Comparaison des angles de valence du PTMTS et du PTMTA avec ceux de dibenzoate de tétraméthylène glycol.....	77
3.4. Variation de la période de fibre en fonction des angles de torsion .....	79
3.5. Comparaison des facteurs de structure observés et calculés pour le PTMTS et le PTMTA.....	91

<b>3.6.</b> Comparaison des angles de torsion des modèles proposés pour 4GT.....	92
<b>3.7.</b> Comparaison des angles de torsion de la partie glycolique, dans $\alpha$ -4GT, $\beta$ -4GT, PTMTS et PTMTA.....	94
<b>3.8.</b> Comparaison des angles de torsion de la partie acide des PE(3,y).....	102
<b>3.9.</b> Comparaison des distances réticulaires observées et calculées pour le PHMTS....	111
<b>3.10.</b> Comparaison des dimensions des mailles du PHMTS avec celles de 6GT.....	112
<b>3.11.</b> Distances et angles de valence adoptés pour bâtir une chaîne de PHMTS.....	113
<b>3.12.</b> Indicateurs permettant de sélectionner l'arrangement le plus probable.....	120
<b>3.13.</b> Comparaison des facteurs de structures observés et calculés des réflexions observées, pour les arrangements I et II.....	122
<b>3.14.</b> Comparaison des angles de torsion du PHMTS avec ceux définissant le cycle téréphtaloylé et le fragment succinate dans le PTMTS.....	123
<b>3.15.</b> Inclinaison des groupes plans des chaînes du PHMTS entre eux et par rapport aux faces des mailles.....	126

## LISTE DES FIGURES

---

1.1. Variation de la température de fusion des xGT des PE(4,y) et des PE(6,y) en fonction des longueurs des chaînes.....	3
1.2. Degré d'ordre dans un polymère et diagrammes de diffraction des rayons X correspondant.....	7
2.1. Rétrosynthèse des poly(x-méthylène téréphtalate dicarboxylates).....	24
S2.1. Préparation des BHAT et des BHAD par protection des glycols.....	25
S2.2. Préparation des BHAT par transestérification catalytique.....	27
S2.3. Préparations des poly(oligométhylène téréphtalate dicarboxylates).....	28
S2.4. Estérification des bouts de chaînes par précipitation dans le méthanol.....	30
2.2. RMN du proton des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates).....	38
2.3. RMN du proton des poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates).....	40
2.4. RMN du <sup>13</sup> C des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates).....	43
2.5. RMN du <sup>13</sup> C des poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates).....	45
2.6. RMN <sup>1</sup> H du PTMTS (diméthoxycarbonyle).....	47
2.7a. Triades qui pourraient être formées par transestérification du BHET avec l'acide succinique ou l'un de ses dérivés.....	50
2.7b. RMN <sup>1</sup> H du poly(éthylène téréphtalate succinate), PETS.....	50
2.8. Spectres infrarouges des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates).....	53
2.9. Spectre infrarouge du poly(hexaméthylène téréphtalate succinate), PHMTS.....	56
2.10. Courbes d'élution des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates).....	59
2.11. Courbes d'élution des poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates).....	60
2.12. Thermogrammes des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates), a)	

PTMTS, b) PTMTA, c) PTMTSU, d) PTMTSB.....	63
<b>2.13.</b> Thermogrammes des poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates), a) PHMTS, b) PHMTA, c) PHMTSU, d) PHMTSB.....	64
<b>2.14.</b> Variation de la température de fusion des xGT, des PE(4,y), des PE(6,y), des PTMTD et des PHMTD en fonction des longueurs des chaînes.....	66
<b>3.1.</b> Diagrammes de fibre expérimentaux du PTMTS et du PTMTA.....	69
<b>3.2.</b> Numérotation atomique et identification des angles de torsion adoptés pour le PTMTS et le PTMTA.....	75
<b>3.3.</b> Conformations des modèles les plus probables pour le PTMTS.....	81
<b>3.4a.</b> Comparaison des diagrammes de fibre expérimentaux et calculés pour le PTMTS.....	86
<b>3.4b.</b> Comparaison des diagrammes de fibre expérimentaux et calculés pour le PTMTA.....	87
<b>3.5a.</b> Projections du a) PTMTS et du b) PTMTA sur le plan ac.....	95
<b>3.5b.</b> Projections du a) PTMTS et du b) PTMTA sur le plan bc.....	96
<b>3.6.</b> Paires stéréographiques du a) PTMTS et du b) PTMTA.....	97
<b>3.7.</b> Projections le long de l'axe de la fibre du a) PTMTS et du b) PTMTA.....	98
<b>3.8.</b> Superposition d'une chaîne du $\alpha$ -4GT sur celle du PTMTS et du PTMTA.....	101
<b>3.9a.</b> Evolution des spectres infrarouges en fonction de la température, pour le PTMTA.....	106
<b>3.9b.</b> Superposition des spectres infrarouge dynamique du PTMTS et du PTMTA.....	107
<b>3.10.</b> Diagrammes de fibre du PHMTS a) Plan b) cylindrique.....	109
<b>3.11.</b> Numérotation atomique et identification des angles de torsion adoptés pour le PHMTS.....	110
<b>3.12.</b> Interactions entre chaînes voisines dans le rangement des groupes spatiaux Pmmm et Pmnm.....	116
<b>3.13.</b> Diagrammes de fibre générés à partir de l'arrangement des groupes spatiaux des	

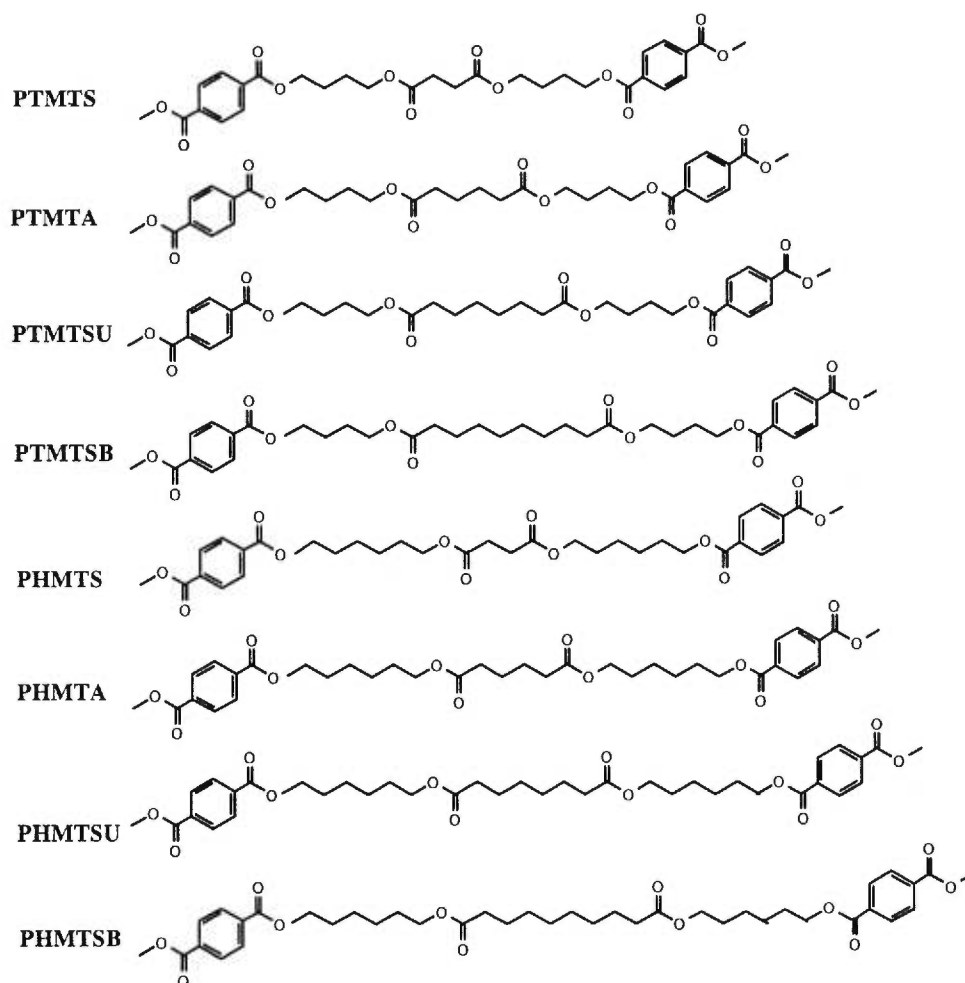
	xii
chaînes dans les groupes P <sub>nnn</sub> et P <sub>na</sub> .....	116
<b>3.14.</b> Diagrammes de fibre générés à partir des arrangements des chaînes dans les groupes du P <sub>cca</sub> et du P <sub>ccb</sub> .....	117
<b>3.15.</b> Les deux arrangements (I et II) favorables pour le PHMTS.....	118
<b>3.16.</b> Comparaison des diagrammes de fibre observé et calculés a) arrangement I, b) arrangement II. ....	121
<b>3.17.</b> Projections des chaînes du PHMTS a) sur le plan ac, b) sur le plan ab.....	127
<b>3.18.</b> Paires stéréographiques du PHMTS.....	128
<b>5.1.</b> Représentation des paramètres servant au calcul de l'énergie d'interaction entre deux dipôles.....	159



## LISTE DES ABRÉVIATIONS

---

<b>PE(x,y)</b>	Polyesters aliphatiques linéaires où x = nombre de méthylènes dans le segment glycolique et y = nombre de méthylènes dans le segment acide
<b>xGT</b>	Polyesters aromatiques, x = nombre de méthylènes dans le segment glycolique
<b>2GT</b>	Poly(éthylène téréphtalate)
<b>4GT</b>	Poly(tétraméthylène téréphtalate)
<b>6GT</b>	Poly(hexaméthylène téréphtalate)
<b>PMO</b>	Poly(oxyde de tétraméthylène)
<b>BHAD</b>	Bis(x-hydroxyalkyl)dicarboxylates
<b>BHAT</b>	Bis(x-hydroxyalkyl)téréphtalates
<b>TBAF</b>	Fluorure de tétrabutyl-ammonium
<b>THF</b>	Tétrahydrofurane
<b>MeOH</b>	Méthanol
<b>BHET</b>	Bis(2-hydroxyéthyl)téréphtalate
<b>BHPT</b>	Bis(3-hydroxypropyl)téréphtalate
<b>BHBT</b>	Bis(4-hydroxybutyl)téréphtalate
<b>BHHT</b>	Bis(6-hydroxyhexyl)téréphtalate
<b>DMT</b>	Diméthyl téréphtalate
<b>TBDMSCI</b>	Chlorure de t-butyl diméthyl silane
<b>PETS</b>	Poly(éthylène téréphtalate succinate)
<b>PETA</b>	Poly(éthylène téréphtalate adipate)



<b>CPG</b>	Chromatographie par Perméation de Gel
<b>DSC</b>	"Différentielle Scanning Calorimétrie"
<b>T<sub>f</sub></b>	Température de fusion
<b>T<sub>c</sub></b>	Température de cristallisation
<b>T<sub>g</sub></b>	Température de transition vitreuse
<b>ΔH<sub>f</sub></b>	enthalpie de fusion
<b>4DBO</b>	Dibenzoate de tétraméthylène glycol
<b>5DBO</b>	Dibenzoate de pentaméthylène glycol
<b>t-CDA</b>	Poly( <i>trans</i> -diméthylène-1,4 cyclohexylène adipate)
<b>t-CDS</b>	Poly( <i>trans</i> -diméthylène-1,4 cyclohexylène succinate)

<b>PTMN</b>	Poly(tétraméthylène naphtalate)
<b>P6BP</b>	poly(hexaméthylène 1,4'-biphényl dicarboxylates)
<b>P6BT</b>	poly(hexaméthylène 1,4'-bithiophène dicarboxylates)

**Ro** indice d'accord pour le calcul des paramètres de la maille  $R_o = \left[ \sum_{hkl} \frac{\Delta_{hkl}}{n-1} \right]^{1/2}$

$$\text{avec } \Delta = \sum_{hkl} \left[ \sin^2 \theta_{\text{obs}} - \sin^2 \theta_{\text{cal}} \right]^2$$

*À la mémoire de mon père,*

*À ma mère,*

*À mes frères et mes soeurs,*

## REMERCIEMENTS

---

Ce travail a été réalisé au département de Chimie de l'Université de Montréal, sous la direction du Professeur François Brisse. Je tiens à lui exprimer mes remerciements pour sa disponibilité, sa bienveillance et ainsi que pour son soutien financier, qui nous ont été une aide précieuse pour la réalisation de ce travail.

Je saisis cette occasion pour exprimer mes remerciements au Professeur William Lubell, qui m'a toujours conseillé et aidé, dans un climat de sympathie. Grâce à vos compétences, j'ai pu surmonter bien des difficultés en synthèse des acides aminés et vous êtes la preuve de mon passage à l'Université de Montréal.

Je remercie vivement le Professeur Jacques Prud'homme du département de Chimie de l'Université de Montréal, pour m'avoir réalisé et permis d'effectuer les mesures de CPG, dans son Laboratoire. Je remercie également le Professeur Michel Lafleur du département de Chimie de l'Université de Montréal, pour m'avoir permis d'utiliser son appareil FTIR.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous les membres du Laboratoire de diffraction des rayons X, aile A600, qui ont témoigné leur marque de sympathie et ont rendu mon séjour au Laboratoire plus agréable.

Finalement, je tiens à souligner l'appui financier apporté par la FCAR et le Département de Chimie de l'Université de Montréal, sous forme de bourse.

# 1. INTRODUCTION

---

## 1.1 Historique

L'histoire des polyesters aliphatiques linéaires, de composition générale



désignés par PE(x,y), où x représente le nombre de groupes méthylènes dans la partie glycolique et y représente le nombre de méthylènes dans la partie acide, est très intéressante. En effet, il s'agit des premiers polymères qui furent découverts par Carothers (1930)<sup>1</sup>. Ils sont aussi les premiers polymères dont les structures ont été étudiées par diffraction des rayons X<sup>2</sup>. Récemment, plusieurs polyesters aliphatiques linéaires synthétiques et leurs copolymères se sont révélés être biodégradables<sup>3-6</sup> et des études environnementales sont en cours en vue de les substituer aux polymères stables qui causent des problèmes de pollution<sup>7</sup>. Il a été estimé que, chaque année, un million d'animaux marins se sont étranglés dans les océans avec des items de plastique flottant ou se sont empêtrés dans des fils de plastique<sup>8</sup>.

Grâce à leur biodégradation, les polyesters aliphatiques linéaires vont devenir de plus en plus indispensables à la vie moderne. Ainsi, par exemple, pour une visée écologique, Showa High Polymer au Japon, produit actuellement environ 3000 tonnes de "Bionolle aliphatic polyester" : poly(tétraméthylène succinate), PE(4,2), et poly(éthylène adipate), PE(2,4). Ces matériaux sont utilisés comme élastomères dans les polyuréthanes et comme plastifiants pour le PVC et le polyglycolide, poly[1-oxy(1-oxoéthanediy)]. Cette dernière application est à la base de la fabrication des sutures chirurgicales bioabsorbables <sup>9</sup>. Cependant, les applications industrielles des fibres de polyesters aliphatiques restent limitées à cause de leurs propriétés mécaniques et thermiques; le polyester de cette famille possédant le plus haut point de fusion est le poly(éthylène oxalate), PE(2,0), avec 172°C. Par ailleurs, ces polyesters sont solubles dans plusieurs solvants organiques et sont moins résistants à l'action de l'eau. A cause de cela, les chercheurs se sont orientés vers d'autres matériaux, comme les polyesters aromatiques <sup>10</sup> et les polyamides <sup>11</sup>.

La série des poly(n-méthylène téréphtalates) ou polytéréphtalates, de composition

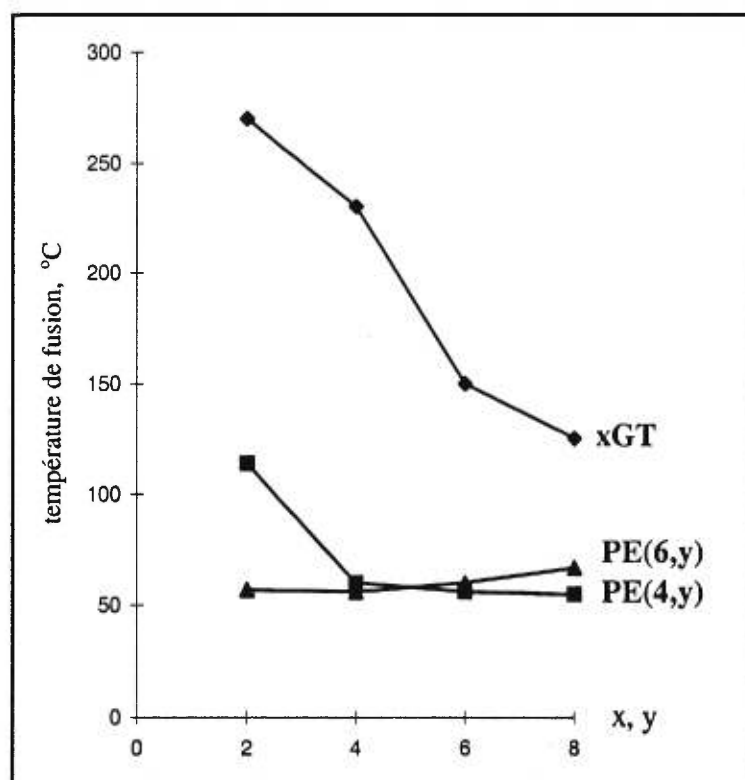


habituellement désignés par l'abréviation nGT, a été très étudiée. La présence du groupement téréphtaloyle au sein de l'unité structurale leur confère une rigidité accrue par rapport aux polyesters aliphatiques linéaires. Ainsi, on observe que l'augmentation du contenu aromatique des chaînes de polymères, conduit à une élévation de leurs températures de fusion et améliore les propriétés mécaniques <sup>12</sup>. Les polyesters aromatiques sont pratiquement insolubles dans la majorité des solvants organiques, par contre ils sont solubles dans l'acide sulfurique et l'acide

trifluoroacétique. Ils sont plus stables à l'eau. Ces caractéristiques leur confèrent de nombreuses applications industrielles.

Tout comme les polyamides, à l'exception de leurs oligomères, les polyesters aromatiques ne sont pas biodégradables<sup>13,14</sup>.

L'influence du nombre de groupes méthylènes,  $y$ , sur la température de fusion des polyesters aromatiques,  $xGT$ , des poly(tétraméthylène dicarboxylate),  $PE(4,y)$ , et des poly(hexaméthylène dicarboxylate),  $PE(6,y)$ , est représentée sur la figure 1.1.

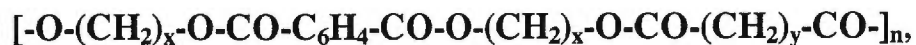


**Figure 1.1.** Variation de la température de fusion des  $xGT$ <sup>53, 58, 81</sup> des  $PE(4,y)$ <sup>42, 45, 35, 48</sup> et des  $PE(6,y)$ <sup>35, 46, 47</sup> en fonction des séquences méthyléniques  $x$  et  $y$ .



D'un autre côté, les matériaux à base de mélange de polymères constituent une famille dont l'importance ne cesse de croître. En effet, la combinaison des propriétés de différents polymères mélangés au sein d'un même matériau peut conférer à ce dernier des caractéristiques particulières, souvent difficiles ou impossible à obtenir avec un polymère pur. Les propriétés des copolymères ne dépendent pas seulement de la nature chimique et de la quantité relative des co-unités, mais aussi de la façon dont ces co-unités sont organisées le long de la chaîne polymérique. Il existe de différentes manières dans lesquelles ces co-unités peuvent être arrangées dans une séquence linéaire pour donner un copolymère formé par l'alternance de deux polymères A et B. Ainsi, par exemple, les propriétés physiques et mécaniques d'une série de copolyesteramides obtenue par polycondensation du poly(hexaméthylène adipate), PE(6,4), avec des diamines aliphatiques possédant un nombre variable de segments méthylène, ont été étudiées<sup>15,16</sup>. L'insertion des segments amides dans le squelette du polyester, augmente la rigidité par l'établissement des liaisons hydrogènes. En conséquence, les températures de fusion des copolyesteramides sont plus élevées que celles de PE(6,4) et d'autres polyesters aliphatiques linéaires. Par ailleurs, on a constaté que, relativement au PE(6,4), la dégradation enzymatique des copolyesteramides est notablement plus efficace<sup>16</sup>.

Le présent travail vise à étudier les propriétés d'une nouvelle famille de polyesters aromatique-aliphatiques, constituée d'une alternance régulière de segments x-méthylène téréphtalates et de segment y-méthylène dicarboxylates, de formule générale :



Ces matériaux seront conçus, synthétisés et caractérisés, surtout par diffraction des rayons X, afin d'en établir les structures cristallines.

On anticipe que ces nouveaux matériaux pourraient combiner les propriétés des poly(x-méthylène téréphtalates) et des polyesters aliphatiques. En particulier les températures de fusion pourront être intermédiaires aux poly(x-méthylène téréphtalates) et aux polyesters aliphatiques.

## **1.2 Caractérisation structurale des polymères**

### **1.2.1 Relation structure propriétés physiques**

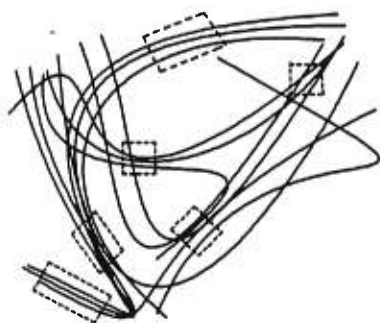
La connaissance des propriétés des polymères basée sur des paramètres structuraux a toujours été l'un des premiers objectifs de la science macromoléculaire. Bien que les efforts aient conduit à l'approfondissement des connaissances, on est toujours loin de répondre de manière précise aux phénomènes liés à la complexité structurale des chaînes, même pour celles ayant une composition aussi simple que le polyéthylène :  $[-CH_2-CH_2-]_n$ . Ce problème est lié d'une part, aux caractéristiques chimiques des chaînes et d'autre part, au grand nombre des conformations possibles qu'elles peuvent adopter.

Les polymères peuvent être séparés en deux classes selon leurs capacités de cristalliser : les polymères amorphes et les polymères semi-cristallins. Les premiers sont constitués d'une seule phase contenant des chaînes repliées au hasard, alors que dans les polymères semi-cristallins, on observe une phase amorphe au sein de laquelle se trouvent dispersés des petits domaines cristallins (cristallites) où les chaînes sont localement ordonnées. La structure des domaines cristallins peut être établie par l'interprétation des diagrammes de diffraction des

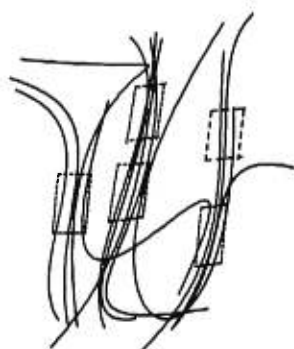
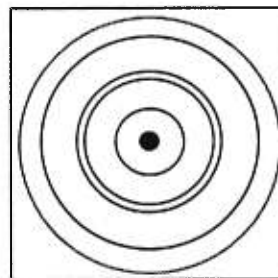
rayons X. La structure des régions amorphes n'est pas accessible. La connaissance de la structure cristalline permet souvent de mieux comprendre certaines propriétés physiques et mécaniques du polymère à l'état solide, telles que la tenacité des fibres, le point de fusion, le module d'élasticité, le module d'élasticité de Young etc <sup>17</sup>... Cependant, les propriétés physiques et mécaniques dépendent aussi des domaines amorphes et de l'interface entre les phases cristallines et amorphe ainsi que de leurs morphologies <sup>17</sup>. On connaît encore mal ce qui se passe lors du passage de la phase liquide à la phase vitreuse, les diverses étapes de cristallisation (formation de cristallites, de sphérulites etc...), la traction et la rétraction lorsqu'une tension est appliquée à l'échantillon. Ainsi, pour un même polymère, le taux de cristallinité, les dimensions et l'orientation des domaines cristallins, vont dépendre des conditions d'obtention de l'échantillon (température, vitesse de refroidissement, application de tension mécanique) <sup>17</sup>. Afin de mieux cerner ce qui se passe à l'échelle moléculaire lors de ces phénomènes et de tenter de relier ceux-ci aux propriétés physiques et mécaniques, des études structurales de plusieurs types de polymères ont été entreprises par de nombreuses équipes de chercheurs <sup>2, 17-21</sup>.

### **1.2.2 Structure cristalline des polymères**

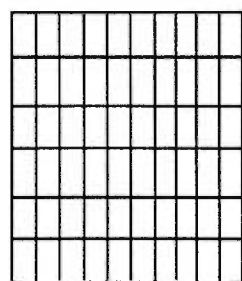
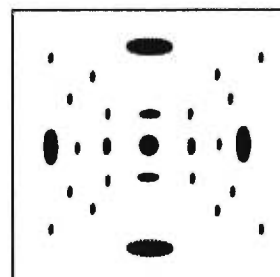
La diffraction des rayons X est la technique qui permet de révéler la structure des polymères, mais seulement dans les domaines cristallins. La structure de la phase amorphe ne peut être établie par cette technique. Plusieurs ouvrages, dont ceux d'Alexander <sup>22</sup> et de Vainshtein <sup>23</sup> traitent de la diffraction des rayons X appliquée aux polymères et décrivent les méthodes d'élucidation des structures des polymères et les problèmes qui s'y rattachent.



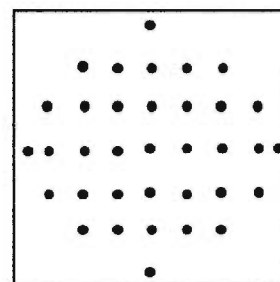
Echantillon polycristallin: cristallites désordonnées



Fibre étirée: cristallites orientées dans la même direction



Monocrystal: cristallites ordonnées dans les 3 directions de l'espace



**Figure 1.2.** Degré d'ordre dans un polymère et diagrammes de diffraction des rayons X correspondant.

L'analyse structurale d'un polymère par diffraction des rayons X requiert des films ou des fibres. L'interaction d'un faisceau de rayons X avec la fibre du polymère dépend du taux de cristallinité et du degré d'ordre des cristallites au sein de la phase amorphe. Lorsque les cristallites sont désordonnées à l'intérieur de la fibre, le diagramme de diffraction résultant est un diagramme de poudre, ou diagramme Debye-Scherrer (figure 1.2).

Dans beaucoup de fibres naturelles les chaînes sont déjà orientées; dans le cas des polymères synthétiques, l'orientation des domaines cristallins n'est obtenue qu'après étirement des fibres. A l'intérieur de ces échantillons, les cristallites sont alors orientées dans une même direction : la direction d'étirement de la fibre, conventionnellement associée à l'axe "c" de la maille cristalline.

Les faibles dimensions et l'orientation imparfaite des cristallites individuelles à l'intérieur de la fibre, ainsi que la présence d'une phase amorphe, ont pour effet de faire décroître très rapidement l'intensité des taches de diffraction observées dès que l'on s'écarte quelque peu du faisceau direct. Pour ces raisons, seulement un petit nombre de taches de diffraction est observé, ce qui ne facilite pas le travail. La détermination des dimensions de la maille, sa symétrie et du groupe d'espace sont souvent établis par essais et erreurs. De plus, le faible nombre d'observations ne permet pas d'avoir recours aux méthodes directes qui sont à la base des méthodes de résolution de structures cristallines d'atomes légers. Ces méthodes, ayant une base statistique, requièrent plusieurs centaines d'observations qui ne peuvent être obtenues qu'avec un cristal unique de taille convenable (0,5 x 0,5 x 0,5 mm).

La démarche habituelle consiste à générer des modèles pour lesquels l'énergie d'une chaîne isolée sera minimale. Ceci nécessite soit des synthèses de composés modèles apparentés

au polymère <sup>24-28</sup>, afin de déterminer leurs structures par diffraction des rayons X, soit l'utilisation de la modélisation moléculaire <sup>29-31</sup> (analyse conformationnelle). D'autre part, les méthodes spectroscopiques (FTIR, Raman et RMN du <sup>13</sup>C en phase solide) peuvent fournir des renseignements sur la conformation du polymère envisagé. En tenant compte de toutes ces informations, on arrive à proposer une conformation (ou plusieurs) décrivant la chaîne du polymère. Ces chaînes modèles sont ensuite disposées et orientées dans la maille cristalline, de la façon qui semble refléter le mieux l'ensemble des connaissances acquises pour le matériau considéré. Une fois que les interactions entre chaînes sont minimisées, les intensités calculées pour chaque modèle orienté seront comparées à celles enregistrées sur le film de diffraction des rayons X. Le modèle retenu, celui qui donne le meilleur accord visuel et quantitatif, représente la structure du polymère.

### 1.2.2.1 Description structurale d'un polymère

#### 1.2.2.1.1. Conformation

Il existe une infinité d'arrangements atomiques d'une séquence telle que  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ . Pour décrire l'un des arrangements ou la conformation adoptée par le polymère, on utilise les angles de torsion. Ainsi la description de la conformation d'une chaîne constituée de la succession d'atomes A-B-C-D-E-F-G-..., nécessite de préciser les angles de torsion autour de chacune des liaisons A-B, B-C, C-D, D-E, etc..en se référant aux conventions ci dessous.

Dans une chaîne d'atomes A-B-C-D, l'angle de torsion est l'angle dièdre formé entre les plans contenant les atomes A, B, C et celui qui contient les atomes B, C, D. L'angle de torsion entre les atomes A et D est considéré comme positif si la liaison A-B est tournée dans le sens des aiguilles d'une montre de moins de  $180^\circ$  en vue d'éclipser la liaison C-D. Les arrangements

stéréochimiques correspondant aux angles de torsion voisins de  $+60^\circ$  sont dits gauches<sup>+</sup>,  $g^+$ , ceux qui correspondent à des angles de torsion de  $-60^\circ$  sont appelés gauches<sup>-</sup>,  $g^-$ . De  $90^\circ$  à  $150^\circ$  et de  $-90^\circ$  à  $-150^\circ$ , les angles de torsion sont dits skew<sup>+</sup>,  $s^+$ , et skew<sup>-</sup>,  $s^-$ , respectivement. Ceux qui sont compris entre  $\pm 150^\circ$  et  $180^\circ$  sont dits trans, t.

La succession d'angles de torsion qui caractérisent une chaîne d'atomes trans, trans, gauche<sup>+</sup>, gauche<sup>+</sup>, trans, gauche<sup>-</sup>, trans, est écrite, sous forme abrégée, par  $t_2g_2^+tg^-$ .

#### 1.2.2.1.2. Période de fibre

A l'état cristallin, le motif chimique du polymère (ou un multiple simple) se répète de manière périodique. Cette périodicité, que l'on appelle la période de fibre, peut être évaluée à partir des films de diffraction du polymère. Il s'agit alors de la période de fibre expérimentale,  $p_o$ . Par ailleurs, il est possible de calculer la période de fibre,  $p_c$ , en tenant compte des distances et angles "standards" et pour chaque conformation désirée.

#### 1.2.2.2 Les polyesters aliphatiques linéaires

Des renseignements précis sur la conformation de ce type de polyesters ne pouvaient pas être obtenus à partir des composés modèles qui sont souvent liquides ou présentent des points de fusion trop bas pour être facilement cristallisables. Pour bâtir une chaîne de polymère, les auteurs ont souvent utilisé des paramètres géométriques (distances et angles entre les atomes) "standards"<sup>32</sup> pour chaque type de lien, suivi d'une analyse conformationnelle pour choisir la chaîne d'énergie minimale. Il faut aussi s'assurer que la période de fibre observée coïncide avec la période de fibre expérimentale. Les paramètres "standards" sont rassemblés dans le tableau 1.1.

Même si les polyesters aliphatiques ont été les premiers polymères étudiés par diffraction des rayons X <sup>2</sup>, très peu de structures cristallines ont été établies <sup>33-36</sup>. Nous rappellerons ci-dessous, celles qui pourront, entre autres, nous servir de point de comparaison lors des études structurales de la série des poly(oligométhylène téréphthalate dicarboxylates).

Distances, Å		Angles de valence, deg	
C(sp <sup>3</sup> )-C(sp <sup>3</sup> )	1,53	C(sp <sup>3</sup> )-C(sp <sup>3</sup> )-C(sp <sup>3</sup> )	109,5
C(sp <sup>3</sup> )-O	1,45	C(sp <sup>3</sup> )-C(sp <sup>3</sup> )-O	111,6
O-C(sp <sup>2</sup> )	1,33	C(sp <sup>3</sup> )-O-C(sp <sup>2</sup> )	115
C(sp <sup>2</sup> )-C(sp <sup>3</sup> )	1,49	O-C(sp <sup>2</sup> )-C(sp <sup>3</sup> )	115
C = O	1,20	C(sp <sup>2</sup> )-C(sp <sup>3</sup> )-C(sp <sup>3</sup> )	110
C - H	0,98	O - C = O	125
		C-C(sp <sup>2</sup> )=O	120

**Tableau 1.1.** Distances et angles de valence "standards" pour les polyesters aliphatiques.

Pendant les années 1930, Fuller et Erickson <sup>2</sup> ont publié les diagrammes de fibre et les valeurs des périodes de fibre, pour des polyesters à base d'éthylène glycol, les PE(2,y). Fuller et al.<sup>37</sup> ont étudié les polyesters à base de triméthylène glycol, les PE(3,y). Plus tard, les premières structures cristallines ont été établies par Turner-Jones et Bunn <sup>33</sup> pour le poly(éthylène adipate), P(2,4), et le poly(éthylène subérate), P(2,6). Ueda et al. <sup>34</sup> ont étudié les structures cristallines du poly(éthylène oxalate), P(2,0), et du poly(éthylène succinate), P(2,2).



Il a été rapporté <sup>35</sup> que les polyesters aliphatiques PE(x,y), pour lesquels l'un des membres x et/ou y est impair, cristallisent dans le système orthorhombique, alors que ceux où les deux sections x et y contiennent un nombre pair de groupements méthyléniques, cristallisent dans le système monoclinique.

#### 1.2.2.2.1. Poly(éthylène dicarboxylates), PE(2,y)

Pour les premiers membres de cette famille, PE(2,0) et PE(2,2), les périodes de fibre observées sont plus courtes que celles calculées pour des unités chimiques en conformations totalement étirées.

Le poly(éthylène oxalate), PE(2,0), cristallise dans un système orthorhombique, possède une période de fibre qui correspond au double du motif chimique. Il adopte une conformation  $t_5g^+t_5g^-$  où les angles de torsion gauches sont localisés dans la partie glycolique. Le cas du PE(2,2) fait exception à la "règle" citée ci-dessus; il cristallise dans un système orthorhombique et un raccourcissement de 1,47 Å a été noté. De ce fait, trois conformations ont été rapportées. Fuller <sup>38</sup> décrit cette chaîne par  $(tg^+tg^-)_2$ , alors que Bunn <sup>39</sup> rapporte la conformation  $(tg^+)_2(tg^-)_2$ . Ueda et al. <sup>32</sup> proposent  $t_3g^+t_3g^-$ . Dans les trois cas, les auteurs proposent des angles de torsion gauches au sein des chaînes glycolique et acide. Ueda et al. rejettent le modèle de Bunn à la suite de considérations de symétrie spatiale. Parmi, les deux autres arrangements proposés, le modèle suggéré par Ueda et al. donne le meilleur accord entre les facteurs de structures calculés et observés. Plus tard, les travaux de modélisation moléculaire de Liao et Boyd <sup>40</sup>, sur les structures des polyesters aliphatiques et leurs arrangements cristallins, ont confirmé le choix de la conformation  $t_3g^+t_3g^-$ .

Pour les autres membres de cette même famille, PE(2,y), avec  $y = 4, 6, 7$  et  $8$ , la différence entre les périodes de fibre observées et calculées pour une conformation toute trans, est systématiquement de  $0,5 \text{ \AA}$ . Alors qu'avec les mêmes acides, cet écart n'est que de  $0,2 \text{ \AA}$  pour la famille des poly(décaméthylène dicarboxylates), PE(10,y), qui adoptent aussi une conformation presque totalement étirée. Fuller et Frosh<sup>41</sup> proposent qu'une légère déformation des chaînes des poly(éthylène dicarboxylates) avec  $y \geq 4$  soit localisée dans le segment glycolique. Cette suggestion a été confirmée plus tard par Turner-Jones et Bunn<sup>33</sup> lors de l'établissement des structures du poly(éthylène adipate), PE(2,4), et du poly(éthylène suberate), PE(2,6). La ressemblance des diagrammes de fibre enregistrés pour les deux polyesters, suggère que les chaînes ont des conformations voisines et qu'elles sont disposées de la même manière dans la maille cristalline. Les diagrammes de fibre enregistrés du PE(2,4) contiennent d'autres taches de diffraction de faibles intensités qui ne peuvent pas être indexées dans la maille et le groupe d'espace ( $P2_1/a$ ) choisis. Relativement aux autres réflexions observées sur les films de diffraction, l'intensité de la réflexion  $(10\bar{1})$ , qui est interdite par la symétrie du groupe spatial, varie considérablement en fonction<sup>33</sup> des conditions des préparations des fibres. Ces réflexions additionnelles ont été attribuées à une autre forme cristalline, probablement orthorhombique.

#### 1.2.2.2.2. Poly(tétraméthylène dicarboxylates), PE(4,y)

Ces polyesters sont souvent dimorphes. Dans cette famille, les mailles de quelques polyesters aliphatiques sont connues, et seulement quelques renseignements ont été dégagés concernant la structure; aucune structure complète n'a été établie par diffraction des rayons X.

Cette famille constitue le segment aliphatique des poly(tétraméthylène téréphthalate dicarboxylates) que nous étudions dans ce travail.

Le poly(tétraméthylène succinate), PE(4,2), présente actuellement un intérêt considérable pour les écologistes<sup>3-7</sup>. Récemment, Ichikawa et al.<sup>42</sup> ont analysé les diagrammes de fibre du PE(4,2). Les auteurs ont souligné l'existence de deux formes cristallines. La forme relâchée (forme  $\alpha$ ) dont la période de fibre observée ( $p_o = 10,85 \text{ \AA}$ ) est  $1,41 \text{ \AA}$  plus courte que celle calculée pour une conformation entièrement trans, présente des angles de torsion gauches au sein de la partie glycolique et adopte donc la conformation  $t_7g^+tg$ <sup>42</sup>. La forme  $\beta$ , qui apparaît lors de l'étirement de la fibre, a une périodicité,  $p_o$ , de  $11,90 \text{ \AA}$ , indiquant que la conformation adoptée par les chaînes de cette forme est presque entièrement trans ( $t_{10}$ ). La différence entre  $p_o$  et  $p_c$  est de seulement  $0,36 \text{ \AA}$ . Les modifications conformationnelles survenues au cours de la transformation  $\alpha \rightarrow \beta$  sont localisées dans la section tétraméthylène. Une année plus tard, Ihn et al.<sup>43</sup> ont étudié la morphologie du PE(4,2) par microscopie et diffraction électronique. Plus récemment, Ichikawa et al.<sup>44</sup>, ont élucidé le mécanisme de transition entre la phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$ , par un travail de diffraction des rayons X soutenu par une étude dynamique infrarouge. En infrarouge, la forme  $\alpha$  est caractérisée par les bandes d'absorption à  $920$  et  $950 \text{ cm}^{-1}$ , alors que la bande d'absorption à  $977 \text{ cm}^{-1}$  est assignée à la forme  $\beta$ . En diffraction des rayons X, la réflexion méridienne (103) à  $d = 3,548 \text{ \AA}$ , a été attribuée à la variété  $\alpha$ . La forme  $\beta$ , est caractérisée par la réflexion méridienne à  $d = 3,952 \text{ \AA}$ . Cette transition est réversible et la forme  $\alpha$  est plus stable à la température ambiante.

Le poly(tétraméthylène adipate), P(4,4), existe sous deux formes cristallines, une forme  $\alpha$  qui est obtenue à la température de  $55^\circ\text{C}$  à partir d'un film orienté pendant plusieurs jours.

La forme  $\alpha$  appartient au système monoclinique. La forme  $\beta$  est prédominante dans un film orienté, préparé par fusion et trempé. Cette forme cristallise dans le système orthorhombique<sup>45</sup>. Les deux formes cristallines ont pratiquement la même période de fibre. Les auteurs<sup>45</sup> rapportent les similitudes qui existent entre leurs diagrammes de fibre et ceux des PE(2,4) et PE(2,6), interprétés par Turner-Jones et Bunn<sup>33</sup>. Ils proposent que la distorsion des chaînes dans la forme  $\alpha$  est localisée dans le segment acide<sup>45</sup>. Une transformation spontanée de la forme  $\beta$  à la forme  $\alpha$  se produit lentement à la température ambiante, indiquant que la forme  $\alpha$  est la plus stable. L'étude par modélisation moléculaire de Liao et Boyd<sup>40</sup>, sur les structures des polyesters aliphatiques et leurs arrangements cristallins, confirme que la distorsion des chaînes du segment acide dans la forme  $\alpha$  est compatible avec un angle monoclinique  $\beta$  de  $45^\circ$ .

Le poly(tétraméthylène subérate), PE(4,6), n'a fait l'objet d'aucune étude structurale.

Le poly(tétraméthylène sébacate), PE(4,8), n'a pas été étudié par la diffraction des rayons X. Néanmoins, Deguire<sup>35</sup>, en étudiant la diffraction électronique des membres de la famille de poly(oligométhylène sébacates), PE(x,8), où x prend les valeurs de 2 à 8, 10 et 12, remarqua que la symétrie de tous les clichés de diffraction électronique (section hk0) est la même quelle que soit la parité de x. En supposant que les chaînes du polyester sont en conformation toute trans et que la valeur de l'angle  $\beta$  est la même que celles des structures des PE(2,8) et PE(6,8)<sup>46</sup>, l'auteur proposa des dimensions pour la maille monoclinique du PE(4,8).

#### 1.2.2.2.3. Poly(hexaméthylène dicarboxylates), PE(6,y)

Une autre famille, celle des polyesters aliphatiques à base de segments hexaméthylène glycol, PE(6,y), constitue le fragment aliphatique des poly(hexaméthylène téréphtalate

dicarboxylates). Aylwin et Boyd <sup>47</sup> ont utilisé les polyesters aliphatiques linéaires comme modèle pour les processus de relaxation des polymères cristallins. Ils ont étudié les diagrammes de fibre et de poudre du poly(hexaméthylène adipate), PE(6,4). Les diagrammes de fibre présentent les mêmes caractéristiques que celles rapportées par Minke et Blackwell <sup>45</sup> pour le PE(4,4) et par Turner-Jones pour le PE(2,4) <sup>33</sup>. Par conséquent, les auteurs considèrent que PE(6,4) cristallise dans une maille orthorhombique ( $a = 10,08$ ,  $b = 7,32$ ,  $c = 16,83$  Å) contenant quatre chaînes de polyester. Cette maille orthorhombique est semblable à celles établies d'une part, par Ueda et al. <sup>34</sup> pour le PE(2,2) et d'autre part, par Minke et Blackwell <sup>45</sup> pour la variété  $\beta$  du PE(4,4). Le raccourcissement de la période de fibre indique que la chaîne n'est pas en conformation entièrement étirée. La structure n'a pas été établie. Néanmoins, dans leur étude théorique, Liao et Boyd <sup>40</sup> assument que les distorsions structurales sont localisées dans le segment acide. Deguire <sup>35</sup> a réexaminé les travaux d'Aylwin et Boyd <sup>47</sup> et a proposé une maille monoclinique, contenant deux chaînes de PE(6,4).

Le poly(hexaméthylène sébacate), PE(6,8), a fait l'objet de plusieurs études structurales. Kanamoto et al. <sup>46</sup> ont étudié la croissance des cristaux par microscopie électronique et ont tenté d'établir la structure cristalline du PE(6,8) par diffraction des rayons X. Ces auteurs proposent une maille monoclinique, par indexation des taches les plus intenses, et suggèrent une modification orthorhombique pour des raies très faibles localisées le long des strates et quelques faibles réflexions. La périodicité observée indique que les chaînes sont en conformation planaire zigzag puisque la période calculée  $p_c = 22,34$  Å est très proche de la valeur expérimentale,  $p_o = 22,15$  Å. Le groupe d'espace n'a pas été établi. L'étude entreprise par Liao et Boyd <sup>40</sup> montre que les chaînes du PE(6,8) peuvent adopter deux conformations

d'énergie voisine : une conformation entièrement trans ( $E_{\text{trans}} = -79$  kJ/mol) et une autre possédant des angles non-trans ( $E_{\text{non-trans}} = -50$  kJ/mol). La conformation entièrement trans semblerait être favorisée. Les mailles monocliniques proposées sont plus petites que celle établie par Kanamoto et al.<sup>46</sup>. Par contre, la période de fibre est un peu plus élevée (22,34 Å au lieu de 22,15 Å). Une combinaison de la diffraction des rayons X et de la diffraction électronique des plans (hk0) du PE(6,8), a permis à Deguire<sup>35</sup> de confirmer la maille monoclinique proposée par Kanamoto et al.<sup>46</sup>. Après détermination du groupe d'espace le plus probable ( $P2_1$ ), l'auteur a établi la structure et l'a confirmée par le bon accord entre les facteurs de structure calculés et observés, et ceci pour les diagrammes de fibre et ceux de diffraction électronique du PE(6,8). Jourdan<sup>36</sup> a réexaminé la structure de PE(6,8), en exploitant les résultats de Deguire et en utilisant de plus, une méthode particulière de collection et d'analyse des intensités diffractées par les poudres polycristallines : l'adaptation du diffractomètre Enraf Nonius CAD-4, conçu pour des mesures d'intensités diffractées par un monocristal, à une mesure quantitative des intensités par une poudre. Ensuite, une optimisation de la géométrie des chaînes par des méthodes de la modélisation moléculaire et leur arrangement dans la maille a été effectuée au sein du système de programmes Cerius<sup>2</sup><sup>48</sup>. L'arrangement le plus probable, celui proposé par Deguire, a été confirmé par l'accord entre les facteurs de structure calculés et observés.

Le tableau 1.2, permet de comparer les dimensions des mailles cristallines des différentes études structurales des polyesters aliphatiques linéaires, PE(x,y).

	$p_c$ , Å (motif /période)*	Maille			Système cristallin et groupe spatial	Conformation de la chaîne	Références
		a, Å	$\alpha$ , deg				
		b	$\beta$	c			
			$\gamma$				
PE(2,0)	12,40 (2)*	6,44 6,22 11,93			Orthorhombique	$t_{5g^+}t_{5g^-}$	34
PE(2,2)	9,80	7,60 10,75 8,33			Orthorhombique	$t_{3g^+}t_{3g^-}$	34
PE(2,4)	12,22	5,47 7,23 11,72	113,30		Monoclinique $P2_1/a$	toute trans	33
PE(4,2)	12,26	5,23 9,08 10,85 11,90	123,90		Monoclinique	$t_{7g^+}t_{7g^-}$  ~ trans	42-44
PE(4,4)	14,66	6,70 8,00 14,20	45,50		Monoclinique	~ toute trans	45
		10,05 8,11 14,66			Orthorhombique	toute trans	
PE(4,8)	15,74	5,34 6,75 15,54	115		Monoclinique $P2_1$	toute trans	35
PE(6,4)	17,03	10,08 7,32 16,83			Orthorhombique	toute trans	47, 35
		5,56 7,34 16,83	114		Monoclinique $P2_1$	toute trans	
PE(6,8)	22,34	5,52 7,40 22,15	115		Monoclinique $P2_1$	toute trans	46, 35, 36

**Tableau 1.2.** Comparaison des données cristallographiques et des conformations des chaînes des PE(x,y).

### 1.2.2.3 Les polyesters aromatiques

Comme nous l'avons signalé plutôt, des informations précises sur la géométrie et les conformations des chaînes des polyesters, sont dérivées de l'étude structurale de petites molécules rappelant la structure chimique du polyester envisagé. Ainsi, des structures de dibenzoate d'alcanes et de leurs dérivés substitués en position ortho, méta et para ont été déterminées par diffractions des rayons X<sup>25-28</sup> et étudiées par les méthodes spectroscopiques (IR<sup>49, 50</sup>, RMN<sup>51, 52</sup>), dans le but d'établir les conformations les plus probables des séquences méthyléniques des poly(x-méthylène téréphtalates), xGT.

A l'heure actuelle, plusieurs xGT ont été examinés par diffraction des rayons X. Dans le cas le plus favorable, la structure complète a été établie, dans d'autres cas, la maille est connue, et seulement quelques indications ont été dégagées concernant la structure.

#### 1.2.2.3.1. Poly(éthylène téréphtalates), 2GT

Sur le diagramme de fibre de 2GT<sup>53</sup>, obtenu à partir d'une fibre étirée et cristallisée, les réflexions ne sont pas rigoureusement alignées sur les strates; ceci est dû à une faible inclinaison des cristallites par rapport à l'axe d'étirement ("tilting"). Ce phénomène qui semble à priori gênant permet en fait de lever certaines ambiguïtés. La période de fibre déterminée est de 10,80 Å. Le calcul donne une périodicité de 11,0 Å pour une conformation totalement étirée. Il existe donc un raccourcissement de 2 % par rapport à la conformation toute trans.

#### 1.2.2.3.2. Poly(tétraméthylène téréphtalates), 4GT

Comme dans les cas de polyesters aliphatiques à base de segment tétraméthylène glycol, le 4GT est aussi dimorphe<sup>54, 55</sup>. Deux formes cristallines ( $\alpha$  et  $\beta$ ) distinctes ont été



décrites dans la littérature <sup>56-61</sup>; la forme  $\alpha$  est relâchée alors que la forme  $\beta$  apparaît lorsque la fibre est sous tension. Ici encore, les taches de diffraction ne sont pas rigoureusement alignées; ceci est dû à une faible inclinaison des cristallites ( $\sim 5^\circ$ ) par rapport à l'axe d'étirement. Les auteurs qui ont étudié la forme  $\alpha$  s'entendent pour proposer une conformation gauche-trans-gauche. Par contre, la conformation de la forme étirée ( $\beta$ ), est toujours sujette à interprétation.

Plusieurs travaux indiquent que la différence observée entre les structures des deux formes est due essentiellement à une modification de la conformation du fragment tétraméthylène, sans la modification du système cristallin. En effet, Yokouchi et al. <sup>58</sup> proposent que la transition est une modification de la conformation qui passe de  $s^-s^+t^+s^+$  (forme  $\alpha$ ) à  $ts^+ts^+$  (forme  $\beta$ ). Concurrentiellement, Hall et Pass <sup>59</sup>, proposent, une conformation différente pour la forme  $\beta$ . Ils suggèrent que la transformation s'effectue entre la conformation  $s^-s^+t^+s^+$  (forme  $\alpha$ ) et la conformation  $tttt$  (forme  $\beta$ ). Dans une étude comparative des structures publiées de 4GT, Desborough et Hall <sup>60</sup>, en se servant des données cristallographiques d'une série de dibenzoate alcanes <sup>25, 26</sup>, rejetaient la structure de Yokouchi et al. <sup>58</sup> : lors de l'affinement de la structure, ces derniers avaient traité les taches 100 et 110, comme une seule réflexion. Des études structurales par spectroscopie infrarouge et Raman <sup>62-66</sup>, ont permis de discerner les différentes vibrations correspondantes aux phases cristallines et amorphes du 4GT. Les différences majeures sont observées dans les régions des modes de vibration des méthylènes. Dans le domaine de déformation des méthylènes ("rocking"), qui s'étend entre  $800 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ , les bandes d'absorption apparaissant vers  $938 \text{ cm}^{-1}$  (plus intense) et vers  $960 \text{ cm}^{-1}$  (moins intense) sont présentes dans les spectres de la phase amorphe. La forme  $\alpha$  est caractérisée par la bande d'absorption situées vers  $917 \text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée <sup>62, 63</sup> à la conformation non-trans

non-gauche des structures établies par Mencik<sup>57</sup> et par Hall et Pass<sup>59</sup>. Les bandes d'absorption à 840 et 960  $\text{cm}^{-1}$  sont assignées<sup>62, 63</sup> à une conformation toute trans de la séquence tétraméthylénique. Ces fréquences caractérisent donc la forme  $\beta$ . En dehors de cet intervalle, la forme  $\alpha$  est caractérisée par la bande d'absorption située à 752  $\text{cm}^{-1}$ . Dans le domaine de cisaillement des méthylènes, qui s'étend entre 1300 - 1550  $\text{cm}^{-1}$ , les bandes d'absorption situées vers 1322 et 1350  $\text{cm}^{-1}$ , existent dans les spectres de la phase amorphe. Elles sont plus intenses dans les spectres de la forme  $\alpha$  et souvent disparaissent sous tension dans la forme  $\beta$ .

D'autres études, conduites par RMN du  $^{13}\text{C}$  à l'état solide<sup>67-69</sup>, semblent indiquer que le fragment tétraméthylène est essentiellement inchangé au cours de la transition  $\alpha \rightarrow \beta$  et que la contraction observée dans la forme  $\alpha$  est due à un changement conformationnel impliquant le groupement téréphtaloyle, qui constitue la force motrice de l'arrangement moléculaire dans la maille.

En dehors du cas du 4GT, les modifications structurales induites par application d'une tension à la fibre, ont été rapportée pour la kératine<sup>70, 71</sup>, le poly(oxyde d'éthylène), (PEO)<sup>72</sup> ainsi que dans une série de copolymères du poly(tétraméthylène téréphtalate) et du poly(oxyde de tétraméthylène), (4GT)-(PMO)<sup>73</sup>.

Le mécanisme de la transition de la forme  $\alpha$ -4GT à la forme  $\beta$ -4GT a été examiné par Tashiro et al.<sup>74</sup> et par Roebuck et al.<sup>75</sup> qui ont aussi étudié la stabilité de la forme  $\beta$ , sous une tension résiduelle. Ces auteurs concluent que la transition est réversible et que la forme  $\alpha$  est la plus stable à la température ambiante.

#### 1.2.2.3.3. Poly(hexaméthylène téréphtalates), 6GT

Les indexations des diagrammes de fibres du 6GT, effectuées par Bateman et al.<sup>76</sup>, Goodman<sup>77</sup>, Joly et al.<sup>56</sup> et Hall et Ibrahim<sup>78</sup>, ne sont pas satisfaisantes : mis à part, leur accord sur la période de fibre observée, les autres paramètres de maille divergent et ne permettent pas d'indexer le diagramme de fibre du 6GT. Par ailleurs, les intensités des taches de diffraction dans leurs diagrammes de fibres, sont influencées par le traitement auquel la fibre a été soumise. Pour remédier cette situation, Brisse et al.<sup>79, 80</sup> ont étudié la morphologie du 6GT, par microscopie et diffraction électronique. Les auteurs proposent trois formes cristallines différentes : une forme monoclinique et deux autres formes tricliniques. Ainsi, la combinaison des diffractions des rayons X et électronique a permis d'indexer avec satisfaction le diagramme de fibre qui contient les différentes formes cristallines. Les auteurs ont aussi établi les structures cristallines des formes tricliniques et ont montré quantitativement comment les chaînes sont organisées à l'intérieure des mailles, ainsi que la relation qui existe entre elles. La forme I, triclinique, diffère de la forme II par un doublement du paramètre b de la maille. La forme III, monoclinique, contient quant à elle, six chaînes par maille. Des observations tout à fait similaires ont été rapportées par Turner-Jones et Bunn<sup>33</sup>, lors de la résolution de la structure du PE(2,4), par Mink et Blackwell<sup>45</sup> pour le PE(4,4) et par Kanamoto et al.<sup>46</sup> pour le PE(6,8). Les trois mailles du 6GT ont la même période de fibre qui coïncide exactement avec celle calculée à partir de la structure cristalline du dibenzoate d'hexaméthylène glycol<sup>26a</sup>, indiquant que dans les trois formes, les chaînes du polyester sont en conformation entièrement étirée. La différence entre les trois polymorphes, provient des différents modes d'organisation des chaînes dans leurs mailles respectives. Dans le cas de la forme III (monoclinique),

l'arrangement des chaînes est presque hexagonal compact. Dans les cas des mailles tricliniques, l'association des chaînes peut être aussi décrite comme hexagonale compacte mais plus déformée que dans le cas de la forme monoclinique.

Le tableau 1.3 résume les différentes études structurales réalisées pour les polyesters aromatiques. Des informations <sup>81</sup> sur les membres de cette série ayant plus de six groupes méthylène (7 à 10GT), indiquent que ceux qui possèdent un nombre paire de carbone sont en conformation entièrement étirée, alors que ceux possédant un nombre impair sont en conformation contractée, donc contenant un ou plusieurs angles de torsion gauche.

	$p_c$ , Å (motif/période)*	$p_o$ , Å	Conformation de la chaîne glycolique	Références
2GT	11,05	10,80	trans ( $t_3$ )	53
3GT	24,18 (2)*	18,64	$tg^+g^+t / tg^-g^-t$	82, 83
4GT	13,17	$\alpha$ 11,59 - 11,67	$s^-s^+ts^+s^+$	56 - 61
		$\beta$ 12,90 - 13,00	~ trans ( $t_5$ )	58 - 60
5GT	29,02 (2)*	$\alpha$ 24,70	contractée	84
		$\beta$ 28,20	~ trans ( $t_6$ )	85
6GT	16,07	(3 formes) 15,74	trans ( $t_7$ )	79, 80

**Tableau 1.3.** Comparaison des périodes de fibre calculée et observée, et conformations des polyesters aromatiques xGT.

## 2. RESULTATS et DISCUSSION

### 2.1 Synthèse

Dans la plus part des cas, les polyesters sont préparés par des réactions de polycondensation entre un diol et un diacide ou l'un de ses dérivés. Tel qu'illustré sur la figure 2.1, l'analyse rétrosynthétique à partir de la formule générale de la série des poly(oligométhylène téréphtalate dicarboxylates), nous permet d'envisager deux voies d'accès:

La voie I est la polycondensation des bis(x-hydroxyalkyl)dicarboxylates, BHAD, avec l'acide téréphtalique ou ses dérivés, alors que dans la voie II, il s'agit de la polycondensation des bis(x-hydroxyalkyl)téréphtalates, BHAT, avec les acides dicarboxyliques ou leurs dérivés.

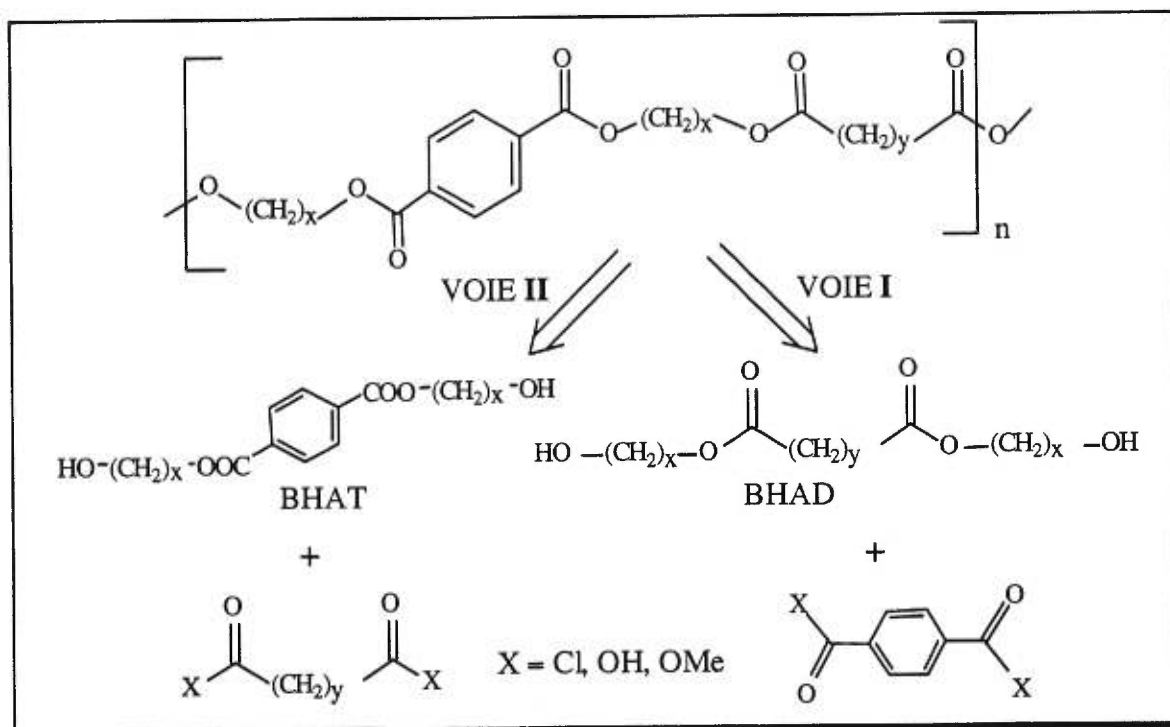


Figure 2.1. Rétrosynthèse des poly(x-méthylène téréphtalate dicarboxylates).

La mise en oeuvre des réactions I et II présuppose la préparation des dérivés BHAD et des dérivés BHAT, des diols, qui seront soumis respectivement aux réactions classiques de polycondensation avec le chlorure de téréphtaloyle et les diacides carboxyliques linéaires ou leurs dérivés.

### 2.1.1 Préparation des BHAT et des BHAD

Les dérivés BHAD et BHAT ont en commun une réaction sur les glycols choisis (schéma 2.1). Deux méthodes ont été envisagées pour leurs préparations.

Méthode I :

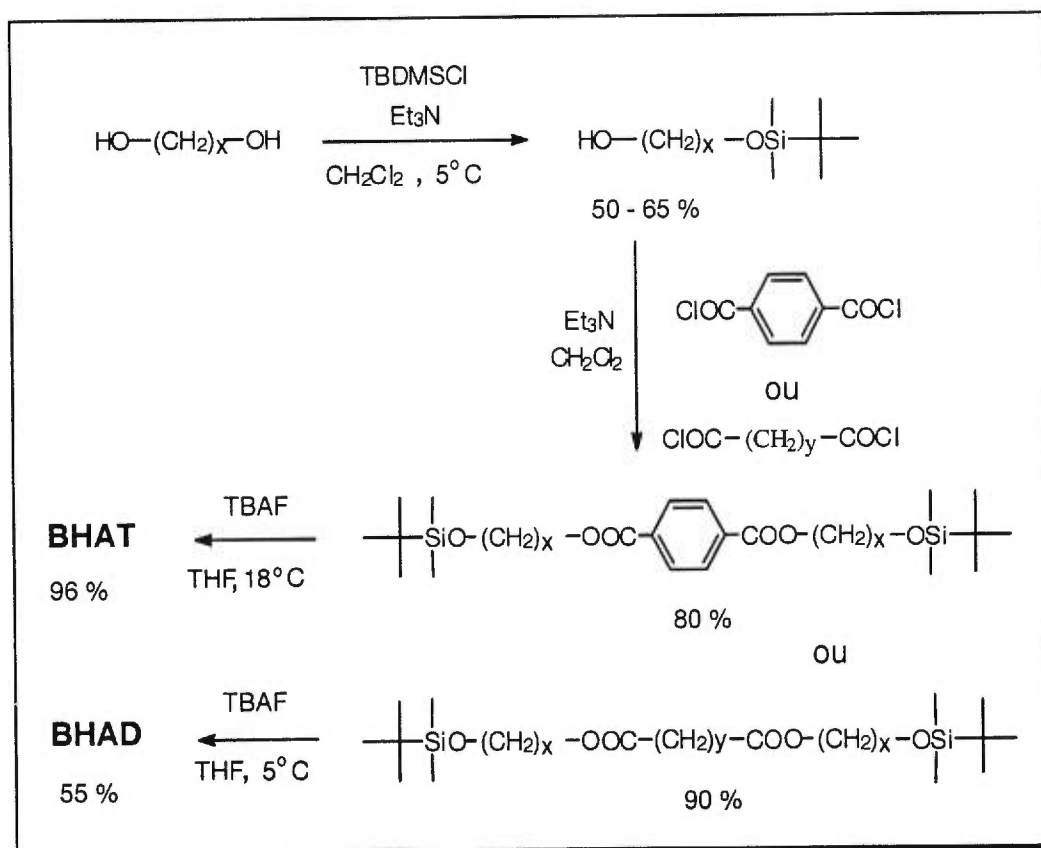


Schéma 2.1. Préparation des BHAT et des BHAD par protection des glycols.

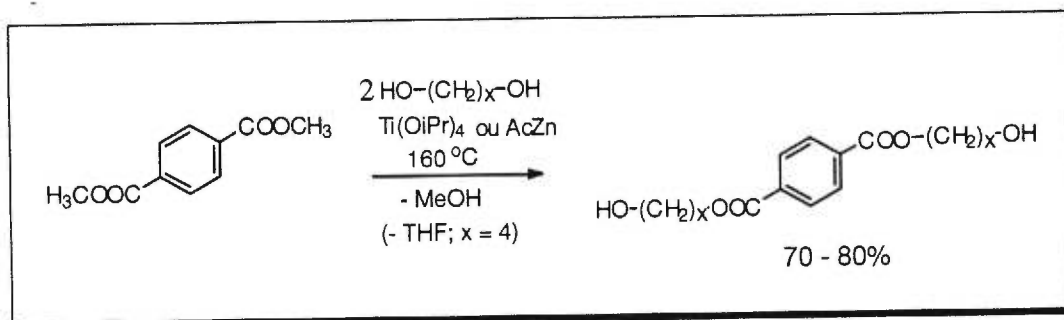
Quelques essais préliminaires menés pour la préparation de ces dérivés par la méthode I, ont fait apparaître certaines limitations :

- la réaction de protection est toujours accompagnée de la formation de dimères,
- l'étape d'acylation nécessite deux équivalents des diols protégés,
- l'étape de déprotection nécessite aussi deux équivalents de fluorure de tétrabutylammonium, TBAF, et le caractère basique de ce dernier a posé des problèmes pour la formation des BHAD. La purification par distillation des produits liquides qui peut conduire à la formation des polyesters aliphatiques ou des polyesters aromatiques selon le cas envisagé, a été écartée et tous les produits ont été purifiés par chromatographie "flash".

Pour toutes ces raisons et à cause des rendements souvent aléatoires, cette méthode qui comporte trois étapes obligatoires a été abandonnée.

Une seconde méthode <sup>86</sup> (méthode II) simple et efficace comportant une seule étape nous a permis de préparer, en quantités suffisantes et avec des rendements raisonnables, les dérivés BHAT. Il s'agit d'une réaction de transestérification entre le diméthyl téréphtalate, DMT, et les diols choisis, catalysée par l'oxyde de tétraisopropyl titane (IV),  $Ti(OiPr)_4$ , pour le 1,3-propandiol, 1,4-butandiol et 1,6-hexandiol, et par l'acétate de zinc, AcZn, pour le cas de l'éthylène glycol. Dans cette méthode, le produit de la réaction est isolé par une extraction classique du mélange réactionnel avec du chloroforme, suivie d'une recristallisation successivement dans l'eau et le benzène pour fournir les bis(2-hydroxyéthyl)téréphtalate, BHET; bis(3-hydroxypropyl)téréphtalate, BHPT; bis(4-hydroxybutyl)téréphtalate, BHBT et bis(6-hydroxyhexyl)téréphtalate, BHHT, purs avec des rendements voisins de 80%.

## Méthode II :



**Schéma 2.2.** Préparation des BHAT par transestérification catalytique.

Bien que la méthode I ait été abandonnée, les échantillons purs des BHAT préparés pour  $x = 2, 4$  et  $6$ , ont servi de référence pour la méthode II.

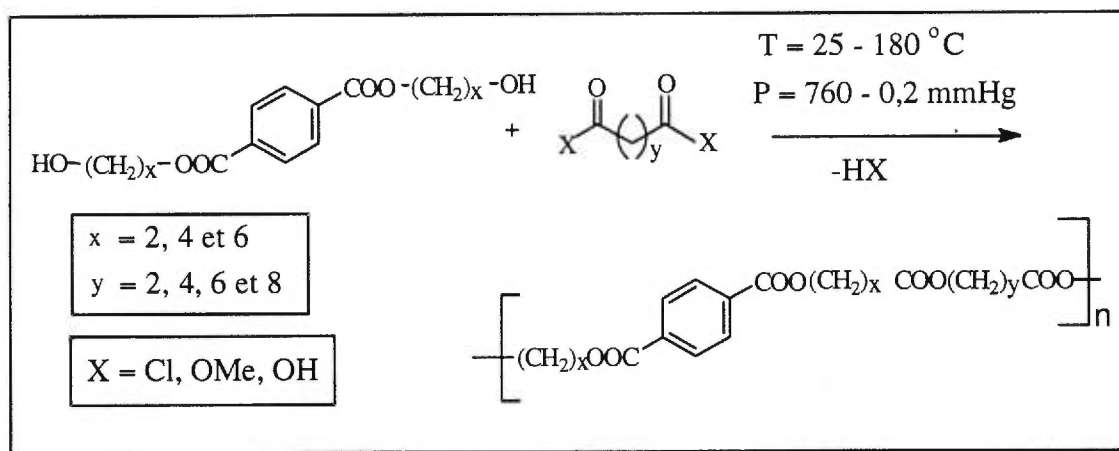
L'objectif étant clairement défini, il restait à optimiser les conditions des réactions de polycondensation pour assurer l'alternance des segments  $x$ -méthylène téréphtalates avec les segments  $y$ -méthylène dicarboxylates. En plus, afin d'établir les structures cristallines par diffraction des rayons X, les masses moléculaires résultantes doivent être convenables pour pouvoir extruder des fibres et orienter leurs cristallites selon une seule direction.

### 2.1.2 Synthèse des polyesters

Les dérivés BHAD sont des liquides et la formation des polyesters aliphatiques au cours de la réaction de polycondensation, qui nécessite des températures élevées, est inévitable. Nous avons donc abandonné la voie I pour ne nous consacrer qu'à la voie II (voir page 25), c'est à dire la polycondensation des dérivés BHAT avec les diacides carboxyliques ou leurs dérivés. Le schéma 2.3 résume la préparation des polyesters aromatique-aliphatiques envisagés.



Il est à noter que dans ce type de polyesters, le problème essentiel concerne la réaction de transestérification entre deux familles d'esters, l'une aromatique et l'autre aliphatique. Donc, afin d'éviter l'échange entre ces deux types d'esters, nous avons choisi, dans un premier temps, d'opérer dans des conditions douces. Pour cela, nous avons procédé par l'approche d'estérification avec les chlorures d'acide dicarboxyliques.



**Schéma 2.3.** Préparations des poly(oligométhylène téréphtalate dicarboxylates)

### 2.1.2.1 Estérification avec les chlorures d'acide

#### 2.1.2.1.1. Poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates)

Pour produire cette nouvelle famille de polyesters, nous avons opéré à la température ambiante en faisant réagir dans le dichlorométhane, un mélange équimoléculaire de BHBT avec les chlorures d'acide dicarboxyliques (succinoyl, adipoyl, subéroyle et sébacoyl). La pyridine (200 mol%) a été utilisée pour déplacer l'équilibre vers la formation du polyester envisagé. Dans les cas tels que le poly(tétraméthylène téréphtalate succinate), PTMTS, et son analogue adipate, PTMTA, les masses moléculaires résultantes ne sont pas assez élevées pour

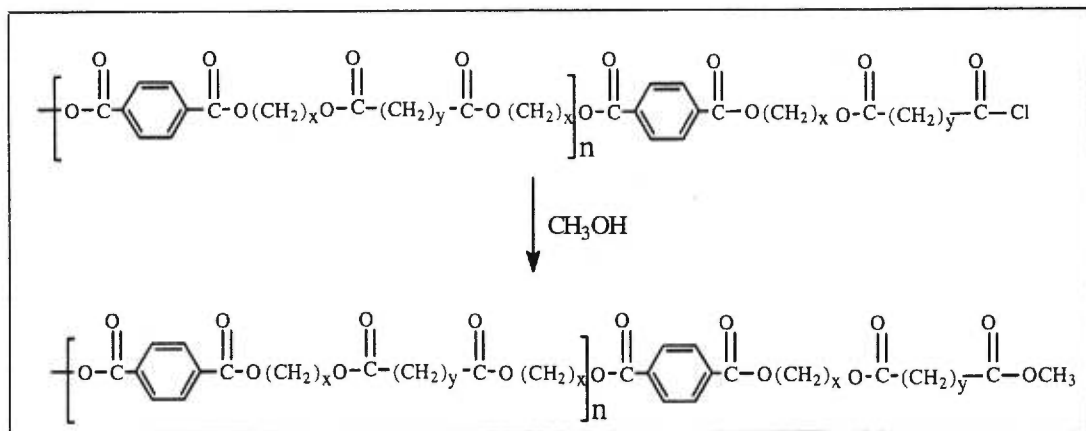
nous permettre même d'en étirer des fibres. En plus, une purification extensive est nécessaire pour éliminer le chlorure de pyridinium. Celle-ci a été réalisée par précipitation du polyester à partir d'une solution de dichlorométhane avec le méthanol, redissolution et répétition de cette opération plusieurs fois. Nous avons donc décidé d'opérer sans le dichlorométhane et d'augmenter la température. L'acide chlorhydrique généré au cours de la réaction est entraîné par un courant d'azote. La température choisie, qui varie entre 120 et 160°C, est voisine de la température de formation du monomère BHBT. Cette température est maintenue pendant 4 heures, sous pression atmosphérique, et 30 minutes sous la pression de la pompe à vide ( $\approx 0,2$  mmHg). Les poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates) mis en solution dans le dichlorométhane, sont purifiés par addition de méthanol. Les rendements sont d'environ 85%. À la pression atmosphérique et pour des températures inférieures ou égales à 160°C, l'analyse des spectres RMN du  $^1\text{H}$  et du  $^{13}\text{C}$  en solution dans le chloroforme-d qui seront discutés dans la partie caractérisation, montre que :

- l'alternance des unités de base aromatiques, **T**, et aliphatiques, **D**, est parfaitement régulière, **-T-D-T-D...**

- les poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates) ainsi obtenus ne sont pas contaminés par la présence du poly(tétraméthylène téréphtalate), 4GT, et des poly(tétraméthylène dicarboxylates), PE(4,y);  $y = 2, 4, 6$  et  $8$ . D'ailleurs, 4GT n'est pas soluble dans le chloroforme.

Les groupes terminaux sont bien établis. Ce sont des groupes méthoxycarbonyle qui sont produits par estérification des bouts de chaînes selon la réaction présentée dans le schéma 2.4.

Ces polyesters possédant ce type de terminaisons réactives pourront à volonté réagir dans des conditions douces avec d'autres groupes fonctionnels (amines, diols, thiols...).



**Schéma 2.4.** Estérification des bouts de chaînes par précipitation dans le méthanol.

La détermination de la nature des bouts de chaîne nous a permis d'évaluer directement par RMN du proton en solution dans le chloroforme-d (figure 2.6), les masses moléculaires des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates). Les différentes masses évaluées sont rassemblées dans le tableau 2.1. Le nombre de répétitions de l'unité chimique ne dépasse pas la dizaine. Par conséquent les masses moléculaires résultantes sont encore insuffisantes pour que les fibres extrudées soient orientables. Néanmoins, ces polyesters à faible masse sont plus cristallins et peuvent être utiles pour une étude structurale par diffraction électronique et par les méthodes spectroscopiques en phase solide (IR, RMN du  $^{13}\text{C}$ ).

Le problème de l'alternance des séquences aromatiques et aliphatiques étant résolu, il restait encore à trouver les conditions optimales ou bien d'autres voies pour obtenir ces matériaux avec de grandes masses moléculaires. Pour cela, nous avons élevé la température de la réaction à  $180^\circ\text{C}$  et réduit la pression à  $\sim 0,2\text{mmHg}$ . La durée de la réaction a été aussi

prolongée légèrement jusqu'à 5 heures. L'analyse des spectres RMN du proton montre que dans les polyesters obtenus, l'alternance [-T-D]<sub>n</sub>, des séquences aromatiques et aliphatiques est contaminée par l'insertion des fragments [-T-T]<sub>m1</sub> et [-D-D]<sub>m2</sub>. Ceci est probablement dû à une hydrolyse acide, favorisant ainsi l'échange entre les deux différentes fonctions esters. Ce phénomène sera discuté et illustré plus loin, dans la partie caractérisation. Comme précédemment, seuls ces nouveaux copolymères ont été formés et aucune présence substantielle des homopolymères téréphtalates et dicarboxylates n'a été détectée par RMN du <sup>1</sup>H et du <sup>13</sup>C en solution dans le chloroforme-d.

#### 2.1.2.1.2. Poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates)

Compte tenu des résultats obtenus pour la série des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates), nous avons opéré sans le dichlorométhane. Même en augmentant la température jusqu'à 180°C et en réduisant la pression à ~ 0,2mmHg, nous avons constaté que la distribution des séquences aromatiques et aliphatiques demeure régulière. Aucune présence du poly(hexaméthylène téréphtalate), 6GT, qui est légèrement soluble dans le chloroforme, n'a été détectée par RMN du proton en solution dans le chloroforme-d. Il en est de même pour des poly(hexaméthylène dicarboxylates), PE(6,y), y = 2, 4, 6 et 8. Les bouts de chaînes de cette nouvelle série de polyesters sont aussi identiques à ceux des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates). Les valeurs des masses moléculaires moyennes en nombre ainsi évaluées par RMN du <sup>1</sup>H et du <sup>13</sup>C, en solution dans le chloroforme-d, sont rassemblées dans le tableau 2.1. Elles sont encore insuffisantes pour pouvoir étirer et orienter les fibres en vue d'une étude par diffraction des rayons X.

### 2.1.2.1.3. Poly(éthylène téréphtalate dicarboxylates)

Les essais que nous avons menés pour la préparation du poly(éthylène téréphtalate succinate), PETS, et son homologue adipate, PETA, ont révélé que l'alternance,  $[-T-D]_n$ , est toujours contaminée par une distribution aléatoire des séquences  $[-T-T]_{m1}$ , et  $[-D-D]_{m2}$ . Comme leurs analogues des séries tétraméthylène et hexaméthylène glycols, les PETS et PETA sont solubles dans les solvants organiques halogénés tels que  $CHCl_3$  ou  $CH_2Cl_2$ . Cette observation exclue la formation du poly(éthylène téréphtalate), 2GT, qui est insoluble dans ces solvants. L'identification et la composition de ces séquences de polyesters a été déterminée par RMN du  $^1H$  et du  $^{13}C$  en solution dans le chloroforme-d (figure 2.7b).

Dans une étude très récente, Park et al.<sup>87</sup> ont étudié la copolymérisation du poly(éthylène téréphtalate), 2GT, avec le poly(éthylène succinate), PE(2,2), en utilisant une large gamme de compositions binaires des deux polyesters envisagés. Dans ces copolyesters, les auteurs remarquent que la distribution des unités de base aliphatiques et aromatiques, est aléatoire. Les compositions des séquences qui constituent ces copolyesters ont été déterminées par RMN du proton en solution dans le chloroforme-d. A partir des résultats de diffraction des rayons X, les auteurs constatent que pour une composition riche en 2GT, le diade poly(éthylène téréphtalate-co-éthylène succinate), 2GT/PE(2,2), peut cocrystalliser par l'incorporation des chaînes de PE(2,2) dans les cristallites du 2GT. Par contre, pour une composition riche en PE(2,2), l'insertion des chaînes de 2GT dans les cristallites de PE(2,2) est difficile à cause du degré de désordre des blocs de polymères.

L'analyse par RMN du  $^1\text{H}$  et du  $^{13}\text{C}$ , des divers essais montre que plus la chaîne glycolique est longue, plus les séquences aliphatiques et aromatiques sont régulières et il y a donc moins de séquences de polyesters formés.

### 2.1.2.2 Transestérification avec les diméthyle dicarboxylates

Cette méthode de polymérisation offre la possibilité d'obtenir des masses moléculaires plus élevées, puisque le méthanol formé au cours de la réaction peut être éliminé facilement. La synthèse des polyesters aliphatiques<sup>88</sup> et des polyesters aromatiques<sup>89</sup> par cette réaction se fait très bien. Pour augmenter la réactivité de l'ester, la réaction est catalysée par l'oxyde de plomb,  $\text{PbO}$ , ou par des catalyseurs à base de titane,  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ , en présence d'hydroquinone comme agent antioxydant. En fait, cette réaction est analogue à la réaction de transestérification que nous avons employée pour produire en quantité suffisante les BHAT. La différence entre les deux réactions, porte uniquement sur l'isolation (formelle ou non) des BHAT.

Dans les conditions suivies lors de l'estérification avec les chlorures d'acide dicarboxyliques, nous avons tenté de préparer le PTMTA par transestérification du BHBT, avec le diméthyl adipate en présence de  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ , pour augmenter la réactivité des fonctions esters. Après purification par précipitation dans le méthanol, le produit résultant s'est révélé être constitué de trois séquences de polyesters,  $[-\text{T}-\text{T}]_{-m_1}$ ,  $[-\text{D}-\text{D}]_{-m_2}$  et  $[-\text{T}-\text{D}]_{-n}$  de longueurs presque identiques. Le problème est plus complexe du fait que le BHBT possède deux fonctions (ester, alcool). Il semble que la réaction passe d'abord par la formation des homopolymères, 4GT et PE(4,4), qui interagissent ensuite *in-situ* pour fournir de longues chaînes de  $[-\text{T}-\text{T}]_{-m_1}/[-\text{D}-\text{D}]_{-m_2}/[-\text{T}-\text{D}]_{-n}$ . Nous avons dû alors explorer la méthode

d'estérification directe des BHAT avec les acides dicarboxyliques, avec ou sans catalyseur  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ .

### 2.1.2.3 Estérification directe

Ici encore, nous avons appliqué les mêmes conditions décrites dans les deux approches précédentes. Lors de la condensation, une formation importante d'eau entraîne une réaction d'hydrolyse qui empêche la polymérisation illimitée. Pour éviter cela, un courant fort d'azote doit être utilisé pour entraîner la vapeur d'eau lorsqu'on opère à des températures supérieures à  $100^\circ\text{C}$ . Dans un premier temps nous avons procédé sans catalyseur, à la température de  $160^\circ\text{C}$  et à la pression atmosphérique. Dans un second temps, nous avons élevé la température jusqu'à  $\sim 200^\circ\text{C}$  et réduit la pression à  $0,2\text{mmHg}$ . Afin d'augmenter les masses moléculaires des polyesters et de conserver l'alternance des séquences aromatiques et aliphatiques, nous avons employé le catalyseur  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ .

#### 2.1.2.3.1. Poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates)

Dans chacun des cas, nous avons fait réagir un mélange équimoléculaire de BHBT avec l'acide dicarboxylique envisagé (succinique, adipique, subérique et sébacique). Après purification, par précipitation dans le méthanol, les polyesters recherchés sont obtenus avec des bons rendements ( $> 75\%$ ). Ils sont solubles dans les solvants organiques usuels ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF, toluène) et insolubles dans les alcools et dans l'eau.

#### 2.1.2.3.2. Poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates)

Nous avons obtenu les poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates) avec des rendements voisins de 80% en partant d'un mélange équimoléculaire de BHHT et d'acide dicarboxylique considéré.

Dans le cas des deux séries à base de tétraméthylène glycol et d'hexaméthylène glycol, nous avons repris la réaction d'estérification directe en présence de  $Ti(OiPr)_4$  pour augmenter les masses des dérivés subérate et sébacate. Cependant, aucune amélioration de leurs masses moléculaires n'a été détectée.

#### 2.1.2.3.3. Poly(triméthylène téréphtalate adipate)

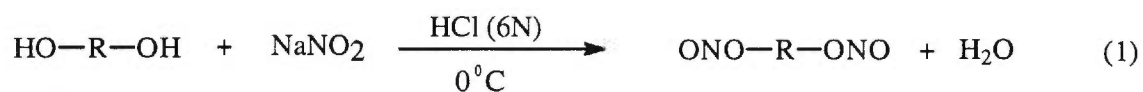
Pour tester l'influence de la parité du segment glycolique sur la réaction de transestérification, nous avons préparé dans les mêmes conditions, le poly(triméthylène téréphtalate adipate) qui est constitué d'un nombre impair de méthylènes dans le segment glycolique. Comme dans le cas d'estérification du BHET avec les chlorures de succinoyl et d'adipoyl, l'alternance des séquences aromatique et aliphatique est contaminée par l'insertion des unités de base de 3GT et PE(3,4). Ceci est en accord avec le fait que plus la chaîne glycolique est courte, plus la réaction de transestérification domine.

Dans un travail récent, A. Sen et ses collaborateurs<sup>90</sup> ont utilisé une méthode de synthèse organométallique pour la production du poly(hexaméthylène oxalate), PE(6,0), et du poly(hexaméthylène succinate), PE(6,2). Il s'agit de la carbonylation des diols en présence du Pd(II) comme catalyseur. Cette méthode est décrite par les équations (1) et (2). Initialement le diol est converti au dinitrite d'alkyl par action de l'acide nitreux préparé *in situ*. Le dinitrite



d'alkyl réagit ensuite avec le monoxyde de carbone en présence du palladium (II) pour former les polyoxalates. Le PE(6,2) est formé quand l'éthylène est présent dans le milieu réactionnel.

Les masses moléculaires moyennes en nombre,  $\bar{M}_n$ , obtenues varient en fonction du système de catalyseur utilisé. Elles sont comprises entre 3150 et 9300 pour PE(6,0) et vers 5000 pour PE(6,2).



Dans notre cas, cette méthode permettrait d'éviter les problèmes de transestérification et pourrait produire tous les dérivés à base d'oxalate et de succinate avec une alternance régulière des unités de base aromatique et aliphatique.

## 2.2 Caractérisation

L'intégrité de l'unité chimique de cette nouvelle famille de polyesters a été établie par deux méthodes spectroscopiques : la RMN du  $^1\text{H}$  et du  $^{13}\text{C}$  en solution dans le chloroforme-d, et la spectroscopie infrarouge.

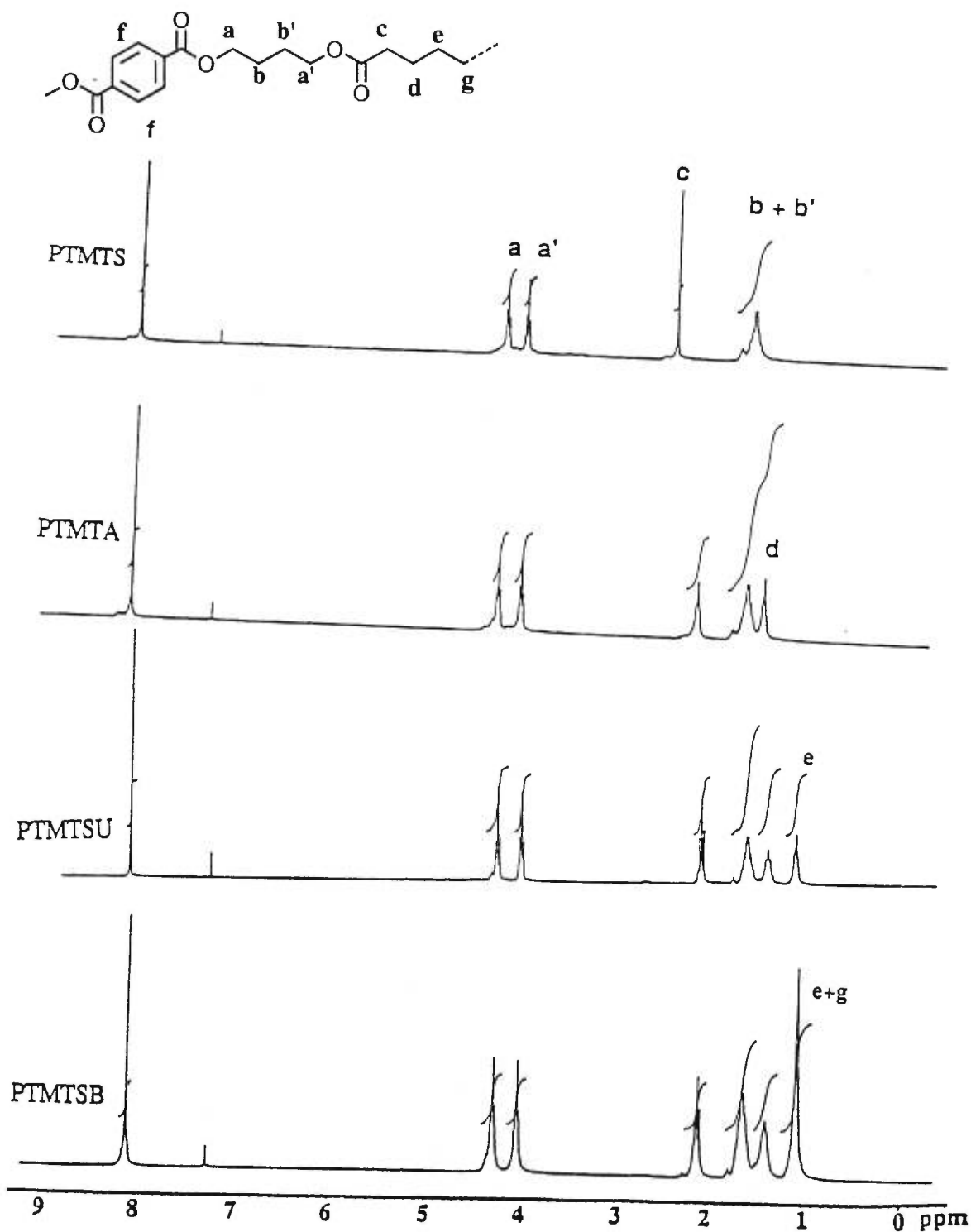
### 2.2.1 RMN du proton en solution dans $\text{CDCl}_3$

#### 2.2.1.1 Poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates)

Les spectres RMN du  $^1\text{H}$  des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates) préparés par estérification directe sous la pression atmosphérique et à la température de  $160^\circ\text{C}$ , sont représentés sur la figure 2.2. L'attribution des signaux a été établie par comparaison avec les spectres RMN de leurs composés modèles, ceux de 4GT<sup>91</sup> et des polyesters aliphatiques correspondants.

#### • Partie glycolique

L'existence de deux triplets à 4,3 et 4,6 ppm, ainsi que les multiplets centrés à 1,4 et 1,5 ppm, indique que les protons d'un même segment glycolique ne sont pas équivalents et que les deux types d'esters sont distribués régulièrement de part et d'autre du segment tétraméthylène. Ceci va à l'encontre de ce qui a été observé pour le 4GT et les PE(4,y). Dans ces cas-ci l'équivalence prévoyait la localisation d'un centre de symétrie au milieu du segment tétraméthylène. Les poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates) ne possèdent donc pas de centre d'inversion au milieu du segment tétraméthylène glycol.



**Figure 2.2.** RMN du proton des poly(tétraméthylène téréphthalate dicarboxylates) préparés par estérification directe à  $T = 160^\circ\text{C}$  et à  $P = 760\text{mmHg}$ .

- **Partie acide aliphatique**

La portion acide aliphatique est caractérisée par le déplacement chimique des protons méthyléniques en position  $\alpha$  du carbonyle. Ces protons subissent un léger blindage quand la longueur de la chaîne dicarboxylate augmente. Ils apparaissent sous forme d'un seul signal, traduisant ainsi la présence d'un centre de symétrie au milieu du segment  $\gamma$ -méthylène dicarboxylates : un singulet à 2,63 ppm dans le succinate ( $y = 2$ ) et des triplets, à 2,33, 2,30 et 2,28 ppm dans les cas adipate, subérate et sébacate ( $y = 4, 6$  et  $8$ ). Les autres atomes éloignés des fonctions esters sont peu sensibles à la longueur de la chaîne.

- **Partie acide aromatique**

Ici encore, l'existence d'un seul signal à 8,2 ppm indique que les protons aromatiques sont équivalents et que la distribution autour du téréphtalate est homogène. Le déplacement chimique de ces protons n'est pas influencé par la variation de longueur de la chaîne acide.

### **2.2.1.2 Poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates)**

Les spectres RMN du proton des poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates) obtenus par estérification du BHHT avec les acides dicarboxyliques à la température de 180°C et à la pression de 0,2mmHg sont représentés sur la figure 2.3. L'attribution a aussi été établie par comparaison avec les spectres RMN de leurs composés modèles, du 6GT et des polyesters aliphatiques correspondants.

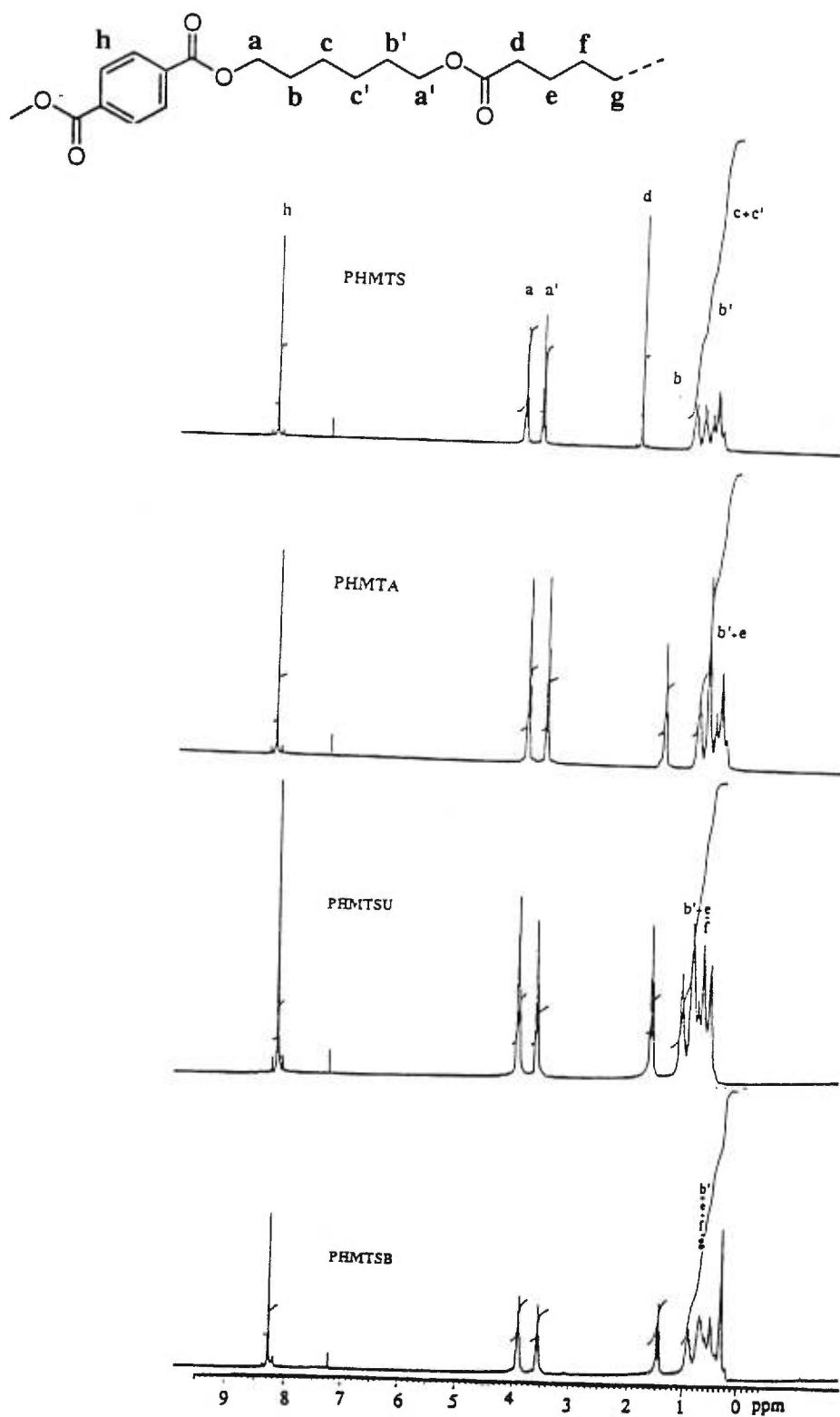


Figure 2.3. RMN du proton des poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates) préparés par estérification directe à  $T = 180^\circ\text{C}$  et à  $P = 0,2\text{mmHg}$ .

### • Partie glycolique

Les protons méthyléniques en position  $\alpha$  de l'oxygène de l'ester aliphatique subissent un léger déblindage lorsque la longueur de la chaîne glycolique augmente. Par contre, ils se déplacent légèrement vers les hauts champs quand la longueur de la chaîne acide augmente. Les protons méthyléniques en position  $\alpha$  de l'oxygène de l'ester aromatique sont moins influencés par les variations des longueurs des chaînes glycolique et acide. L'apparition de ces deux types de protons, sous forme de deux triplets à 4,33 et 4,06 ppm, indique que les protons d'un même segment glycolique ne sont pas équivalents et que les deux types d'esters sont distribués régulièrement de part et d'autre du segment hexaméthylène. Dans les cas de 6GT et des poly(hexaméthylène dicarboxylates), PE(6,y), l'équivalence prévoit la présence d'un centre de symétrie au milieu du segment hexaméthylène glycol. Les poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates) ne possèdent donc pas de centre d'inversion au milieu de ce segment hexaméthylène.

### • Partie acide aliphatique

Comme dans les poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates), la portion acide est caractérisée par le déplacement chimique des protons méthyléniques en position  $\alpha$  du carbonyle. Ces protons sont moins influencés par la variation de la longueur de la chaîne glycolique et subissent un léger blindage quand la longueur de la chaîne dicarboxylate augmente. Ils apparaissent sous forme d'un seul signal, traduisant ainsi la présence d'une équivalence par symétrie au milieu du segment  $\gamma$ -méthylène dicarboxylates : un singulet à 2,61 ppm dans le succinate et des triplets, à 2,32, 2,30 et 2,28 ppm dans les cas adipate, subérate et

sébacate. Les déplacements chimiques des autres atomes qui sont suffisamment éloignés des fonctions esters, sont peu sensibles à la variation de longueur de la chaîne.

- **Partie acide aromatique**

Le déplacement chimique des protons aromatiques n'est pas influencé par la variation de la longueur des chaînes glycolique et dicarboxylate. Ici encore, l'existence d'un singulet à 8,10 ppm indique que ces protons sont équivalents et que la distribution autour du téréphtalate est homogène.

## **2.2.2 RMN du $^{13}\text{C}$ en solution dans $\text{CDCl}_3$**

### **2.2.2.1 Poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates)**

Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates) obtenus par estérification directe du BHBT avec les acides dicarboxyliques à la température de 160°C et à la pression atmosphérique sont représentés sur la figure 2.4.

Les déplacements chimiques des carbonyles aromatique et aliphatique ne sont pas influencés par la variation de la longueur de la chaîne dicarboxylate. Ils apparaissent respectivement à 165,5 et à 173,1 ppm.

- **Partie acide aliphatique**

Le carbone en  $\alpha$  du carbonyle apparaît entre 28,9 et 34,1 ppm quand le nombre de carbonnes de la chaîne acide aliphatique passe de 2 à 8. Il subit donc un déblindage quand la longueur de la chaîne acide augmente. Comme dans la RMN du  $^1\text{H}$ , l'existence d'un seul pic

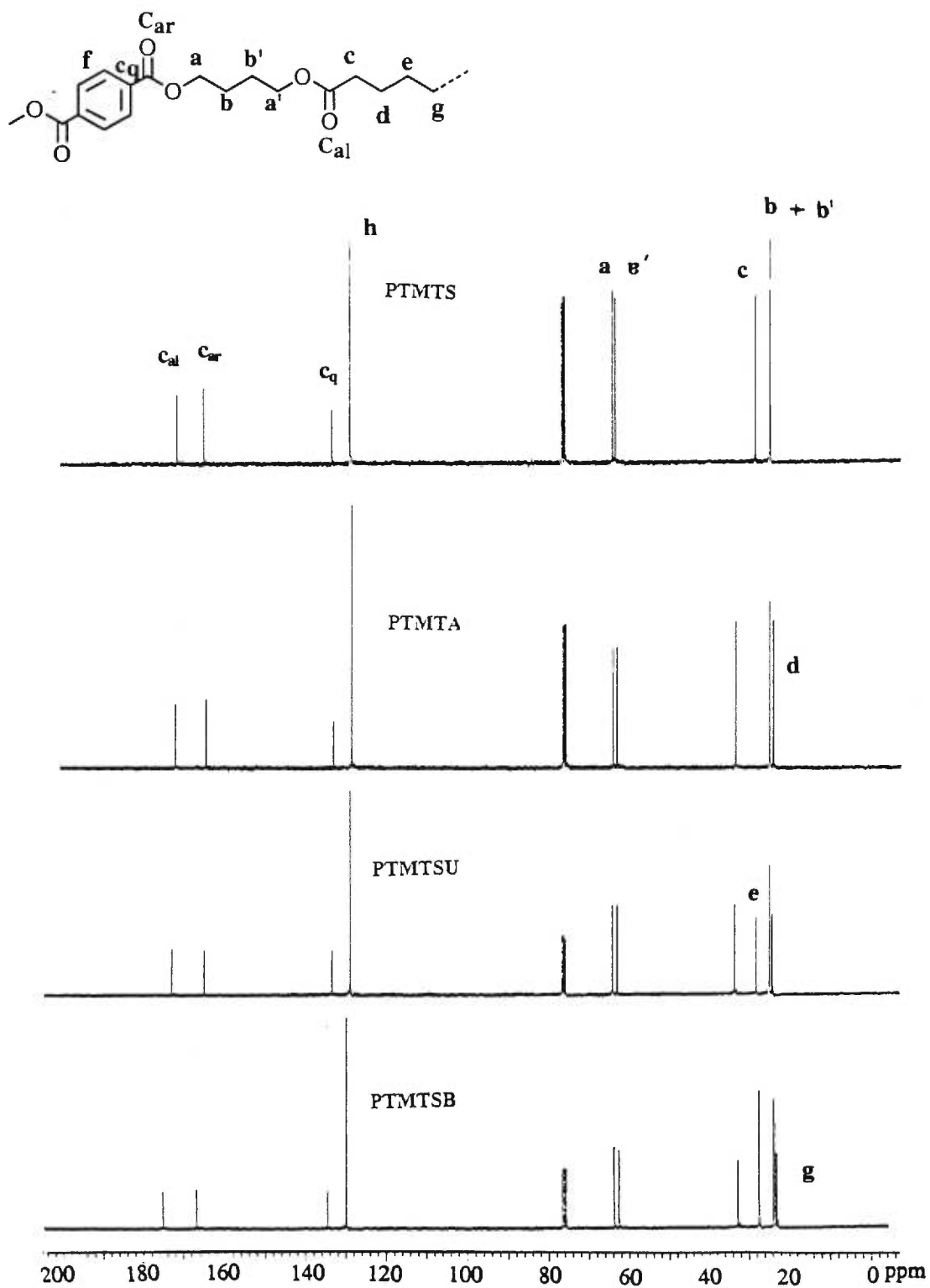


Figure 2.4. RMN du <sup>13</sup>C des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates) préparés par estérification directe à P = 760mmHg et T = 160°C.



dans cette zone confirme l'équivalence de ces carbones. Relativement au PTMTA, des signaux additionnels sont observés à 28,6 ppm pour le subérate et à 24,6, 28,7 ppm pour le sébacate.

- **Partie acide aromatique**

Cette portion est caractérisée par les deux signaux à 129 et 133 ppm qui sont attribués au carbone CH et au carbone quaternaire respectivement. Leurs apparitions sous forme d'un seul signal indiquent que l'environnement du téréphtaloyle est homogène au sein de polymère et confirme de plus, l'alternance des unités aliphatique et aromatique.

### **2.2.2.2 Poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates)**

Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  des poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates) préparés par estérification directe du BHHT avec les acides dicarboxyliques à la température de 180°C et à la pression de 0,2mmHg sont représentés sur la figure 2.5.

Les déplacements chimiques des carbonyles aromatique et aliphatique ne sont pas affectés par la variation des longueurs des chaînes glycolique et dicarboxylate. Ils apparaissent, comme dans le cas des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates), à 165,5 et 173,1 ppm, respectivement.

- **Partie glycolique**

L'absence de symétrie dans la partie glycolique se traduit par deux signaux à 64,7 et à 63,5 ppm qui sont attribués aux carbones adjacents aux atomes d'oxygène des esters aromatique et aliphatique respectivement. Ces carbones sont légèrement déplacés vers les hauts champs quand la longueur de la portion acide augmente. Alors que les signaux à 25,3 et

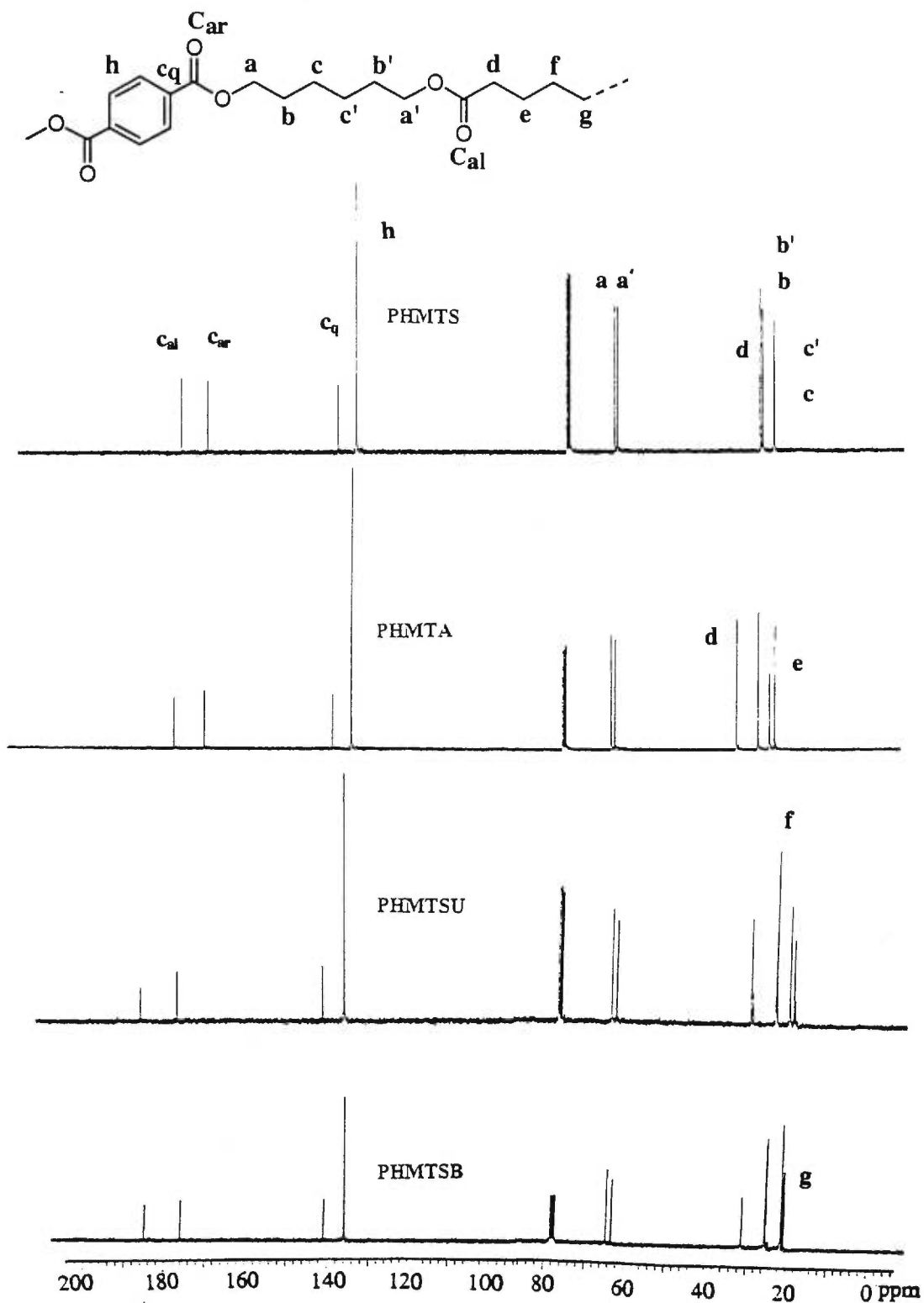


Figure 2.5. RMN du  $^{13}\text{C}$  des poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates) préparés par estérification directe à  $T = 180^\circ\text{C}$  et à  $P = 0,2\text{mmHg}$ .

à 25,1 ppm qui sont assignés aux carbones  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ , en position  $\beta$  des oxygènes, sont moins influencés par la variation de la longueur du segment acide.

- **Partie acide aliphatique**

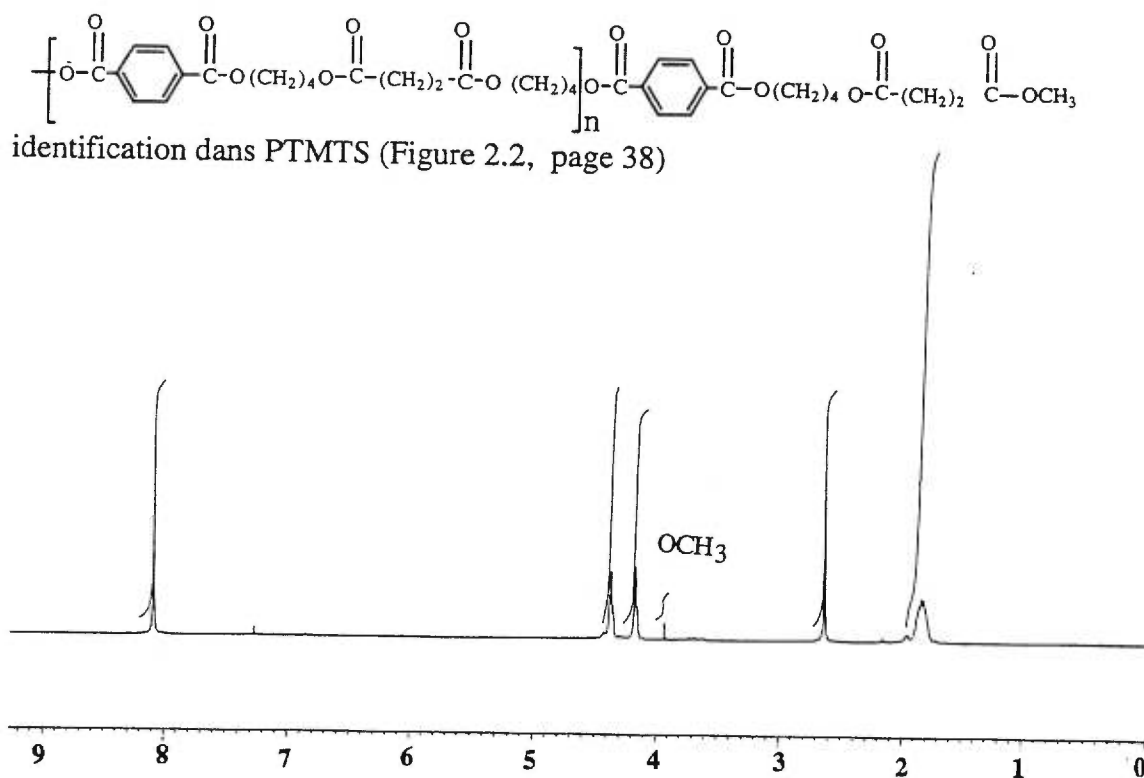
Le carbone en  $\alpha$  du carbonyle apparaît entre 28,9 et 34,1 ppm, quand le nombre de carbones de la chaîne acide passe de 2 à 8. Il subit donc un déblindage quand la longueur de la chaîne acide augmente. Comme dans la RMN du  $^1\text{H}$ , l'existence d'un seul pic dans cette zone confirme l'équivalence de ces carbones. Relativement au PTMTA, des signaux additionnels sont observés à 28,7 ppm pour le subérate et à 24,8, 28,8 ppm pour le sébacate.

- **Partie acide aromatique**

Cette portion est caractérisée par les deux signaux à 129 et 133 ppm qui sont attribués au carbone CH et au carbone quaternaire respectivement. Leurs apparitions sous forme d'un seul signal indiquent que l'environnement du téréphtaloyle est homogène au sein de polymère et confirme de plus, l'alternance des deux blocs aliphatique et aromatique qui le constituent.

### **2.2.3 Détermination des masses moléculaires par RMN $^1\text{H}$ dans $\text{CDCl}_3$**

Comme nous l'avons déjà mentionné, les polyesters résultants de l'estérification des BHAT avec les chlorures d'acide et purifiés par précipitation dans le méthanol, possèdent des méthoxycarbone terminaux. La figure 2.6 montre à titre d'exemple, le spectre RMN  $^1\text{H}$  du PTMTS. En RMN  $^1\text{H}$ , les protons du méthoxycarbone sont caractérisés par le singulet à 3,92 ppm. En RMN  $^{13}\text{C}$ , les signaux à 60 et 174,5 ppm sont attribués au groupe méthoxy et au carbonyle respectivement.



**Figure 2.6.** RMN  $^1\text{H}$  du PTMTS (diméthoxycarbonyle), en solution dans  $\text{CDCl}_3$  : détermination de la masse moléculaire moyenne en nombre via les bouts de chaîne.

La masse moléculaire moyenne en nombre,  $\bar{M}_n$ , des poly(x-méthylène téréphtalate dicarboxylates) a été évaluée via les bouts de chaîne, par RMN du proton en solution dans le chloroforme-d. Pour  $\bar{M}_n$  faible, cette méthode est plus exacte que la CPG qui est basée sur un étalonnage avec un autre polymère. Ceci a été réalisé par le calcul du rapport de la somme des intégrations des signaux caractérisant le polyester avec l'intégration du signal caractérisant le méthoxycarbonyle terminal, multiplié par la masse molaire du monomère. Le nombre de motifs chimiques peut être calculé à partir du rapport de l'intégration du signal des protons aromatiques ou le signal des protons en position  $\alpha$  des oxygènes ou encore le signal des

protons acides en position  $\alpha$  du carbonyle avec l'intégration du signal correspondant au méthoxycarbone.

Après calcul, les résultats obtenus sont portés dans le tableau 2.1. Les valeurs de  $\bar{M}_n$  obtenues sont très basses et loin des masses moléculaires escomptées : il est très difficile d'orienter les fibres extrudées.

	PTMTS	PTMTA	PTMTSU	PTMTSB	PHMTS	PHMTA	PHMTSU	PHMTSB
Formule	$C_{20}H_{24}O_8$	$C_{22}H_{28}O_8$	$C_{24}H_{32}O_8$	$C_{26}H_{36}O_8$	$C_{24}H_{32}O_8$	$C_{26}H_{36}O_8$	$C_{28}H_{40}O_8$	$C_{30}H_{44}O_8$
Masse moléculaire	392,40	420,46	448,51	476,57	448,51	476,57	504,62	532,67
Nombre de motifs	9	8	7	6	8	7	7	6
$\bar{M}_n$	4070	3930	3720	3470	4180	3960	4180	3870

**Tableau 2.1.** Détermination des masses moléculaires,  $\bar{M}_n$ , des poly(oligométhylène téréphtalate dicarboxylates) résultants de l'estérification des bouts de chaîne avec le méthanol (schéma 2.4), par RMN  $^1H$  en solution dans  $CDCl_3$ .

#### 2.2.4 Quantification de la réaction de transestérification par RMN dans $CDCl_3$

Pour quantifier la réaction de transestérification, nous nous basons sur les signaux qui ne présentent pas d'ambiguïté. Nous considérons uniquement les protons méthyléniques adjacents aux oxygènes des fonctions esters, les protons méthyléniques en position  $\alpha$  du carbonyle et les protons aromatiques. Il est aisé de calculer la composition du copolymère par RMN  $^1H$ , en comparant la partie aromatique et les protons méthyléniques en  $\alpha$  du carbonyle.

Tandis que la composition des trois diades possibles est calculée par comparaison des intégrations des protons glycoliques en position  $\alpha$  des oxygènes. Les triades qui pourraient être obtenus par transestérifications du BHET et de l'acide succinique ou l'un de ses dérivés sont illustrés sur la figure 2.7a. Si l'alternance des unités de base aliphatique, **D**, et aromatique, **T** est régulière, nous attendons dans la région de 3,5 - 4,5 ppm, deux signaux. Or, sur la figure 2.7b, représentant le spectre RMN  $^1\text{H}$  du poly(éthylène téréphtalate succinate), PETS, on observe quatre signaux à 3,5, 3,7, 4,3 et 4,6 ppm. Les signaux à 3,7 et 4,3 ppm sont caractéristiques des motifs alternés, par contre les signaux à 3,5 et 4,6 ppm, indiquent la présence des unités de base aliphatique et aromatique respectivement.

Les fractions molaires des unités de base une à une, évaluées par RMN du proton, sont définies par :

$$D (\text{mol}\%) = \frac{I_a}{I_a + I_b} \times 100$$

$$T (\text{mol}\%) = \frac{I_b}{I_a + I_b} \times 100,$$

où  $I_a$  est l'intégration des protons succinate et  $I_b$  est l'intégration des protons aromatiques.

De même les fractions molaires des différents arrangements des unités de base deux à deux sont définies par:

$$[D-D] (\text{mol}\%) = \frac{I_1}{I_1 + I_2 + I_3 + I_3'} \times 100$$

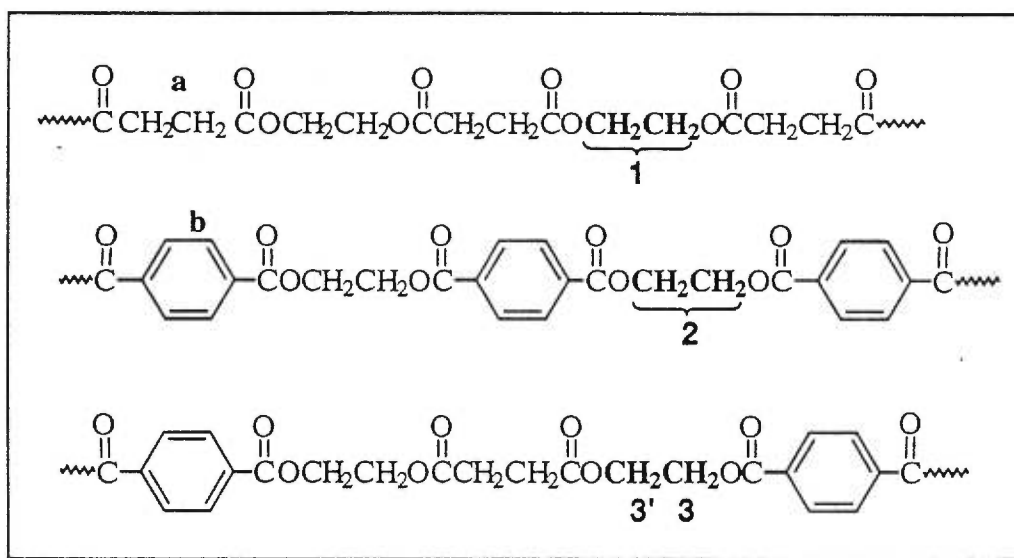


Figure 2.7a. Triades qui pourraient être formées par transestérification du BHET avec l'acide succinique ou l'un de ses dérivés.

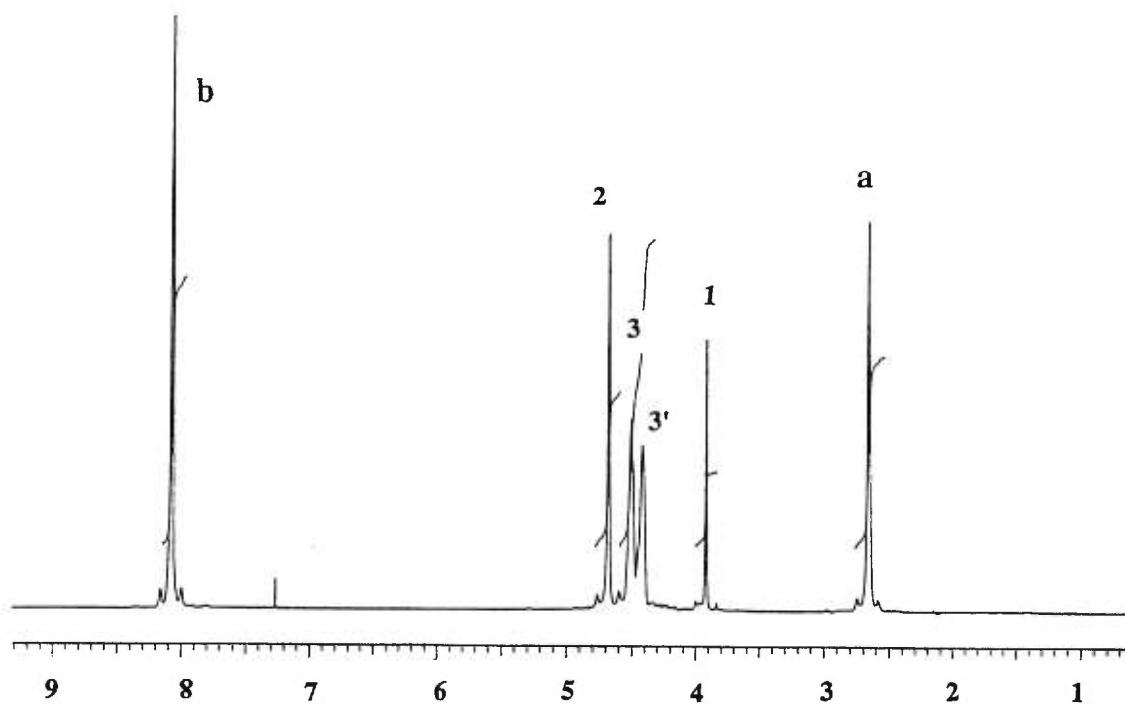


Figure 2.7b. RMN  $^1\text{H}$  du poly(éthylène téréphthalate succinate), PETS, en solution dans  $\text{CDCl}_3$ . (voir figure 2.7a pour les attributions).

$$[\text{T-T}] (\text{mol}\%) = \frac{I_2}{I_1 + I_2 + I_3 + I_{3'}} \times 100$$

$$[\text{T-D}] (\text{mol}\%) = \frac{I_3 + I_{3'}}{I_1 + I_2 + I_3 + I_{3'}} \times 100,$$

où  $I_1$ ,  $I_2$  et  $I_3$ ,  $I_{3'}$  sont les intégrations des signaux correspondant aux protons éthylène glycol dans [D-D], [T-T] et [T-D] respectivement.

La longueur moyenne des séquences aliphatique et aromatique est obtenue par :

$$\bar{n}_D = \frac{2[\text{D}]}{[\text{T-D}]} \text{ et } \bar{n}_T = \frac{2[\text{T}]}{[\text{T-D}]}$$

Après calcul, les différents résultats sont rassemblés dans le tableau 2.2.

	PETS x = y = 2	PETA x = 2, y = 4	PPTA x = 3, y = 4	PTMTS x = 4, y = 2	PTMTA x = y = 4
%D	43	43	44	47	47
%T	57	57	56	53	53
% [D-D]	13	13	12	9	8
% [T-T]	27	27	26	16	15
% [T-D]	60	60	62	75	77
$\bar{n}_D$	1,43	1,43	1,42	1,25	1,22
$\bar{n}_T$	1,90	1,90	1,80	1,41	1,38

**Tableau 2.2.** Détermination des pourcentages des triades possibles de polyesters résultants de l'estérification des BHAT avec les acides dicarboxyliques à T = 180-200°C et à P = 0,2mmHg.



Le pourcentage des séquences aromatiques, T-T, est presque le double de celui correspondant aux séquences aliphatiques, D-D. L'insertion de ces unités de base au sein du squelette des poly(*x*-méthylène téréphtalate dicarboxylates), [T-D]<sub>n</sub>, est plus importante quand la chaîne glycolique est plus courte. Cette particularité semble être indépendante de la nature du diacide aliphatique.

## 2.2.5 FTIR

### 2.2.5.1 Poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates)

Les spectres infrarouge des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates) préparés par estérification directe du BHBT avec les acides dicarboxyliques à  $T = 160^{\circ}\text{C}$  et à pression atmosphérique sont illustrés sur la figure 2.8. Leurs profils sont sensiblement identiques et présentent en outre des similitudes notables à ceux du 4GT. Nous avons assigné les différentes absorptions observées dans les spectres de cette série de polyesters par comparaison avec ceux de 4GT.

Les spectres montrent deux bandes d'absorption intenses situées à  $1720$  et  $1730\text{ cm}^{-1}$  qui sont assignées aux vibrations d'élongation des carbonyles,  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , aliphatique et aromatique respectivement. Les bandes d'absorption à  $1272$ ,  $1253$ ,  $1119$  et  $1103\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'élongation de C-O et C-O-C, indiquent la présence des fonctions esters. La bande d'absorption large et de faible intensité, que l'on discerne vers  $3500\text{ cm}^{-1}$ , correspond selon toute vraisemblance à la vibration d'élongation de la fonction hydroxyle

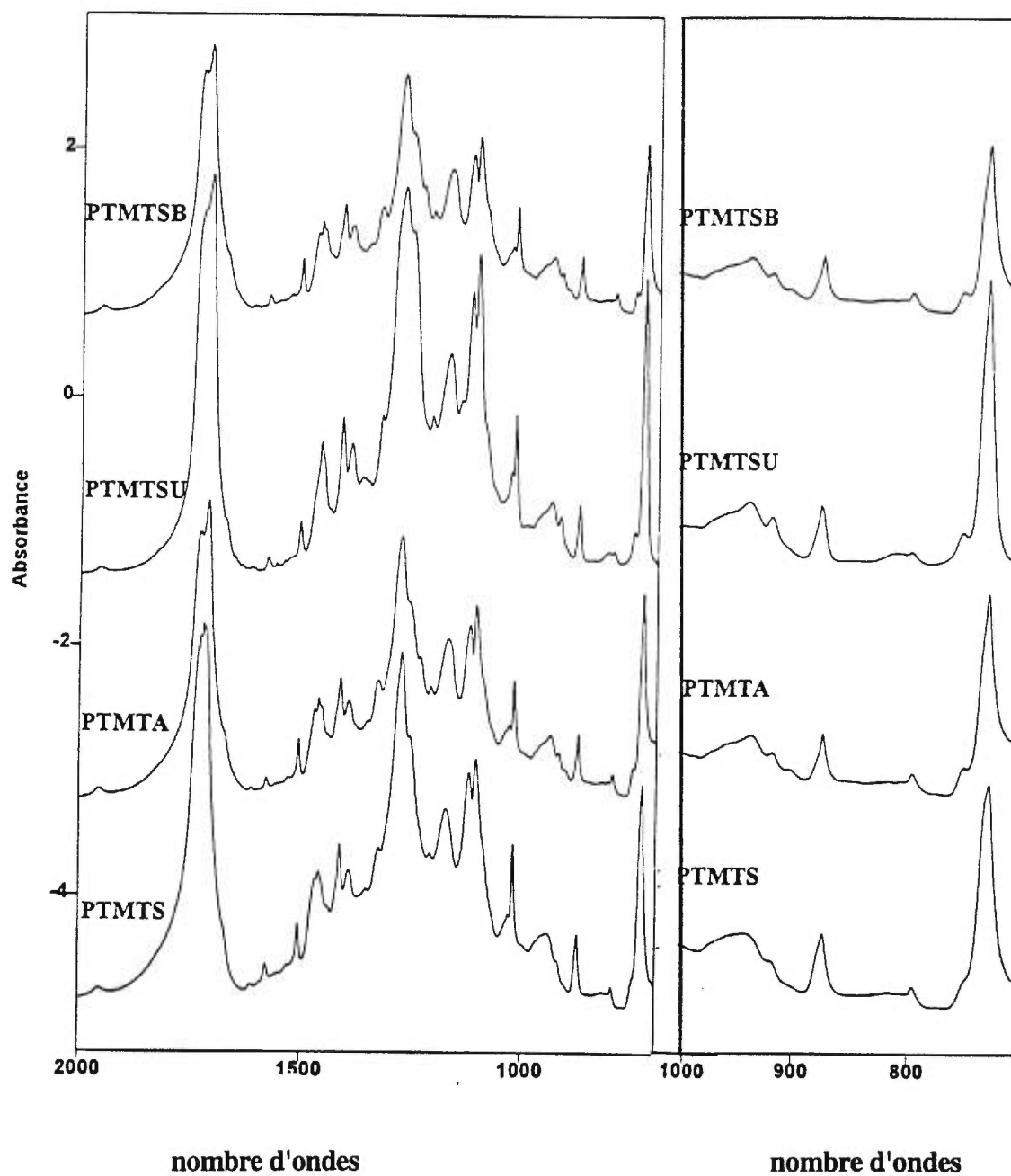


Figure 2.8. Spectres infrarouge des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates) préparés par estérification directe à  $T = 160^{\circ}\text{C}$  et à  $P = 760\text{mmHg}$ .

terminale,  $\nu(\text{O-H})$ . Les vibrations de valence,  $\nu(\text{C-H})$ , des groupes méthylènes apparaissent vers 2950 et 2850  $\text{cm}^{-1}$ .

Le mode de phénylène est habituellement assigné aux bandes d'absorption à 1580, 1505 et 1410  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons  $\text{C}=\text{C}$  du cycle aromatique et les bandes situées vers 1171, 1120 et 1018  $\text{cm}^{-1}$  qui sont assignées au cisaillement dans le plan de la liaison  $\text{C-H}_{\text{aromatique}}$ . La bande localisée à 800  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration hors du plan de la liaison  $\text{C-H}_{\text{aromatique}}$ .

Les deux intervalles qui peuvent fournir des renseignements sur la conformation des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates) sont d'une part la région de déformation des méthylènes "*rocking*" qui s'étend de 800 - 1000  $\text{cm}^{-1}$  et, d'autre part la région de cisaillement des méthylènes "*bending*" qui s'étend de 1300 - 1550  $\text{cm}^{-1}$ .

L'examen attentif des spectres de nos polyesters permet de repérer la bande d'absorption située vers 917  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond, comme dans la forme  $\alpha$ -4GT et  $\alpha$ -PE(4,2), à la vibration de déformation du ou des groupes méthylènes qui constituent ces polyesters. Cette bande a été attribuée à la conformation non-gauche non-trans des structures cristallines établies, pour  $\alpha$ -4GT<sup>56-58</sup> et  $\alpha$ -PE(4,2)<sup>41-43</sup>. On observe une autre bande, relativement large, vers 940  $\text{cm}^{-1}$ . Elle est aussi présente dans les spectres de la phase amorphe et de la forme  $\alpha$  du 4GT. Une autre absorption de faible intensité située à 840  $\text{cm}^{-1}$ , assignée à une séquence toute trans dans le 4GT, est aussi présente dans les spectres des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates).

Les bandes d'absorption relativement faibles à 1323 et 1352  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribuées par analogie à celles observées à 1320 et 1350  $\text{cm}^{-1}$ , dans le cas de 4GT, au mode de

vibration "wagging" des méthylènes. Dans le 4GT, ces deux absorptions apparaissent dans la phase amorphe; leurs intensités croient quand la fibre est orientée (forme  $\alpha$ ) et disparaissent lorsqu'elle est sous tension (forme  $\beta$ ). De même, la bande d'absorption localisée à  $1392\text{ cm}^{-1}$  peut être assignée au mode de cisaillement des méthylènes de la structure possédant les deux groupes  $\text{CH}_2$  adjacents à la liaison centrale trans. Les deux bandes restantes à  $1458$  et  $1466\text{ cm}^{-1}$  ont presque la même intensité et correspondent au cisaillement des méthylènes. Dans le 4GT, ces deux vibrations apparaissent à  $1456$  et  $1470\text{ cm}^{-1}$  avec la même intensité dans la phase amorphe et la forme  $\beta$ . Par contre, la vibration à  $1456\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la forme  $\alpha$ -4GT.

En conclusion, les spectres infrarouge des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates) n'ayant subi aucun traitement préalable, révèlent la présence des deux formes cristallines observées dans 4GT et PE(4,2). A la température de la pièce, on constate que la bande localisée vers  $960\text{ cm}^{-1}$  dans les spectres de la phase amorphe et les formes  $\beta$ -4GT et  $\beta$ -PE(4,2), est absente dans les spectres de cette série de polyesters. Ceci semble en accord avec le fait que les formes  $\alpha$ -4GT et  $\alpha$ -PE(4,2) sont plus stables à la température ambiante. De plus, les intensités relatives des bandes caractéristiques de la phase amorphe et de la forme  $\alpha$  sont plus accentuées que celles qui caractérisent la forme  $\beta$ . Par conséquent, des angles de torsion non-gauche non-trans peuvent donc être localisés dans le segment glycolique des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates).

Pour clarifier cette situation, une étude infrarouge dynamique de ces polyesters, a été entreprise et sera discutée dans la partie étude structurale des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates).

### 2.2.5.2 Poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates)

Ici, les spectres infrarouge des poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates) sont presque identiques à celui qui caractérise le 6GT. La figure 2.9 représente le spectre infrarouge du poly(hexaméthylène téréphtalate succinate) préparé par estérification directe du BHHT avec l'acide succinique à la température de 180°C et à la pression de 0,2mmHg.

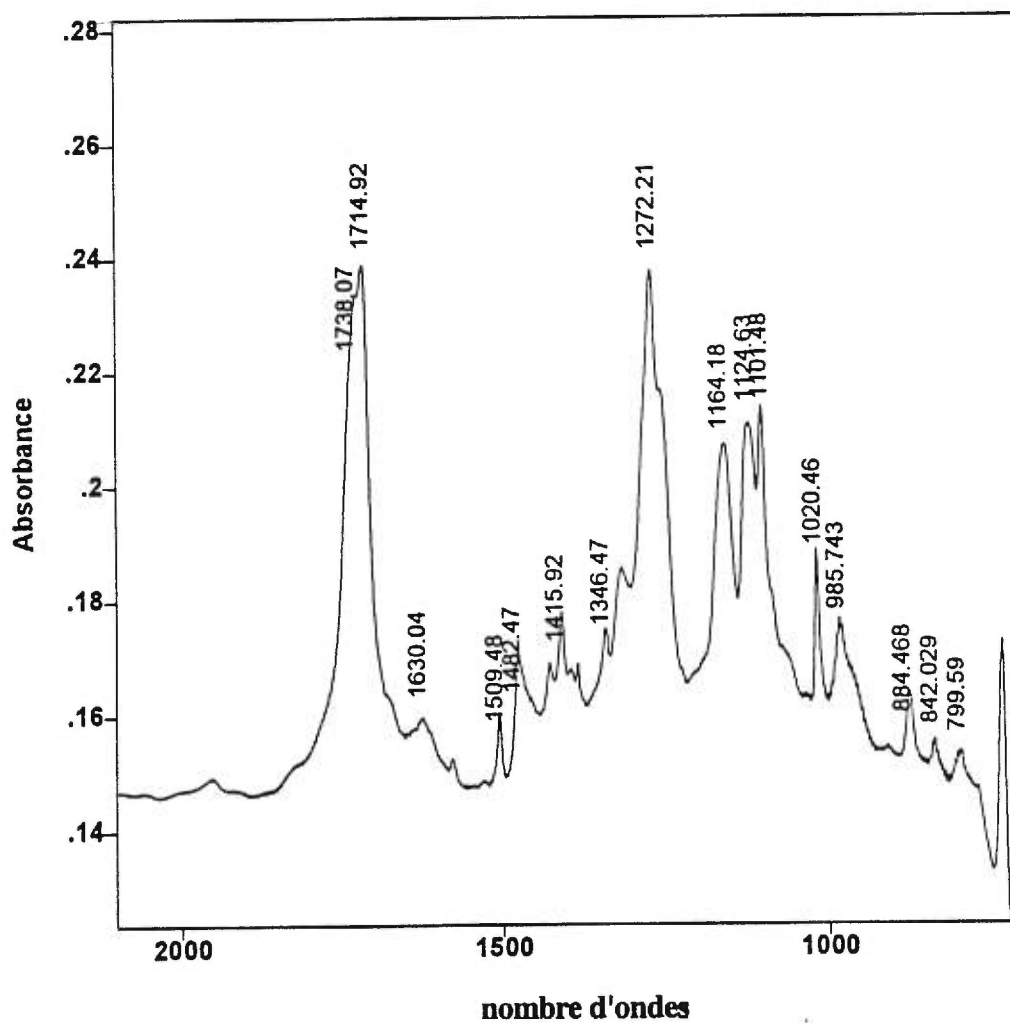


Figure 2.9. Spectre infrarouge du PHMTS préparé par estérification directe du BHHT avec l'acide succinique à T = 180°C et P = 0,2mmHg.

Les deux bandes d'absorption qui caractérisent les vibrations d'élongation des carbonyles aliphatique et aromatique,  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , apparaissent à 1720 et 1730 $\text{cm}^{-1}$ . La présence des fonctions esters est confirmée par les bandes d'absorption à 1270, 1250, 1120 et 1105  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent aux vibrations d'élongation de C-O et C-O-C. La bande d'absorption large et de faible intensité localisée vers 3500  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la fonction hydroxyle terminale,  $\nu(\text{O-H})$ .

Les bandes d'absorption à 1580, 1505, 1410 et 1171, 1120, 1018  $\text{cm}^{-1}$  sont assignées aux vibrations d'élongation des liaisons C=C du cycle phénylène et au cisaillement dans le plan de la liaison C-H<sub>aromatique</sub>.

Les absorptions observées à 965 et 835  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux déformations des méthylènes et celles à 1470 et 1340  $\text{cm}^{-1}$  correspondent au cisaillement des méthylènes. Compte tenu, des interprétations infrarouge et Raman de Ward et Wilding<sup>62</sup> pour les xGT (x = 2, 3, 4 et 5) et les données structurales du 6GT<sup>79,80</sup>, nous pouvons affirmer que les séquences méthylènes adoptent une conformation toute trans, dans chacun des polyesters de la série des poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates). En plus l'absence de la bande d'absorption à 917  $\text{cm}^{-1}$  qui est attribuée à une conformation non-gauche non-trans, dans les formes  $\alpha$ -4GT et  $\alpha$ -PE(4,2), confirme que cette série à base de segment hexaméthylène glycol, adopte une conformation toute trans.

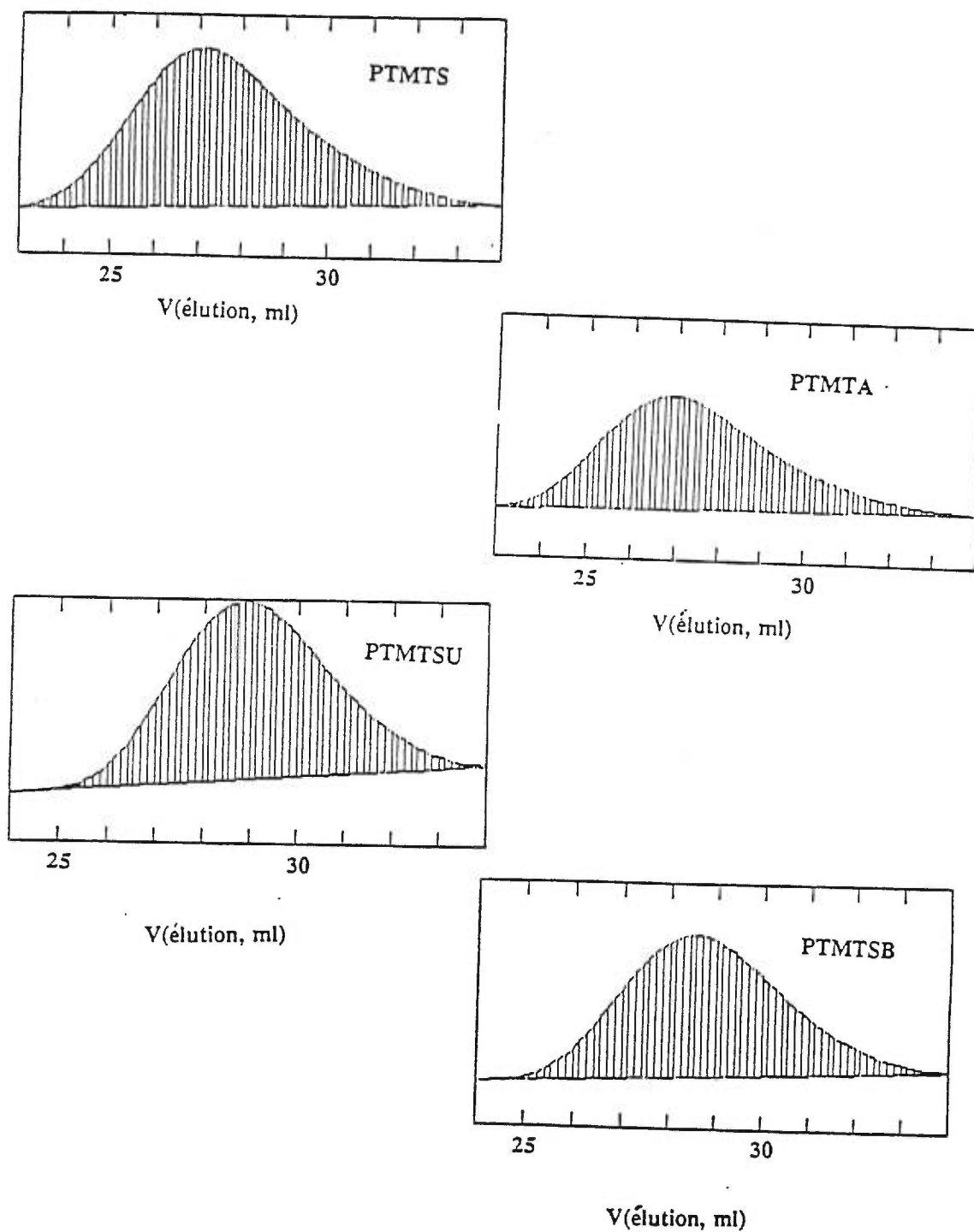
### 2.2.6 Chromatographie par perméation de gel (CPG)

Les masses moléculaires moyennes en nombre,  $\bar{M}_n$ , et en poids,  $\bar{M}_p$ , ainsi que les indices de polymolécularité,  $\bar{M}_p/\bar{M}_n$ , des poly(oligométhylène téréphtalate dicarboxylates) préparés par estérification directe à la température de 180°C et à la pression de 0,2mmHg, ont été établies par CPG.

Les valeurs obtenues par cette méthode sont apparentes parce que l'étalon (ici le polystyrène) est de nature chimique différente de celle des poly(oligométhylène téréphtalate dicarboxylates).

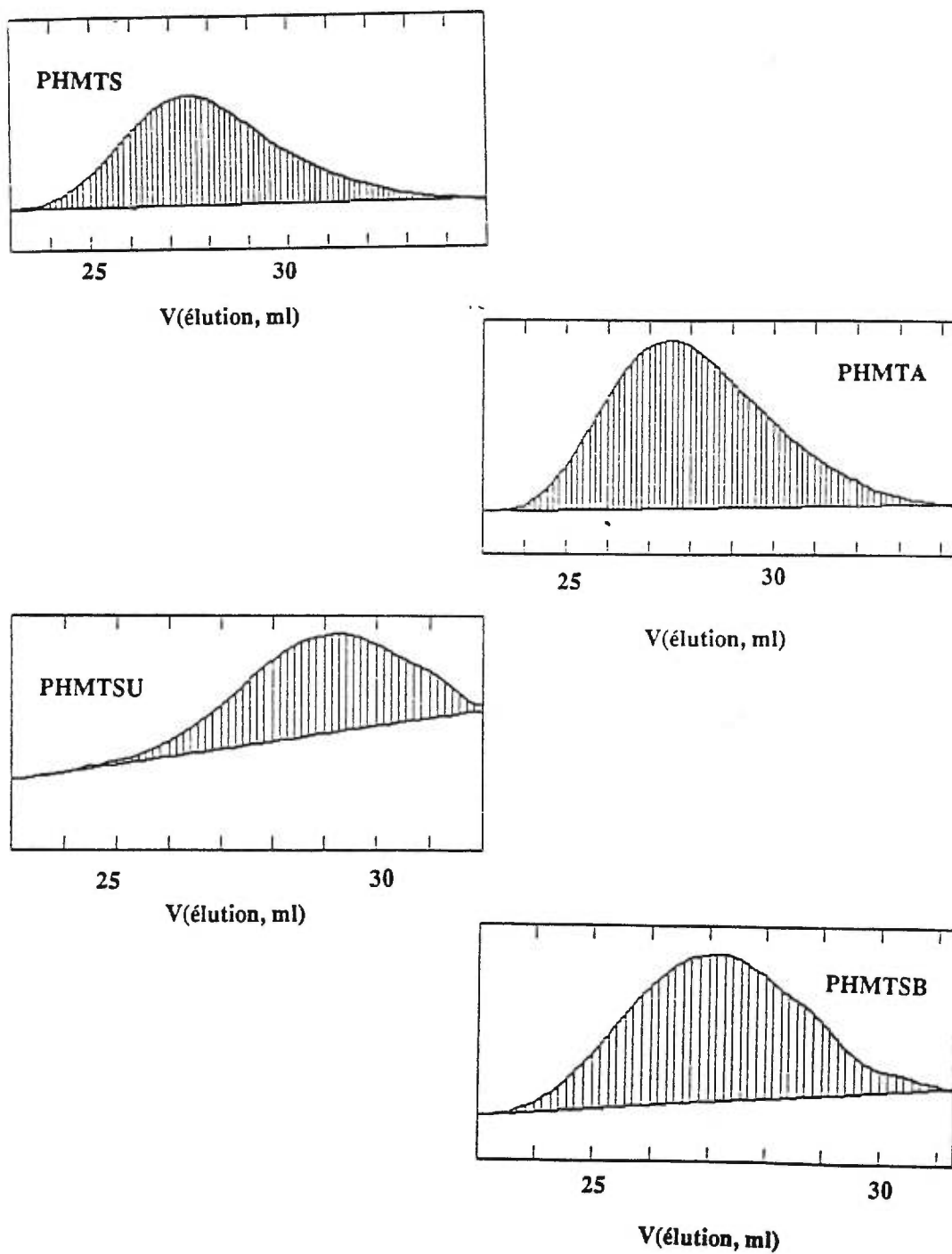
Les courbes d'éluion relatives aux poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates) et aux poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates) sont représentées sur les figures 2.10 et 2.11. Ces courbes présentent un seul maximum qui indique que ces polyesters sont constitués d'une distribution monotone. Les indices de polymolécularité ( $\bar{M}_p/\bar{M}_n \cong 2$ ) sont conformes à une réaction de polycondensation.

Les résultats analytiques des masses moléculaires moyennes des poly(oligométhylène téréphtalate dicarboxylates) que nous avons obtenus (tableau 2.3) indiquent que ces polymères élaborés par estérification directe, ont des masses moléculaires moyennes relativement comparables par rapport à leurs analogues préparés par estérification avec les chlorures d'acide (RMN, tableau 2.2). Dans les deux cas, ces masses sont plus importantes quand le nombre de méthylènes de la chaîne acide est plus courte. Cela explique que la vitesse de la réaction de polycondensation des BHAT avec les diacides carboxyliques est plus rapide avec l'acide succinique ou ses dérivés que les autres acides dicarboxyliques à longue chaîne.



**Figure 2.10** Courbes d'élution des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates) préparés par estérification du BHBT avec les acides dicarboxyliques à  $T = 180^{\circ}\text{C}$  et à  $P = 0,2\text{mmHg}$ .





**Figure 2.11** Courbes d'élution des poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates) préparés par estérification du BHHT avec les acides dicarboxyliques à  $T = 180^{\circ}\text{C}$  et à  $P = 0,2\text{mmHg}$ .

## 2.2.7 Analyse thermique différentielle (DSC)

### 2.2.7.1 Poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates)

Les thermogrammes de DSC des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates) sont représentés sur la figure 2.12. L'examen de ces thermogrammes qui traduisent les comportements thermiques respectifs, entre -50 et 150°C, des échantillons de PTMTS, PTMTA, PTMTSU et PTMTSB appelle les commentaires suivants : le tracé correspondant au PTMTS révèle deux transitions bien définies. La première, caractérisée par un changement de pente entre -25 et -12°C, est attribuée à la transition vitreuse,  $T_g$ , du polymère à  $\sim -17^\circ\text{C}$ . Cette transition est réversible. L'autre, correspondant à une transformation endothermique, apparaît vers 122°C, est attribuée à la fusion,  $T_f$ , ou à la dégradation du polymère.

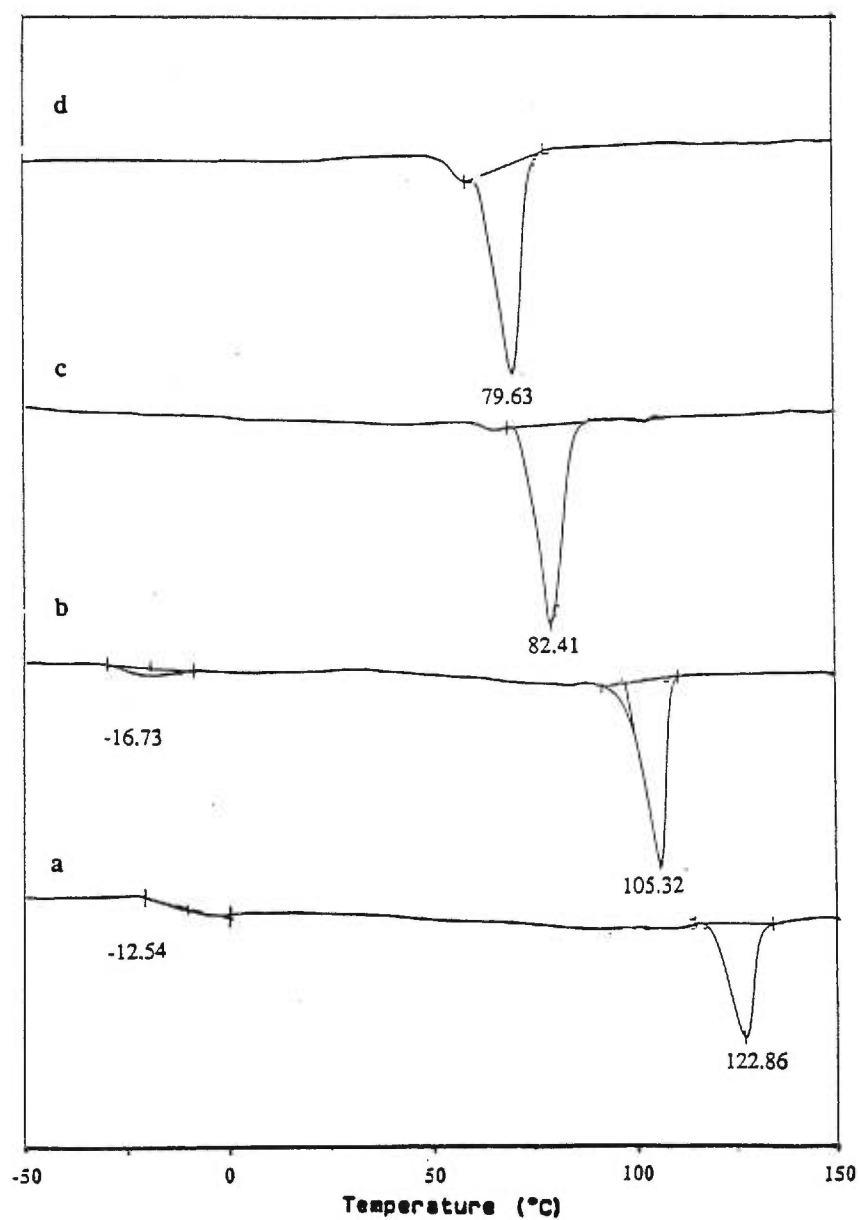
Lorsque nous laissons refroidir, une transition exothermique,  $T_c$ , apparaît à 94 °C. En recommençant le chauffage, le pic endothermique demeure à la même température, ce qui correspond donc bien à la fusion et non pas à la dégradation du polymère. Le même phénomène est observé avec les autres polyesters de la série tétraméthylène glycol. Pour le PTMTSB, la transition endothermique qui apparaît vers 72°C coïncide avec la température de fusion du BHBT. Les températures de fusion observées sont rapportées dans le tableau 2.3. Elles sont nettement inférieures à celle du 4GT et légèrement plus élevées que celles qui caractérisent les PE(4,y). En effet, la présence du cycle aromatique au sein de l'unité chimique du polymère, conduit une certaine rigidité. Ce groupement atténue les mouvements de la chaîne aliphatique; les séquences méthyléniques sont beaucoup plus mobiles dans les PE(4,y) que dans le 4GT. Il y a donc un abaissement des températures de transition vitreuse et de fusion par rapport à celles du 4GT. Les propriétés physiques, en particulier les températures de

transition vitreuse, de fusion et de cristallisation, des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates) sont plus proches de celles des PE(4,y) que de celles du 4GT.

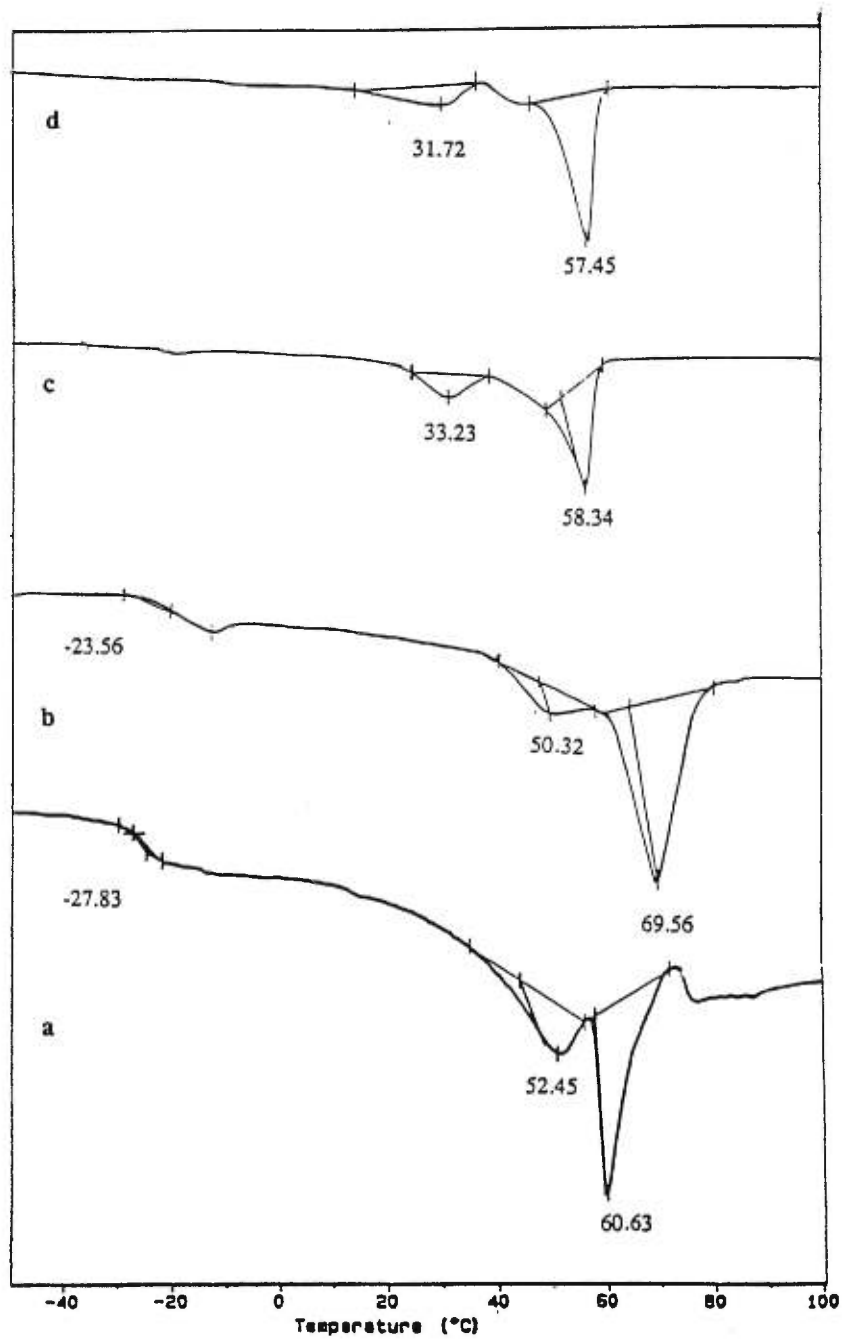
### **2.2.7.2 Poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates)**

Sur la figure 2.14 sont représentés les thermogrammes des poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates). Chacun de ces thermogrammes révèle l'existence de trois transitions. La première est caractérisée par une inflexion située dans le domaine de température compris entre  $-27$  et  $-24^{\circ}\text{C}$ . Cette transition est réversible et correspond à la transition vitreuse,  $T_g$ , du polymère. Les deux suivantes correspondant à des transformations endothermiques sont observées à  $\sim 51$  et  $61^{\circ}\text{C}$  et pourraient caractériser respectivement, comme dans le cas de 6GT, un phénomène de cristallisation mixte de phases cristallines. Comme dans le cas des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates), les propriétés physiques des poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates) sont plus proches de celles des PE(6,y).

Les valeurs de l'enthalpie de fusion,  $\Delta H_f$ , des poly(oligométhylène téréphtalate dicarboxylates) sont aussi rapportées dans le tableau 3.2. Pour chaque série, ces valeurs ne diffèrent que de quelques unités. Cela indique que les polyesters d'une même série auront un taux de cristallinité similaire.



**Figure 2.12.** Thermogrammes des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates), a) PTMTS, b) PTMTA, c) PTMSU, d) PTMTSB. Le taux de chauffage et de refroidissement est de 10°C/min.

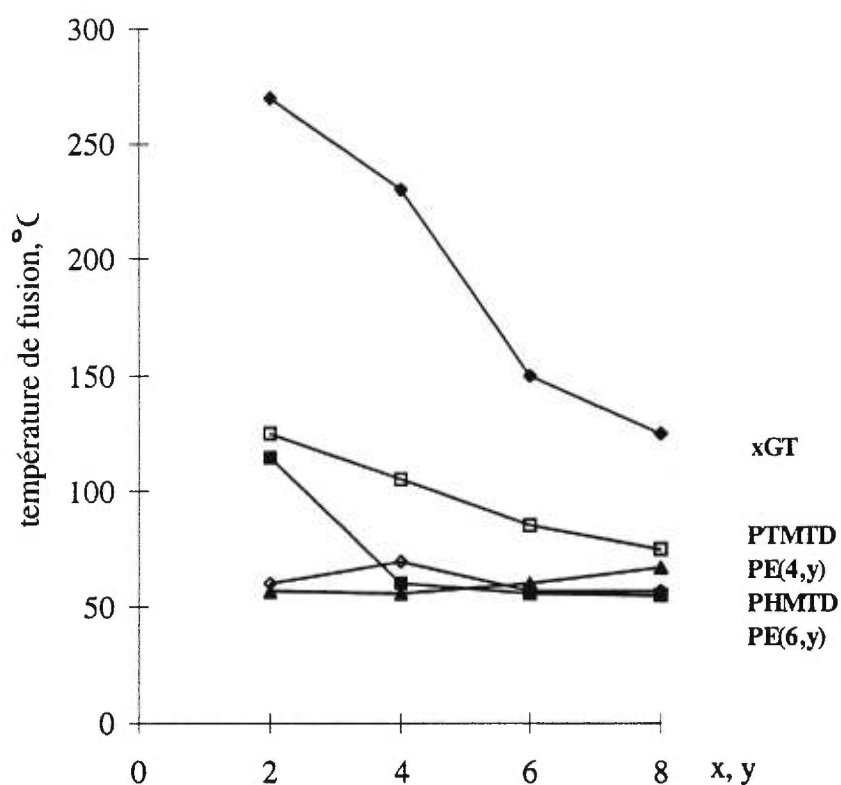


**Figure 2.13.** Thermogrammes des poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates), a) PHMTS, b) PHMTA, c) PHMTSU, d) PHMTSB. Le taux de chauffage et de refroidissement est de 10°C/min.

	PTMTS	PTMTA	PTMTSU	PTMTSB	PHMTS	PHMTA	PHMTSU	PHMTSB
Formule	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>36</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>36</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>40</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> O <sub>8</sub>
Masse moléculaire	392,40	420,46	448,51	476,57	448,51	476,57	504,62	532,67
$\bar{M}_n$	6 190	6 520	3 260	3 700	8 420	5 000	2 400	2 000
$\bar{M}_p$	16 200	17 200	6 600	7 900	23 100	13 00	4 300	3 600
$\bar{M}_z$	29 500	30 200	10 700	13 500	43 100	23 700	7 700	5 800
$\bar{M}_p / \bar{M}_n$	2,6	2,6	2,0	2,1	2,7	2,6	1,8	1,8
$\bar{M}_z / \bar{M}_p$	1,8	1,8	1,6	1,7	1,9	1,8	1,8	1,6
$\rho_{exp}$ , g cm <sup>-3</sup>	1,164	1,183	1,216	1,180	1,198	1,204	1,218	1,220
T <sub>f</sub> , deg	122-126	104-108	80-84	72-74	50-52 58-60	50-52- 68-70	48-50 55-57	45-48 55-57
T <sub>g</sub> , deg	-12,54	-16,73			-27,83	-23,56		
$\Delta H_f$ , J/g	39,6	49,9	32,9	37,5	19,7	23,5	27,4	22,3
T <sub>c</sub> , deg	94	71	55	45	40	43	35	35

**Tableau 2.3.** Masses moléculaires moyennes et autres caractéristiques physiques des poly(oligométhylène téréphtalate dicarboxylates) préparés par estérification des BHAT avec les acides dicarboxyliques à T = 180 °C et à P = 0,2mmHg.

Pour mieux visualiser l'évolution des températures de fusion des polyesters aromatiques, xGT, des familles de poly(tétraméthylène dicarboxylates), PE(4,y), et poly(hexaméthylène dicarboxylates), PE(6,y), ainsi que les deux séries des poly(x-méthylène téréphtalate dicarboxylates), nous les avons porté sur le graphe de la figure 2.14.



**Figure 2.14.** Variation de la température de fusion des xGT, des PE(4,y), des PE(6,y), des PTMTD et des PHMTD en fonction des séquences méthyliques x et y.

### 3. ETUDE STRUCTURALE

---

#### 3.1 Les poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates)

Dans cette partie nous décrivons la détermination des structures cristallines du poly(tétraméthylène téréphtalate succinate), PTMTS, et du poly(tétraméthylène téréphtalate adipate), PTMTA. L'unité chimique de ces deux polyesters aliphatique-aromatique, est constituée d'un segment tétraméthylène téréphtalate qui représente la partie aromatique, et d'un segment tétraméthylène dicarboxylates qui représente la partie aliphatique. Leurs caractéristiques physiques sont comparées dans le tableau 2.3. de la page 65.

Les fibres de ces polyesters ont été préparées par étirage; le polyester est fondu puis refroidi jusqu'à ce qu'il soit visqueux pour extraire des fibres de la masse amollie avec une tige métallique. Ces fibres sont ensuite orientées sous tension à des températures de 80 et 65°C pour le succinate et l'adipate respectivement.

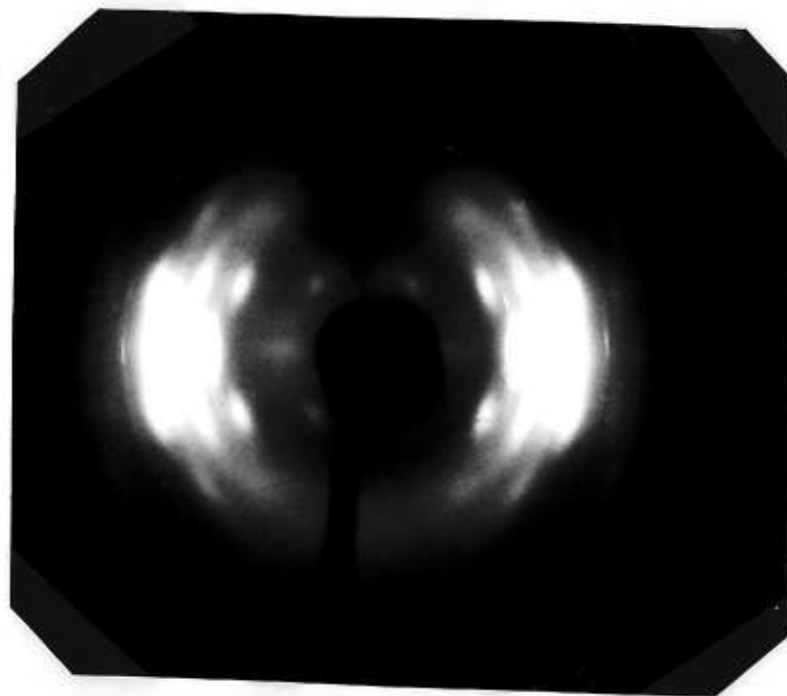
Les diagrammes de fibre enregistrés pour ces deux polyesters sont reproduits sur la figure 3.1. Les taches de diffraction ne sont pas rigoureusement alignées, comme c'est le cas



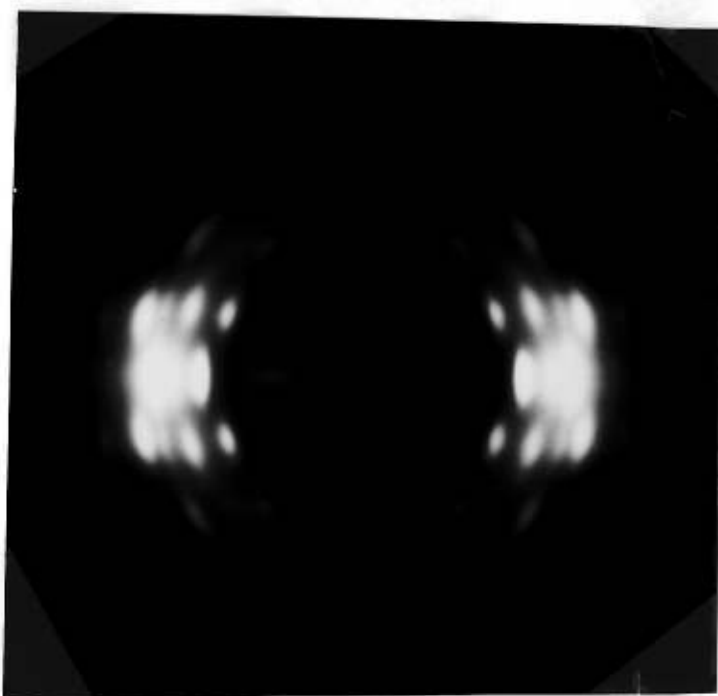
des polyesters aromatiques, ce qui est dû à une inclinaison des cristallites par rapport à l'axe de la fibre. La différence entre ces deux diagrammes, réside seulement pour les réflexions situées sur les strates d'indices,  $l$ , supérieures à 4. De plus, les diagrammes de fibre de ces deux nouveaux polyesters aliphatique-aromatiques dans lesquels la partie aromatique est comparable à celle du 4GT, ont aussi une grande similitude avec celui de la forme  $\alpha$ -4GT. Cette ressemblance suggère que les structures des chaînes des PTMTS, PTMTA et  $\alpha$ -4GT sont comparables et que les chaînes doivent être disposées de la même façon dans la maille cristalline.

### 3.1.1 Dimension des mailles

Les dimensions des mailles du PTMTS et du PTMTA ont été obtenues par essais et erreurs en utilisant l'ensemble des taches de diffraction observées sur leurs diagrammes de diffraction. Les indexations des patrons de diffraction du PTMTS et du PTMTA sont dérivées de celle de la forme  $\alpha$ -4GT. Les périodes de fibre observées pour le PTMTS et le PTMTA sont  $p_0 = 23,64$  et  $25,05$  Å respectivement. Rappelons que la différence des périodes de fibre observées entre ces deux polyesters est due tout simplement à l'incorporation des segments acides (succinate et adipate) au sein du fragment tétraméthylène téréphtalate. Ce fait exclut donc la diffraction des blocs aromatique-aromatique et aliphatique-aliphatique et par conséquent confirme aussi l'intégrité de l'unité chimique de ces polyesters. En effet, l'unité chimique des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates) est constituée de deux segments tétraméthylène glycol, alors que les PE(4,y) et 4GT n'en comportent qu'un seul. Par ailleurs, ils ont des périodes de fibre qui sont à peu près le double de celles observées dans le  $\alpha$ -4GT ( $2p_0 = 23,24-23,34$  Å) ou dans  $\alpha$ -PE(4,2),  $2p_0 = 21,60$  Å, et dans PE(4,4),  $2p_0 = 28,40$  Å.



PTMST



PTMTA

**Figure 3.1.** Diagrammes de fibre expérimentaux du PTMST et du PTMTA

La similitude entre les structures des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates) est assurée par la présence du groupement téréphtaloylé qui régit l'organisation des polyesters aromatiques dans leurs mailles respectives, et par conséquent leurs diagrammes de diffraction. Ainsi on trouve que les réflexions équatoriales 100, 010 et -110 qui sont associées au groupement téréphtaloylé sont parmi les plus intenses (à l'exception de -110), pour chacun des polyesters considérés. Les paramètres de maille ont été affinés par minimisation de la somme des différences entre le carré des distances réticulaires observées et calculées. La comparaison des distances réticulaires observées et calculées est donnée dans le tableau 3.1. Les mailles retenues pour ces deux polyesters sont comparées dans le tableau 3.2 avec celles des 4GT, PE(4,2) et PE(4,4).

### 3.1.2 Détermination de la conformation de la chaîne

#### 3.1.2.1 FTIR

L'étude par spectroscopie infrarouge des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates) confirme que les chaînes de ces polyesters adoptent des conformations contenant au moins un angle de torsion non-gauche non-trans localisé dans le segment tétraméthylène glycol. Plus particulièrement, la bande d'absorption située vers  $917\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée à la déformation des méthylènes O-CH<sub>2</sub> est caractéristique de la forme  $\alpha$ -4GT dans laquelle la séquence tétraméthylène glycol adopte la conformation  $s^+s^+ts^-$ . Cette bande d'absorption a été observée aussi dans le spectre infrarouge de la forme  $\alpha$ -PE(4,2) où la séquence tétraméthylène glycol adopte la conformation  $g^+ttg^-$ . Cependant, les auteurs<sup>41-43</sup>

Tache	PTMTA			PTMTS		
	hkl	$d_{obs}$	$d_{cal}$	hkl	$d_{obs}$	$d_{cal}$
1	010	5,07	5,058	010	5,07	5,073
2	$\bar{1}10$	4,17	4,162	$\bar{1}10$	4,17	4,187
3	$\bar{1}00$	3,80	3,830	$\bar{1}00$	3,80	3,773
4	$\bar{1}20$	2,84	2,823	$\bar{1}20$	2,84	2,868
5	020	2,53	{ 2,529 2,526	020	2,53	{ 2,536 2,491
	110	-		110	-	
6	002	10,11	10,126	002	9,61	9,607
7	$0\bar{1}2$	5,55	5,566	$0\bar{1}2$	5,54	5,519
8	$\bar{1}\bar{1}2$	4,27	4,261	$\bar{1}\bar{1}2$	4,33	4,315
9	012	3,87	3,910	012	3,87	3,876
10	$\bar{1}\bar{1}2$	3,55	3,538	$\bar{1}\bar{1}2$	3,50	3,491
11	102	3,06	3,059	102	2,97	2,986
12	$\bar{1}\bar{1}\bar{2}$	2,78	{ 2,875 2,762 2,742	$\bar{1}\bar{1}\bar{2}$	2,76	{ 2,776 2,747 2,721
	$\bar{1}\bar{2}\bar{2}$	-		$\bar{1}\bar{2}\bar{2}$	-	
	022	-		022	-	
13	004	5,07	5,063	004	4,78	4,803
14	$\bar{1}\bar{1}4$	3,79	3,729	$\bar{1}\bar{1}4$	3,71	3,726
15	114	3,04	{ 3,090 2,999			
	014	-				
16	$\bar{1}\bar{1}4$	2,80	{ 2,868 2,783	$\bar{1}\bar{1}4$	2,75	{ 2,787 2,759
	024	-		024	-	
17	124	2,53	2,530	124	2,49	2,504
18	104	2,47	{ 2,461 2,432			
	214	-		$\bar{2}\bar{1}4$	2,42	{ 2,435 2,423
19	$0\bar{1}\bar{6}$	3,56	3,600	$\bar{1}\bar{2}4$	-	
20	$\bar{1}\bar{1}\bar{6}$	2,34	{ 2,341 2,315			
	206	-				
21	108	3,08	3,038	$10\bar{7}$	3,24	3,256
22	$0\bar{1}\bar{8}$	2,77	{ 2,786 2,766	117	2,80	2,815
	118	-				
23	008	2,51	2,532	007	2,76	2,745

 $R_o = 0,020$ 
 $R_o = 0,020$ 

Tableau 3.1. Comparaison des distances réticulaires observées et calculées (Å) du PTMTS et du PTMTA

	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\rho_o$ g.cm <sup>-3</sup>	$\rho_c$ g.cm <sup>-3</sup>	Z	Référence
<b>PTMTS</b>	4,89	5,95	23,64	100,4	116,9	110,7	1,164	1,249	1	ce travail
<b>PTMTA</b>	4,89	5,90	25,05	102,3	116,8	108,8	1,183	1,262	1	ce travail
<b><math>\alpha</math>-4GT</b>	4,83	5,96	11,62	99,9	115,2	111,3		1,358	1	59
	4,89	5,90	11,67	98,0	116,0	110,0		1,344	1	61
<b><math>\beta</math>-4GT</b>	4,95	5,67	12,95	101,7	121,8	99,9		1,239	1	60
	4,70	5,80	13,00	102,0	121,0	105,0		1,313	1	62
<b><math>\alpha</math>-PE(4,2)</b>	5,23	9,08	10,80	90	123,9	90		1,297	2	43
<b><math>\beta</math>-PE(4,2)</b>	-	-	11,90	-	-	-			2	42, 44
<b><math>\alpha</math>-PE(4,4)</b>	6,69	8,00	14,20	90	45,5	90		1,183	2	45
<b><math>\beta</math>-PE(4,4)</b>	5,05	7,36	14,65	90	90	90		1,179	2	45

**Tableau 3.2.** Comparaison des dimensions des mailles ( a, b, c en Å,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  en degrés) du PTMTS et du PTMTA avec celles des 4GT, PE(4,2) et PE(4,4).

n'ont toutefois pas précisé les valeurs des angles de torsion. Certains auteurs<sup>51</sup> ont utilisé les données infrarouges<sup>50</sup> pour interpréter le spectre RMN <sup>13</sup>C du dibenzoate de tétraméthylène glycol, 4DBO. Ils ont conclu que la structure du 4DBO était représentative de la forme β-4GT. Plus tard, les structures cristallines du 4DBO et de ses dérivés substitués en position para par un chlore, 4DBO-Cl, et par un groupement nitro, 4DBO-NO<sub>2</sub>, ont été établies par diffraction des rayons X soutenue par une étude infrarouge<sup>49</sup>. En fait, la structure du 4DBO ne s'est pas révélée représentative de la forme β-4GT, car l'enchaînement du fragment tétraméthylène glycol a une conformation tg<sup>-</sup>ttt, alors que dans la forme β-4GT, cet enchaînement est voisin d'une conformation tttt. L'enchaînement du fragment tétraméthylène glycol adopte les conformations tg<sup>-</sup>ttt, tttt et tg<sup>-</sup>tg<sup>+</sup>t dans 4DBO, 4DBO-Cl et 4DBO-NO<sub>2</sub> respectivement. Les valeurs des angles de torsion gauches sont de 59,6 ° et 65,4 °, dans 4DBO et 4DBO-NO<sub>2</sub> respectivement. Dans la région de déformation des méthylènes, la bande d'absorption qui apparaît à 970 cm<sup>-1</sup> et 965 cm<sup>-1</sup>, dans les spectres infrarouges du 4DBO et 4DBO-Cl, est absente dans le spectre infrarouge du 4DBO-NO<sub>2</sub> dans lequel l'angle de torsion, C-O-C-C, est trans. Comme les composés 4DBO et 4DBO-Cl ont des conformations différentes, cette bande ne donne aucune information sur la conformation de la séquence méthylénique. La remarque la plus significative est l'absence de toute bande d'absorption entre 910 et 925 cm<sup>-1</sup>, dans les spectres infrarouges des trois composés modèles dans lesquels les conformations du segment tétraméthylène glycol sont différentes. Cette bande d'absorption à ~ 917 cm<sup>-1</sup> est aussi absente dans les spectres infrarouges d'autres composés modèles, apparentés au 5GT, comme par exemple, le para dinitro-dibenzoate de pentaméthylène glycol, 5DBO, et le para dichloro-dibenzoate de pentaméthylène glycol, 5DBO-Cl. Dans ces deux composés, la

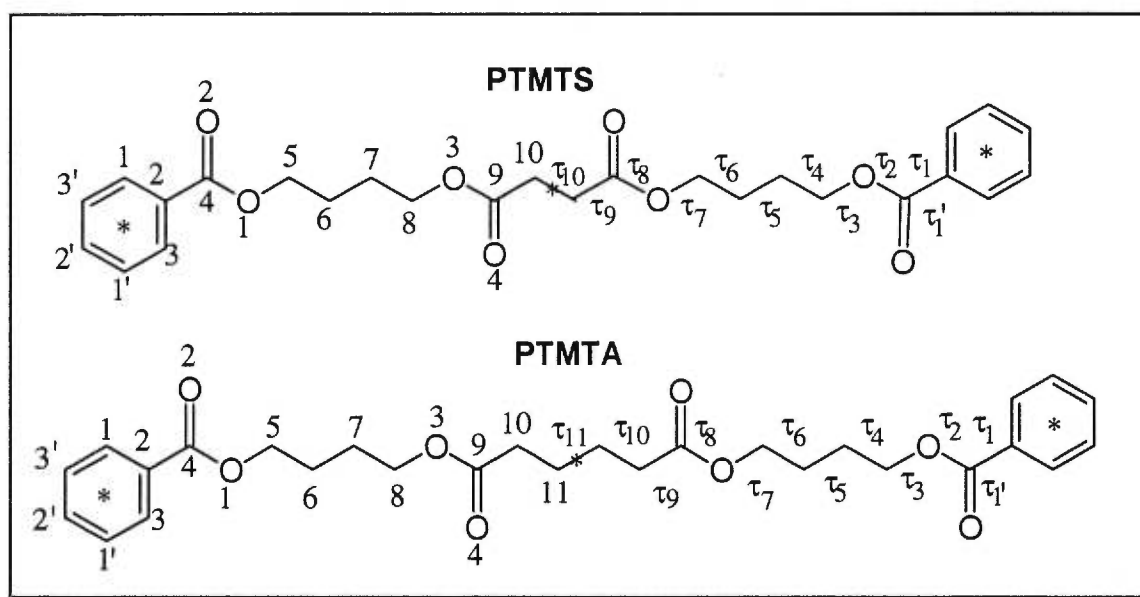
séquence pentaméthylène glycol adopte les conformations, tttttt et g<sup>-</sup>ttttg<sup>+</sup>, respectivement <sup>49</sup>. Cette bande d'absorption n'apparaît donc que lorsque la séquence méthylénique adopte une conformation non-gauche-non-trans. Par conséquent, dans les poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates), la séquence tétraméthylène glycol doit contenir au moins l'un des angles de torsion, O-CH<sub>2</sub>, en conformation non-gauche non-trans puisque nous observons une bande à ~ 917 cm<sup>-1</sup>. Rappelons que la valeur correspondant à l'angle de torsion non-gauche non-trans, skew, est comprise entre 90 et 150°.

### 3.1.2.2 Diffraction des rayons X

Nous avons mentionné que la période de fibre,  $p$ , le long de son axe est reliée à la longueur du motif chimique et que cette périodicité est en relation directe avec la conformation adoptée. Les périodes de fibre observées,  $p_o = 23,64$  (PTMTS) et  $25,05 \text{ \AA}$  (PTMTA), sont plus courtes que celles calculées,  $p_c = 25,51$  et  $27,96 \text{ \AA}$ , pour un motif en conformation totalement étirée. Ces différences sont de  $1,87$  et  $2,90 \text{ \AA}$  pour le PTMTS et le PTMTA respectivement. Cela démontre la présence d'angles de torsion non-trans dans les chaînes de ces polyesters. Le raccourcissement des périodes de fibre de ces deux polyesters est environ le double de celui qui a été observé dans les formes  $\alpha$ -PE(4,2) et  $\alpha$ -4GT. Pour ces polymères le raccourcissement serait localisé au sein du segment tétraméthylène glycol. En plus, cette différence est d'environ  $1 \text{ \AA}$  plus courte dans le PTMTA. Celle-ci est probablement dûe au fait que des angles de torsion non-trans peuvent être localisés dans le segment acide de l'adipate, comme c'est le cas observé dans les PE(2,4), <sup>33</sup> PE(4,4) <sup>45</sup> et le poly(*trans*-diméthylène-1,4 cyclohexylène adipate), t-CDA, <sup>92</sup>. Par ailleurs, le fragment succinate adopte une conformation

toute-trans, dans la majorité des structures cristallines de molécules organiques<sup>93</sup> et des polyesters<sup>34,45</sup>.

La numérotation atomique et l'identification des angles de torsion du PTMTS et du PTMTA sont représentés sur la figure 3.2. Notre choix de distances et angles de valence pour ces deux polyesters est comparé avec ceux de 4GT et de PE(4,2), dans les tableaux 3.3a et 3.3b.



**Figure 3.2.** Numérotation atomique et identification des angles de torsion adoptés pour le PTMTS et le PTMTA

Compte tenu des considérations spectroscopiques (RMN: §2.2.1 et §2.2.2, pages 38-44, et FTIR: §2.2.3, pages 53-56) et de la valeur de la période de fibre expérimentale, plusieurs modèles ont été bâtis à partir des quantités des tableaux 3.3a et 3.3b. Ces modèles doivent satisfaire aux conditions énoncées ci-dessous:



- les périodes de fibre calculées doivent se situer près de la valeur expérimentale,
- les angles de torsion non-gauche non-trans sont localisés dans le segment tétraméthylène glycol,
- la possibilité de légères distorsions dans les chaînes du segment adipate,
- les chaînes du segment succinate peuvent être en conformation toute-trans.

	4DBO		$\alpha$ -4GT		PE(4,2)	PTMTS	PTMTA
	1 <sup>49</sup>	2 <sup>49</sup>	3 <sup>57</sup>	4 <sup>59</sup>	5 <sup>43</sup>	ce travail	
C(1)-C(2)	1,390	1,392	1,40	1,38		1,404	1,404
C(1)-C(3')	1,389	1,383	1,40	1,38		1,408	1,408
C(2)-C(3)	1,383	1,392	1,40	1,38		1,408	1,408
C(2)-C(4)	1,488	1,489	1,49	1,48		1,48	1,48
C(4)-O(1)	1,338	1,45	1,26	1,34		1,34	1,34
C(4)-O(2)	1,207	1,192	1,23	1,21		1,20	1,20
O(1)-C(5)	1,457	1,455	1,41	1,44	1,42	1,45	1,45
C(5)-C(6)	1,505	1,499	1,53	1,50	1,52	1,52	1,52
C(6)-C(7)	1,529	1,523	1,53	1,50	1,52	1,53	1,53
C(7)-C(8)					1,52	1,52	1,52
C(8)-O(3)					1,42	1,45	1,45
O(3)-C(9)					1,33	1,34	1,34
C(9)-O(4)					1,20	1,20	1,20
C(9)-C(10)					1,48	1,49	1,49
C(10)-C(11)					1,52	1,50	1,52
C(11)-C(12)							1,50

**Tableau 3.3a.** Comparaison des distances (Å) du PTMTS et du PTMTA avec celles de dibenzoate de tétraméthylène glycol, 1, di-p-chlorobenzoate de tétraméthylène glycol, 2,  $\alpha$ -4GT, 3 (Mencik); 4 (Hall et Pass), et PE(4,2), 5 (Ihn et al.).

	4DBO		$\alpha$ -4GT		PE(4,2)	PTMTS	PTMTA
	1 <sup>49</sup>	2 <sup>49</sup>	3 <sup>57</sup>	4 <sup>59</sup>	5 <sup>43</sup>	ce travail	
H(1)-C(1)-C(2)	119	120	121,0	120		120,1	120,1
C(1)-C(2)-C(4)	118,8	123,2	119	119		118	118
C(1)-C(2)-C(3)	119,8	119,3	121	120		119,4	119,4
C(3)-C(2)-C(4)	121,8	117,6	119	121		122,6	122,6
C(2)-C(4)-O(2)	124,8	125,1	121	125		124	124
C(2)-C(4)-O(1)	111,8	111,5	119	113		114-119	114-119
O(2)-C(4)-O(1)	123,5	123,5	120	122	125	122-117	122-117
C(4)-O(1)-C(5)	116,1	115,0	119	119	113	116	116
O(1)-C(5)-C(6)	107,1	107,6	104	105	109,5	109,5	109,5
C(5)-C(6)-C(7)	112,3	110,3	105	113	109,5	109,3	113
C(6)-C(7)-C(8)					109,5	109,5	113
C(7)-C(8)-O(3)					109,5	109,5	109,5
C(8)-O(3)-C(9)					113	113,5	114
O(3)-C(9)-O(4)					125	119-122	122,9
O(3)-C(9)-C(10)					113	119	113
O(4)-C(9)-C(10)					122	122	124
C(9)-C(10)-C(11)					109,5	112	111
C(10)-C(11)-C(11')							103

**Tableau 3.3b.** Comparaison des angles de valence (degrés) du PTMTS et du PTMTA avec ceux de dibenzoate de tétraméthylène glycol, 1, di-p-chlorobenzoate de tétraméthylène glycol, 2,  $\alpha$ -4GT, 3 (Mencik); 4 (Hall et Pass), et PE(4,2), 5 (Ihn et al.).

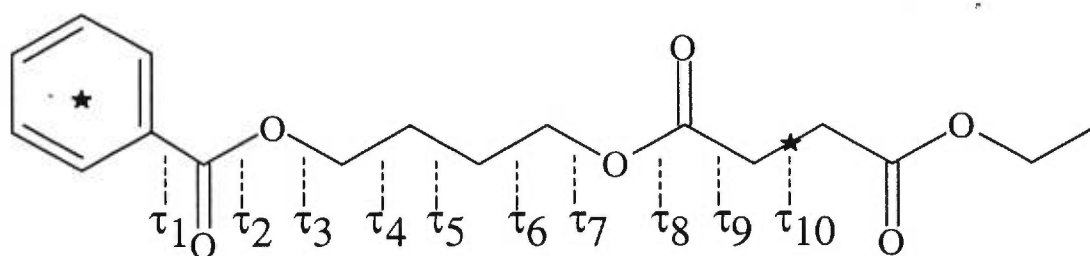
*Dans les références 1 à 4 et 5, un centre de symétrie cristallographique est localisé au milieu du segment tétraméthylène glycol et du succinate respectivement; 1 = 4DBO, 2 = 4-chloro-tétraméthylène dibenzoate, 4DBO-p-Cl*

Pour réduire le nombre de variables et simplifier la construction des chaînes, les deux centres de symétrie sont situés sur le centre du cycle téréphtaloyle et le milieu de la liaison centrale, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, de la portion acide.

Pour le PTMITS, les valeurs des périodes de fibre calculées pour des modèles possédant au moins un angle de torsion non-gauche non-trans, au sein de la séquence tétraméthylène glycol, sont données dans le tableau 3.4. En comparant ces valeurs avec la période de fibre observée,  $p_0 = 23,64 \text{ \AA}$ , seuls les modèles I, II, IV, V, IX et XIV, qui ont des périodes de fibre proches de la valeur expérimentale, sont retenus. Afin que les périodes de fibre calculée et observée du PTMITS coïncident, les angles de torsion  $\tau_3, \tau_4, \tau_6, \tau_7$  du segment glycol ont été soumis à des variations allant de 90 à 150 °, alors que les angles de torsion du segment acide,  $\tau_8, \tau_9$ , ont été soumis à des variations à partir de la valeur 180 °.

Dans le modèle XIV, les périodes de fibre calculée et observée coïncident parfaitement pour une conformation toute trans ( $t_5$ ) du segment tétraméthylène glycol. Comme en infrarouge, cette conformation ne prévoyait pas l'apparition de la bande d'absorption à  $\sim 917 \text{ cm}^{-1}$  alors qu'elle est visible sur les spectres des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates), ce modèle a donc été rejeté.

Pour les modèles I et II, les conformations du segment tétraméthylène glycol sont respectivement  $s^+tttt$  ou  $s'tttt$ , et  $ttts^+$  ou  $ttts^-$ . Malgré les différentes combinaisons et ajustements des angles de torsion, l'écart entre les périodes de fibre calculées et observée demeure d'environ 0,4 Å; plus long dans le modèle I et plus court dans le modèle II. Par conséquent, ces deux modèles ont été rejetés à cause de cette restriction.



	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	$\tau_4$	$\tau_5$	$\tau_6$	$\tau_7$	$\tau_8$	$\tau_9$	$\tau_{10}$	$p_c, \text{Å}$
I			90								24,40
II							90				23,05 *
III			90				90				22,65
IV			90				-90				23,90 *
V			-90				90				23,45 *
VI			90	90							21,75
VII			-90	90							21,53
VIII			90	-90							19,65
IX			90	90		-90	-90				23,15 *
X						90	90				22,25
XI						-90	90				18,15
XII								60			20,60
XIII								90			22,25
XIV								120			23,75 *

**Tableau 3.4.** Variation de la période de fibre du PTMTS en fonction des angles de torsion.

*Ne sont indiqués que les angles de torsion dont les valeurs diffèrent de 180°.*

*\* les périodes de fibre calculées pour ces modèles se situent près de la valeur expérimentale.*

Seuls les modèles IV, V et IX restent possibles. Les conformations du segment tétraméthylène glycol sont respectivement  $s^+tts^-$ ,  $s^-tts^+$  et  $s^+s^+ts^-s^-$  ou  $s^-s^-ts^+s^+$ . La conformation du segment tétraméthylène glycol dans les modèles IV et V est comparable à celle du PE(4,2), alors que la conformation du modèle IX, est comparable à celle de la forme  $\alpha$ -4GT. Dans les trois cas, les périodes de fibre calculées et observée coïncident quand les angles de torsion  $\tau_8$  et  $\tau_9$  s'écartent significativement de  $180^\circ$ . Ces trois modèles sont illustrés sur la figure 3.3.

Le même protocole a été appliqué au PTMTA en considérant comme variables, les angles de torsion  $\tau_3$ ,  $\tau_4$ ,  $\tau_6$ ,  $\tau_7$  (segment glycol) et  $\tau_8$ ,  $\tau_9$ ,  $\tau_{10}$  (segment adipate). Dans les analogues des modèles IV, V et IX pour le PTMTA, les périodes de fibres calculées et observée coïncident quand les angles de torsion du segment acide s'écartent d'environ  $20^\circ$  de la valeur  $180^\circ$ . Les mêmes types de modèles, acceptables pour le PTMTS, ont été retenus pour le PTMTA. Ce choix est aussi justifié par la similitude qui existe entre les diagrammes de fibre de ces deux polyesters.

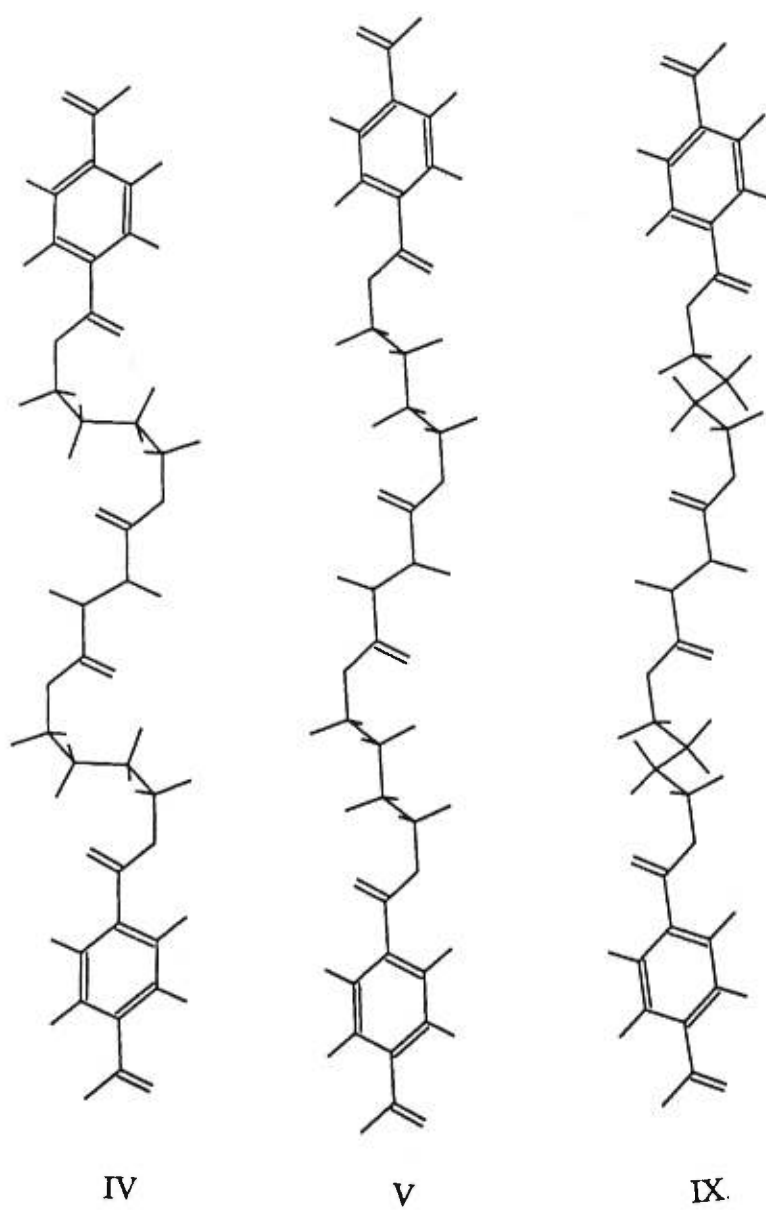


Figure 3.3. Conformations des modèles IV, V et IX, les plus probables pour le PTMTS.

### 3.1.3 Position et orientation de la chaîne dans la maille

La densité de la phase cristalline est calculée à partir de la formule :  $\rho_c = Z M/N V$ , où  $Z$  est le nombre de motifs chimiques par maille,  $M$  est la masse moléculaire du monomère,  $N$  est le nombre d'Avogadro et  $V$  est le volume de la maille cristalline. La densité du polymère semi-cristallin,  $\rho_o$ , est établie par la méthode de flotation dans une solution saturée de  $ZnCl_2$  et mesurée par picnométrie. L'écart entre les valeurs observées et calculées peut être dû à la phase amorphe et à l'erreur sur la mesure par picnométrie. Cette mesure est sensible aux variations du volume et de la température du picnomètre.

La comparaison des densités calculées à partir des dimensions de mailles du PTMTS et du PTMTA, avec les valeurs expérimentales (tableau 2.3), montre qu'il existe seulement un seul motif chimique par maille. Comme les mailles sont tricliniques, nous supposons que les chaînes possèdent un centre de symétrie au centre du cycle téréphtaloylé et un autre au milieu de la liaison centrale,  $CH_2-CH_2$ , de la portion acide. Ce genre de situation est souvent observé dans les polyesters aromatiques qui cristallisent dans le système triclinique. Ainsi, les chaînes des polyesters sont disposées le long de l'axe  $c$  de telle sorte que leurs centres de symétrie coïncident avec les centres de symétrie cristallographique de la maille triclinique. Cela est équivalent à définir seulement la moitié de la chaîne et la placer sur un des centres d'inversion de la maille. L'autre moitié de la chaîne est générée par symétrie. La période de la fibre est calculée automatiquement par le logiciel Cerius<sup>2</sup> en faisant coïncider la chaîne polymérique avec l'axe  $c$ . Des légères modifications des angles de torsion ont été donc apportées pour que les périodes de fibre observée et calculée coïncident. La chaîne ne possède, dans cet arrangement, qu'un seul degré de liberté : sa rotation autour de l'axe de la fibre. Les

interactions entre les chaînes voisines sont ensuite minimisées à l'aide du système Cerius<sup>2</sup>, par rotation des chaînes, considérées comme des unités rigides, autour de l'axe de la fibre.

### 3.1.4 Choix et confirmation du modèle

#### 3.1.4.1 Etude qualitative

Afin de choisir parmi les conformations IV, V et IX, et les arrangements favorables des chaînes du PTMTS et du PTMTA au sein de leurs mailles cristallines, il est nécessaire de générer les diagrammes de fibre et de calculer les intensités diffractées pour chaque cas favorable, et de les comparer aux valeurs expérimentales. Qualitativement, l'arrangement qui génère le diagramme de diffraction comparable au diagramme expérimental, est l'arrangement le plus favorable.

Les intensités des réflexions observées ont été évaluées visuellement sur une échelle de 0 à 100 par une vingtaine de personnes et moyennisées..

Comme mentionné précédemment, les diagrammes de fibre de ces deux polyesters présentent de fortes analogies entre eux et avec celui de la forme  $\alpha$ -4GT. Les taches de diffraction les plus intenses se retrouvent, dans les deux cas, sur les strates  $hk0$  et  $hk2$  à des positions relativement comparables. Il s'agit des réflexions équatoriales,  $100$  et  $010$  qui sont évaluées visuellement à 100% et  $\sim 80\%$ , et les réflexions  $1-12$  et  $0-12$  de la strate  $hk2$ , qui sont évaluées visuellement à 80 et à 70% respectivement.

Sur les diagrammes de fibre générés à partir des arrangements les plus favorables des chaînes des conformations IV et V au sein de leurs mailles respectives, plusieurs réflexions situées sur les strates d'ordre impair sont encore visibles et relativement intenses. En outre,



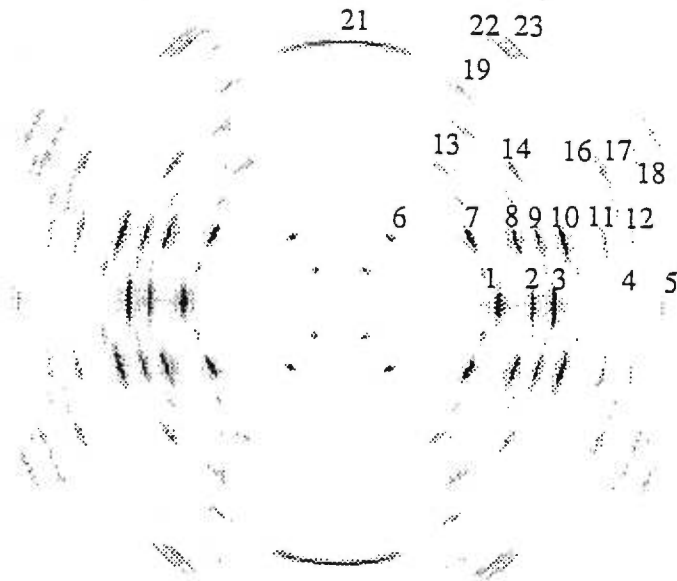
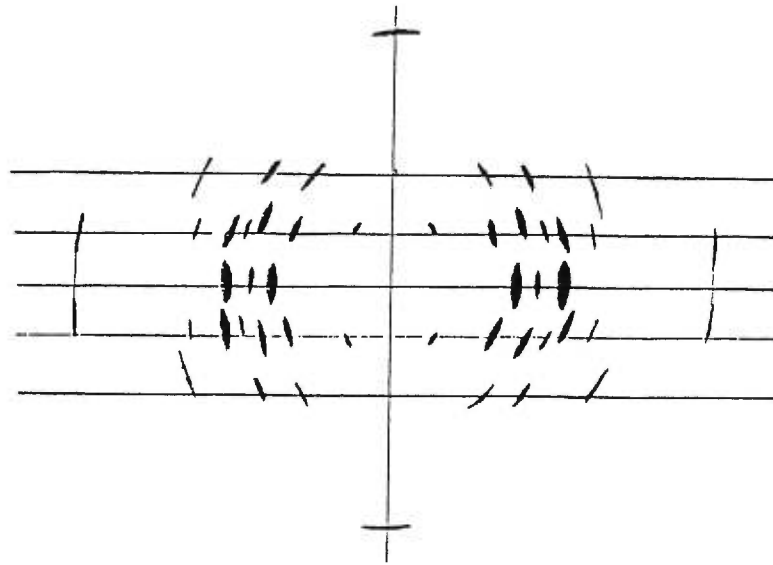
l'intensité de la réflexion équatoriale  $-1\ 1\ 0$  est évaluée à (30%) demeure de même ordre que l'intensité de la réflexion  $100$ , la réflexion la plus intense. Malgré divers ajustements des angles de torsion  $\tau_3$  et  $\tau_7$ , de  $90$  à  $150^\circ$  et des angles de torsion de la partie acide, l'ordre relatif des intensités des réflexions équatoriales ne se rapproche jamais de l'observation. En plus, les intensités des réflexions observées  $1\ -1\ 2$  et  $0\ -1\ 2$  qui sont observées parmi les plus fortes, sont toujours calculées avec de faibles intensités. Finalement, les réflexions non observées qui sont situées sur les strates d'ordre impair, en particulier les réflexions  $001$ ,  $011$ ,  $1\ -1\ 1$ ,  $1\ -2\ 1$ ,  $003$ ,  $013$ ,  $1\ 1\ -3$  et  $1\ 1\ -5$ , restent visibles et relativement plus intenses que la réflexion  $002$  et les réflexions équatoriales  $-1\ 2\ 0$  et  $020$  ou  $110$ , qui sont observées sur le diagramme de fibre expérimental. Par conséquent, pour les deux polyesters, les conformations IV et V ne seront plus considérées. Seul, le modèle IX dans lequel la séquence glycolique a une conformation comparable à celle de la forme  $\alpha$ -4GT, pourrait représenter les structures des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates). Ce choix est renforcé par la similitude qui existe entre les diagrammes de fibre de ces polyesters et celui de la forme  $\alpha$ -4GT.

Pour le PTMTS, sur le diagramme de fibre généré à partir de l'arrangement des chaînes du modèle IX, l'ordre relatif des réflexions équatoriales est vérifié pour les valeurs des angles de torsion non-gauche non-trans,  $\tau_3$ ,  $\tau_4$  supérieurs à  $\tau_6$ ,  $\tau_7$ . Ainsi, la variation des angles  $\tau_4$  et  $\tau_7$  agit fortement sur l'intensité des réflexions équatoriales, et en particulier la tache  $100$ . L'intensité des réflexions  $1\ -1\ 2$  et  $0\ -1\ 2$  semble légèrement s'améliorer. La variation des angles de torsion du succinate permet d'atténuer l'intensité des réflexions des strates d'ordre impair ( $l=1$  et  $3$ ), en particulier les réflexions  $001$ ,  $011$   $003$  et  $1\ 1\ -3\dots$ . Ainsi, la totalité de ces réflexions sont très fortement atténuées (intensités relatives de  $2$  à  $3\%$ ), pour l'angle de torsion

$\tau_8 = -161,5^\circ$ . La déviation de cet angle de torsion de la valeur  $180^\circ$ , fait aussi décroître l'intensité de la réflexion équatoriale  $-1\ 1\ 0$ . Les intensités relatives des réflexions situées sur les deux premières strates d'ordre pair ( $l = 2$  et  $4$ ), en particulier les réflexions  $1\ -1\ 2$  et  $012$ , deviennent optimales quand l'angle de torsion  $\tau_9$  atteint la valeur de  $167,5^\circ$ . En conséquence, la conformation du fragment succinate défini par les angles de torsion  $\tau_8$  à  $\tau_8$ , est en conformation toute trans ( $t_5$ ). Selon les stades d'optimisation des diagrammes de fibre calculés, les variations des angles de torsion ont été appliquées avec un pas de  $2,5$  à  $1^\circ$ .

Pour le PTMTA, les intensités relatives des réflexions équatoriales ont été optimisées pour des angles de torsion non-gauche non-trans,  $\tau_3$ ,  $\tau_4$  supérieurs ou égaux à  $\tau_6$ ,  $\tau_7$ . La variation des angles de torsion du groupe adipate, a permis d'éliminer les réflexions encore visibles sur les strates d'ordre impair. Leurs intensités deviennent plus faibles ( $\sim 3\%$ ) pour les réflexions  $001$ ,  $011$ ,  $003$  et  $1\ 1\ -3$  quand les angles de torsion  $\tau_8$  et  $\tau_9$  atteignent les valeurs de  $-156,5$  et  $-141^\circ$  respectivement. La variation de l'angle de torsion  $\tau_9$  agit directement sur les intensités des réflexions situées sur les strates  $hkl$  et  $hk3$ , ainsi que sur l'intensité des réflexions équatoriales,  $-110$  et  $-120$ . Finalement, les intensités relatives des réflexions situées sur les deux strates  $2$  et  $4$  ont été optimisées par la variation de l'angle de torsion  $\tau_{10}$  qui atteint la valeur de  $169,5^\circ$ . L'enchaînement du fragment adipate défini par les angles de torsion  $\tau_8$  à  $\tau_{12}$ , est en conformation  $ts'ttt$ .

Les plans du groupe phénylène et du groupe carboxylates d'un téréphtalate peuvent dévier de quelques degrés l'un par rapport à l'autre. Des déviations qui allaient jusqu'à plus ou moins  $9^\circ$ , ont été observées dans de nombreux composés modèles apparentés aux polyesters aromatiques<sup>25-28, 49-51</sup>. Pour cette raison, nous avons fait varier les angles de torsion  $\tau_1$  et  $\tau_2$  de



**Figure 3.4a.** Comparaison des diagrammes de fibre expérimental et calculé pour le PTMTS.

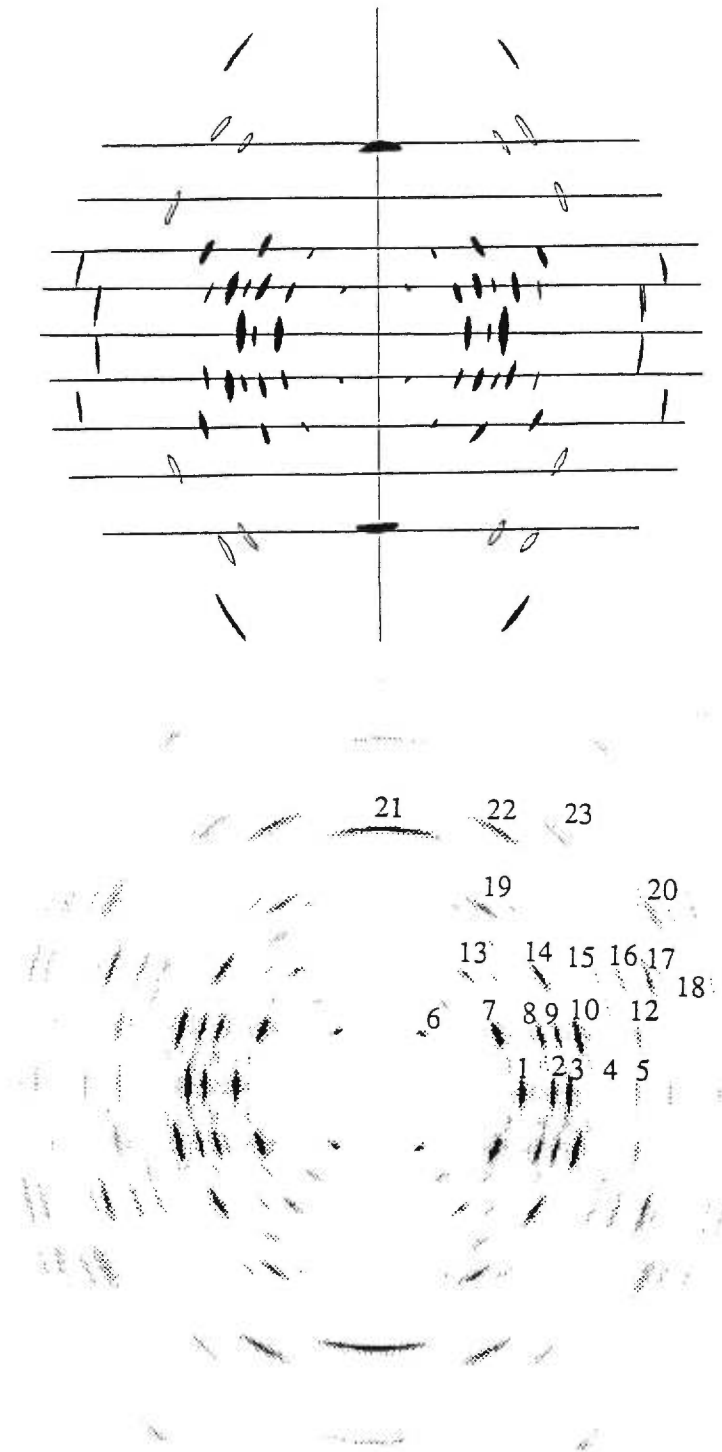


Figure 3.4b. Comparaison des diagrammes de fibre expérimental et calculé pour le PTMTA.

quelques degrés autour de 180° et dans chaque cas, recommencé la minimisation des interactions moléculaires. Ces interactions sont à leur minimum pour des angles dièdres de 0,8° entre les plans phénylène et carboxylates adjacents. Dans les deux polyesters, l'inclinaison du plan aromatique par rapport au plan des carboxylates aliphatiques est presque la même. L'angle dièdre entre ces deux plans moyens est de 21,5 et 20,7°, dans les PTMTS et PTMTA respectivement. Les diagrammes de fibre observés et calculés sont comparés sur les figures 3.4a et b. Dans chaque cas, les diagrammes de fibre calculé et expérimental sont en très bon accord. Donc, les structures de ces deux polyesters sont établies qualitativement.

### 3.1.4.2 Etude quantitative

Les facteurs de structures observés sont tirés des intensités diffractées par la relation :

$$F_o(hkl) = [I(hkl)]^{1/2} / (kMLp)$$

où k est le facteur d'échelle, M est la multiplicité du plan réticulaire hkl, p est le facteur de polarisation et L est le facteur de Lorentz qui dépend de la géométrie de la chambre de diffraction utilisée.

Les facteurs de structures calculés sont obtenus en utilisant l'ensemble des coordonnées atomiques du modèle orienté dans la maille et sont donnés par l'expression:

$$F_c(hkl) = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + kz_j)}$$

où  $x_j$ ,  $y_j$ , et  $z_j$  sont les coordonnées fractionnaires de l'atome j et  $f_j$  est le facteur de diffusion atomique caractéristique de chaque atome j et approximativement proportionnel au nombre d'électrons de cet atome. Lorsque la structure a été établie correctement, les facteurs de structure observés et calculés doivent être très voisins. L'accord entre ces quantités est mesuré

par le facteur d'accord,  $R = \left( \sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| \right| \right) / \sum_{hkl} (|F_o|)$ . Comme les intensités diffractées ne sont pas toutes mesurées avec la même précision, on introduit un facteur de pondération,  $w$ , qui peut varier d'une réflexion à l'autre. Dans ce cas le facteur d'accord pondéré prend la forme:

$$R_w = \left[ \sum_{hkl} w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum_{hkl} wF_o^2 \right]^{1/2}$$

La différence entre les modules des facteurs de structure observés et calculés est réduite en minimisant la quantité  $\Delta = \sum_{hkl} w(|F_o| - |F_c|)^2$ . Dans le cas des deux structures de polymères, le processus de minimisation ne permet d'affiner que le facteur d'échelle et le facteur d'agitation thermique isotrope global,  $B$ . Quantitativement, c'est le bon accord entre les facteurs de structures observés,  $|F_o|$ , et calculés,  $|F_c|$ , qui confirmera le choix d'un modèle et par conséquent la conformation et l'orientation de la chaîne dans sa maille.

Par convention, nous avons attribué à chaque réflexion non observée un facteur de structure ayant la moitié de la valeur minimum observée et un facteur de pondération,  $w = 1$ .

L'affinement du facteur d'échelle et du coefficient d'agitation thermique isotrope globale du PTMTS converge à  $R = 8,5\%$ ,  $R_w = 9,9\%$  et  $B = 13,7 \text{ \AA}^2$ , pour 26 réflexions observées. En introduisant les 57 réflexions qui ne sont pas observées, et pour lesquelles les  $d_{hkl}$  sont supérieures à  $1,9 \text{ \AA}$ , les facteurs d'accords prennent les valeurs  $R = 10,5\%$  et  $R_w = 11,6\%$  avec le facteur d'agitation thermique qui demeure égale à  $13,7 \text{ \AA}^2$ .

Pour le PTMTA, l'affinement converge à  $R = 10,5\%$ ,  $R_w = 11,5\%$  et  $B = 13,8 \text{ \AA}^2$ , pour 29 réflexions observées. En introduisant les 61 réflexions qui ne sont pas observées sur le

diagramme de fibre et pour lesquelles  $d_{hkl}$  sont supérieures ou égales à 1,9 Å, les facteurs d'accords deviennent  $R = 11,5\%$ ,  $R_w = 12,6\%$  et  $B = 13,8 \text{ \AA}^2$ .

Ces indicateurs montrent que les structures cristallines du PTMTS et du PTMTA sont bien établies avec un très bon rapport de confiance. La comparaison des facteurs de structure observés et calculés est présentée dans le tableau 3.5. et la liste des facteurs de structure pour l'ensemble des réflexions observées et non-observées, dans l'annexe I.

La conformation retenue pour le PTMTS est décrite par les séquences,  $tts^+s^+ts^+s^+ttt$ , des angles de torsion  $\tau_1$  à  $\tau_{10}$ , alors que celle retenue pour le PTMTA, elle est décrite par les séquences,  $tts^+s^+ts^+s^+tt$ , des angles de torsion  $\tau_1$  à  $\tau_{11}$ , définis sur la figure 3.2. Les valeurs des angles de torsion décrivant les conformations du PTMTS et du PTMTA sont comparées aux valeurs de  $\alpha$ -4GT dans le tableau 3.6.

### 3.1.5 Discussion

L'arrangement des chaînes du PTMTS et du PTMTA est illustré, sur les figures 3.5a, b, par les projections sur les plans ac et bc. Des paires stéréographiques sont aussi illustrées sur les figures 3.6a, b pour chacun des polyesters. L'inclinaison du plan phénylène par rapport aux plans ab, ac et bc est de 52, 78 et 20°, et 56, 79 et 42° dans les PTMTS et PTMTA respectivement. Dans les deux polyesters l'inclinaison du téréphtalate par rapport aux plans ab et ac est identique, alors que par rapport au plan bc, cette inclinaison passe de 20 à 42°, du succinate à l'adipate. D'autre part, l'inclinaison du plan des carboxylates aliphatiques par rapport aux faces de la maille est la même pour les deux polyesters (47, 85 et 42°, et 41, 90 et 42°), dans les PTMTS et PTMTA.

tache	hkl	PTMTA			hkl	PTMTS			
		Fo	Fc	w		Fo	Fc	w	
1	010	3.08	2.691	1.0	010	3.43	3.173	1.0	
2	110	2.61	2.472	1.0	110	2.61	2.219	1.0	
3	100	4.62	3.701	1.0	100	4.66	3.975	1.0	
4	120	0.78	0.781	1.0	120	0.55	0.370	1.0	
5	020		0.234		020		0.470		
	110		0.459			110		0.409	
		0.59	0.515	0.5		0.59	0.623	0.5	
6	002	0.48	0.476	1.0	002	0.57	0.516	1.0	
7	012	2.92	3.200	1.0	012	2.40	2.214	1.0	
8	112	2.39	2.322	1.0	112	2.74	2.679	1.0	
9	012	2.04	1.984	1.0	012	2.05	1.877	1.0	
10	112	4.05	4.188	1.0	112	3.45	3.423	1.0	
11	102	0.47	0.163	0.5	102	1.07	0.139	0.5	
12	112		0.487		122		0.379		
	122		1.010			022		0.272	
	022		0.510			122		0.863	
		1.18	1.232	0.8		0.79	0.981	0.8	
13	004	0.84	0.697	1.0	004	0.71	0.541	1.0	
14	114	2.15	2.028	1.0	114	0.94	1.049	1.0	
15	114		0.381		014				
	014		0.659						
		0.83	0.761	0.8					
16	114		0.185		114		1.042		
	024		0.940			024		0.460	
		0.87	0.958	0.8		1.11	1.139	0.8	
17	124	1.82	1.895	1.0	124	0.84	0.886	1.0	
18	104		0.517		214		0.651		
	214		0.465			124		0.314	
		0.74	0.696	0.8		0.61	0.723	0.8	
19	016	1.07	1.061	1.0		0.70	0.614	1.0	
20	116		1.190		206				
	206		1.108						
		1.74	1.626	0.8					
21	108	1.18	1.234	1.0	107	0.88	0.856	1.0	
22	018		0.924		117		1.057	1.0	
	118		1.076						
		1.37	1.418	1.0					
23	008	0.84	0.844	1.0	007	0.84	0.844	1.0	

Tableau 3.5. Comparaison des facteurs de structure observés et calculés pour le PTMTS et le PTMTA



	$\alpha$ -4GT				PTMTS	PTMTA
	1	2	3	4	5	
$\tau_1 = \text{C}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(4)\text{-O}(1)$	174,8	173,8	179,2	179,2	179	179
$\tau_1' = \text{C}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(4)\text{-O}(2)$	-3,5	1,8	-0,6	-0,8	-0,8	-0,8
$\tau_2 = \text{C}(2)\text{-C}(4)\text{-O}(1)\text{-C}(5)$	177,5	178	-177,8	-177,1	176,3	176,3
$\tau_3 = \text{C}(4)\text{-O}(1)\text{-C}(5)\text{-C}(6)$	-90,6	-88	-94,5	-92,5	-118	-97
$\tau_4 = \text{O}(1)\text{-C}(5)\text{-C}(6)\text{-C}(7)$	-88,4	-68	-79,3	-76,2	-118	-95
$\tau_5 = \text{C}(5)\text{-C}(6)\text{-C}(7)\text{-C}(8)$	180	180	180	180	-179	-179
$\tau_6 = \text{C}(6)\text{-C}(7)\text{-C}(8)\text{-O}(3)$					96	83
$\tau_7 = \text{C}(7)\text{-C}(8)\text{-O}(3)\text{-C}(9)$					96	90
$\tau_8 = \text{C}(8)\text{-O}(3)\text{-C}(9)\text{-C}(10)$					-161,5	-156,5
$\tau_9 = \text{O}(3)\text{-C}(9)\text{-C}(10)\text{-C}(11)$					-167,5	-141
$\tau_{10} = \text{C}(9)\text{-C}(10)\text{-C}(11)\text{-C}(11')$					180	169,5
$\tau_{11} = \text{C}(10)\text{-C}(11)\text{-C}(11')\text{-C}(10')$						180

**Tableau 3.6.** Comparaison des angles de torsion des modèles proposés pour 4GT : 1, Mencik; 2, Yokouchi et al.; 3, Hall et Pass; 4, Desborough et Hall, avec ceux du PTMTS et du PTMTA, 5, ce travail.

*Dans les références 1 à 4, un centre de symétrie cristllographique est localisé au milieu du segment tétraméthylène :  $\tau_6 = -\tau_4$ ,  $\tau_7 = -\tau_3$ ,  $\tau_8 = -\tau_2$ ,  $\tau_9 = -\tau_1$ .*

La projection le long de l'axe de la fibre du PTMTS, représentée sur la figure 3.7a, montre que les carbones en position  $\alpha$  du succinate, se projettent sur le milieu des liaisons C(2)-C(3) et C(2')-C(3'), du cycle phénylène. Dans cette projection, l'orientation des plans phénylène et carboxylates aliphatiques est presque identique et vaut  $52^\circ$  et  $48^\circ$  respectivement. Pour le PTMTA, sa projection le long de l'axe de la fibre (figure 3.7b) montre que les carbones en position  $\alpha$  et  $\beta$  de l'adipate se projettent respectivement sur les carbones quaternaires et le centre du cycle aromatique. Il s'ensuit que la superposition des carbonyles aromatiques et aliphatiques est presque parfaite. Dans cette projection, les plans téréphthalate et carboxylates aliphatiques dévient d'environ  $10^\circ$ , l'un par rapport à l'autre; les atomes d'oxygène sont légèrement décalés les uns des autres.

Ces remarques permettent d'expliquer la grande similitude entre les diagrammes de diffraction du PTMTA et celui de 4GT. En effet, on pourrait considérer que ces polyesters forment une pseudo "double maille" de  $\alpha$ -4GT,  $2p_0 = 23,2 \text{ \AA}$ . C'est ainsi que la majorité des taches de diffraction ne sont observées que sur les strates d'ordre paire. Contrairement à ces observations, dans le PTMTS, les deux types de groupes carboxylates ne se superposent pas. Par conséquent, quelques taches de diffraction, de faibles intensités, sont situées sur les strates impaires, en particulier sur la 7<sup>ième</sup> strate. D'autres réflexions sont observées sur les 5<sup>ième</sup>, 8<sup>ième</sup> et 9<sup>ième</sup> strate, cependant leurs intensités sont très faibles et n'ont pas pu être évaluées.

Les valeurs des angles de torsion  $\tau_1$ ,  $\tau_1'$  et  $\tau_2$  du tableau 3.6 (cf. figure 3.2 pour l'identification des angles de torsion), indiquent que l'orientation du groupe phénylène est presque la même dans le PTMTS, le PTMTA et la forme  $\alpha$ -4GT. Comme c'est le cas dans plusieurs benzoates et téréphthalates<sup>6, 10, 43-45</sup>, dans les deux polyesters, le cycle aromatique est

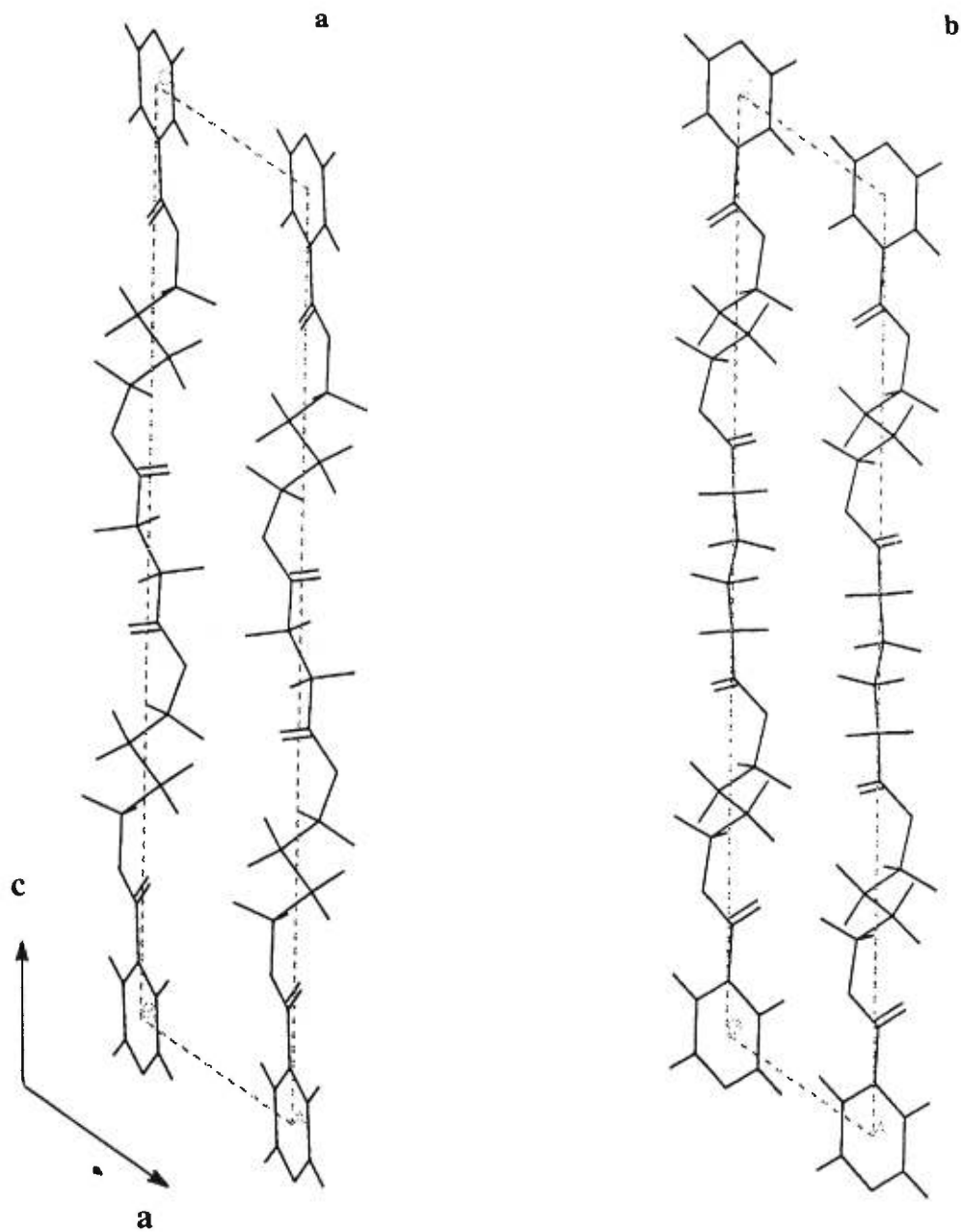
presque coplanaire avec le groupe carboxylate adjacent et l'angle de torsion O=C-O-C est de 4,4°. Par contre, dans le segment aliphatique, l'angle de torsion O=C-O-C est de 28,5° pour le PTMTS et 27,3° pour le PTMTA.

La conformation du segment tétraméthylène glycol est décrite par les angles de torsion  $\tau_3$  à  $\tau_7$  dont les valeurs sont comparées dans le tableau 3.7 avec celles de 4GT.

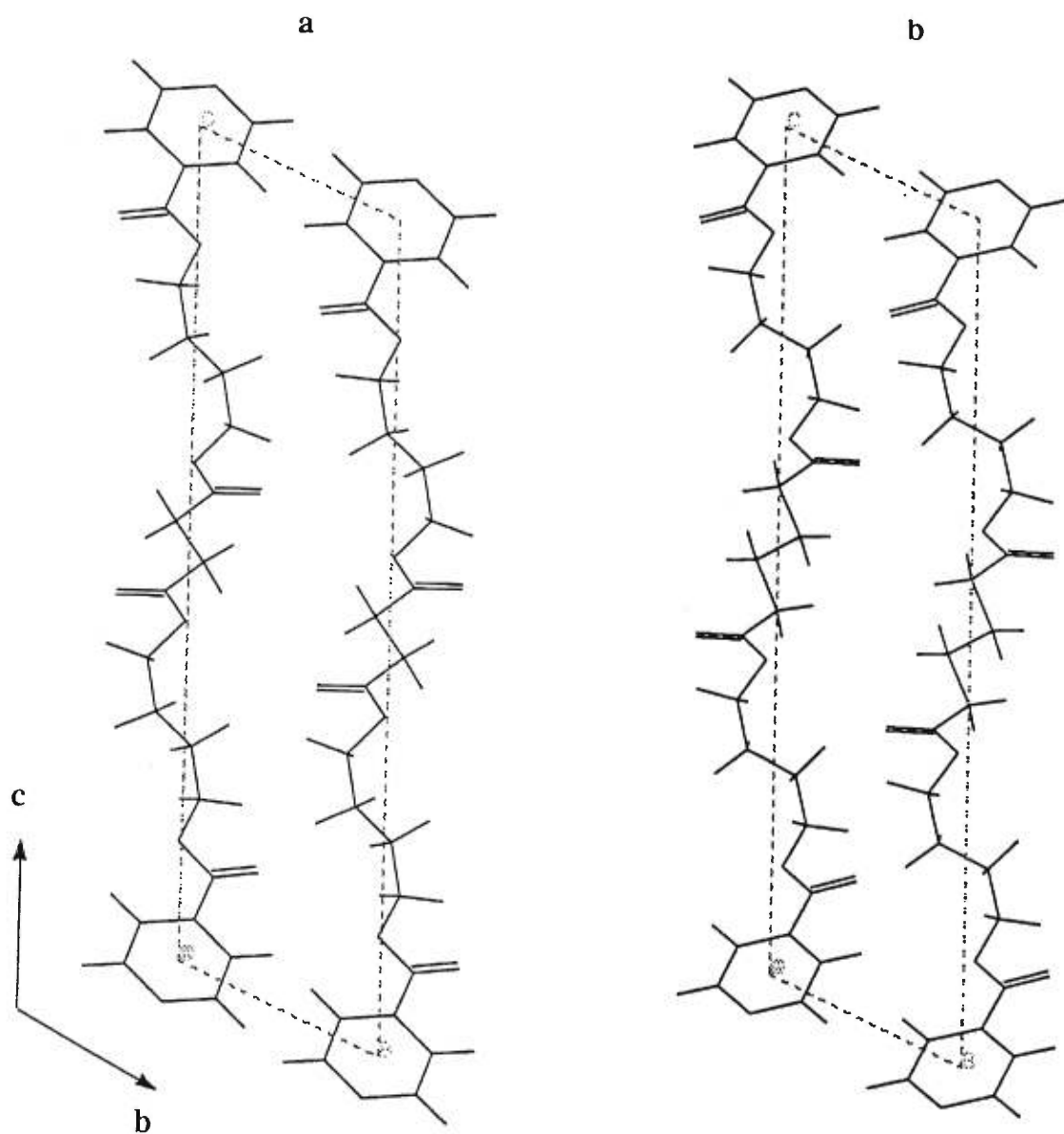
	$\tau_3$	$\tau_4$	$\tau_5$	$\tau_6$	$\tau_7$
$\alpha$ -4GT <sup>59,62</sup>	-90,6 <sup>59</sup> -88 <sup>60</sup> -94 <sup>61</sup> -92,5 <sup>62</sup>	-88,4 -68 -79 -76,2	180	$-\tau_3$	$-\tau_4$
$\beta$ -4GT <sup>60,62</sup>	-179 <sup>60</sup> -159 <sup>61</sup> -156,7 <sup>62</sup>	113 162 160,2	180	$-\tau_3$	$-\tau_4$
PTMTS <sup>*</sup>	-118	-118	-179	96	96
PTMTA <sup>*</sup>	-97	-95	179	83	90

**Tableau 3.7.** Comparaison des angles de torsion (degrés) de la partie glycolique, dans  $\alpha$ -4GT,  $\beta$ -4GT, PTMTS et PTMTA, \* ce travail.

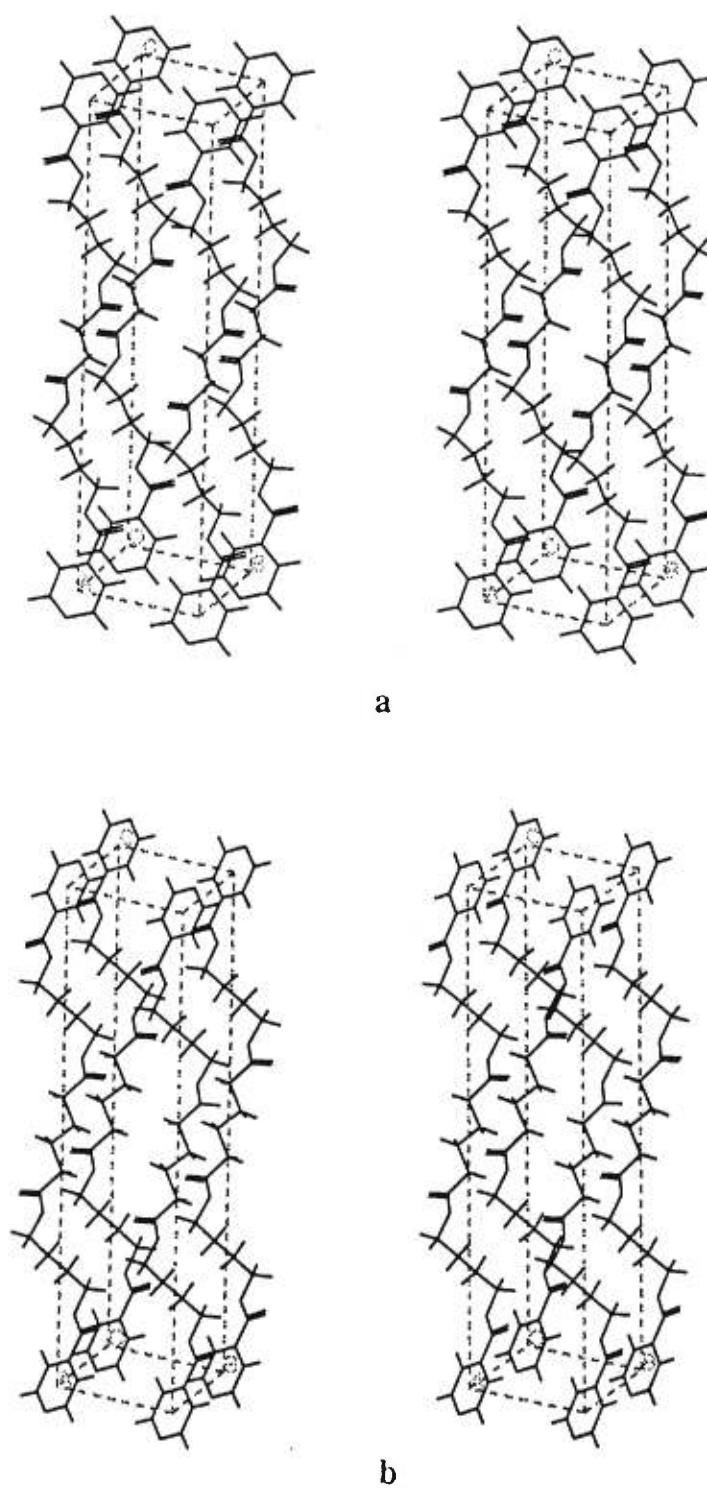
*Un centre de symétrie cristallographique est localisé au milieu de la liaison centrale, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, du 4GT, alors  $\tau_6 = -\tau_3$  et  $\tau_7 = -\tau_4$ .*



**Figure 3.5a.** Projections du contenu de la maille du PTMTS (a) et du PTMTA (b) sur le plan ac.



**Figure 3.5b.** Projections du contenu de la maille du PTMTS (a) et du PTMTA (b) sur le plan bc.



**Figure 3.6.** Paires stéréographiques du PTMTS (a) et du PTMTA (b)

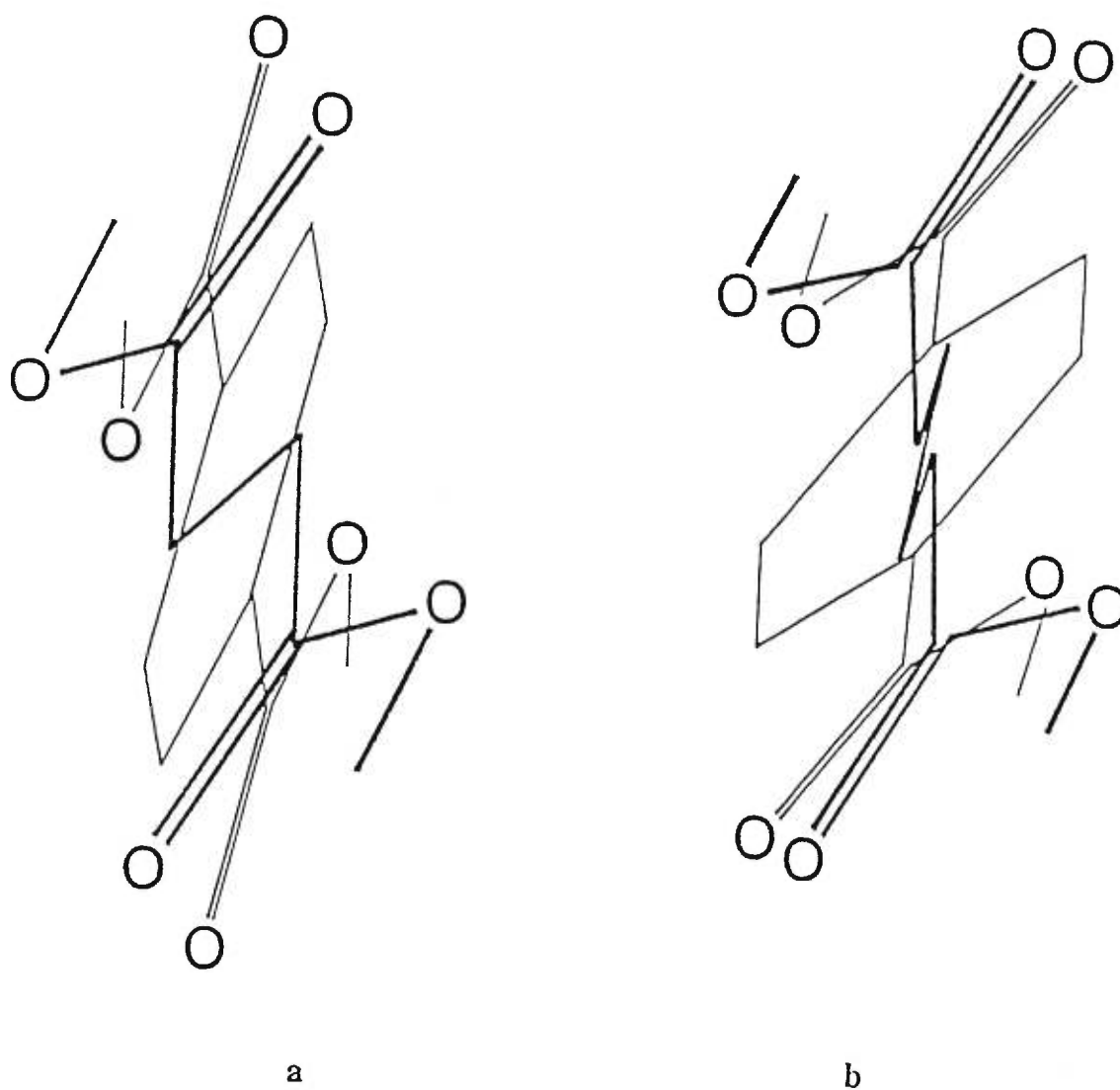


Figure 3.7. Projections le long de l'axe de la fibre du PTMTS (a) et du PTMTA (b)

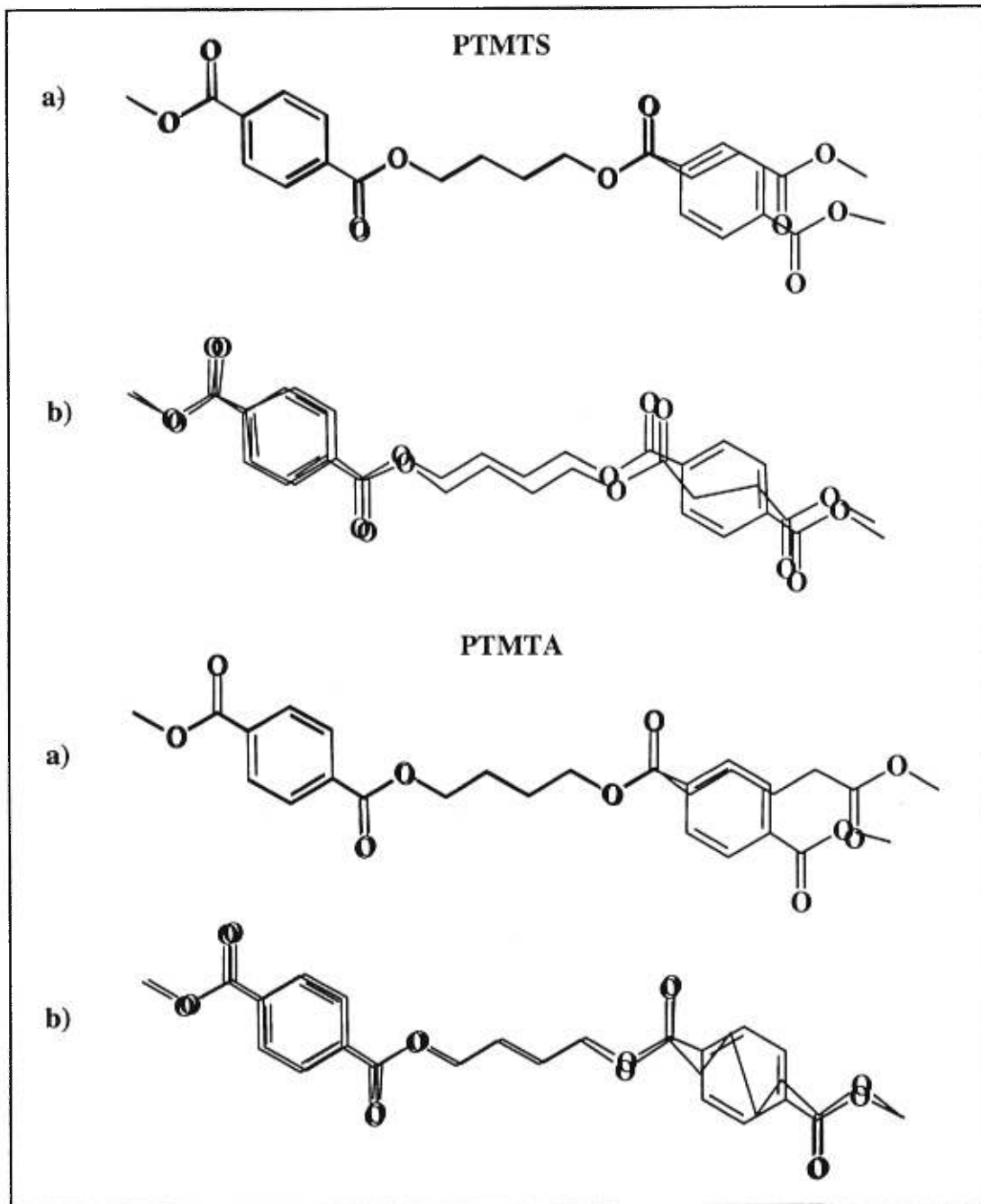
Dans le deux poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates), les valeurs des angles de torsion non-gauche non-trans varient d'un polyester à l'autre mais cette variation n'engendre aucune modification fondamentale dans la conformation de la partie glycolique qui est décrite par  $s's'ts^+s^+$ . Cette conformation est comparable à celles qui ont été rapportées pour la forme  $\alpha$ -4GT. Dans le PTMTA, les valeurs des quatre angles de torsion  $\tau_3$ ,  $\tau_4$ , et  $\tau_6$ ,  $\tau_7$ , sont voisines avec celles trouvées dans la forme  $\alpha$ -4GT. Cependant, les angles de torsion  $\tau_3$  et  $\tau_4$  dans le PTMTS et le  $\alpha$ -4GT s'écartent de manière non négligeable, environ  $30^\circ$ , alors que l'angle de torsion,  $\tau_6$  ne change pas et que  $\tau_7$  diffère de  $8^\circ$  par rapport aux données de Mencik<sup>57</sup>; selon les auteurs, l'angle de torsion,  $\tau_7$  dans le  $\alpha$ -4GT, s'étend sur un intervalle de  $20^\circ$  ( $68$  à  $88,4^\circ$ ).

La différence observée entre les angles  $\tau_3$  et  $\tau_4$  du PTMTS et du PTMTA peut être reliée à la section ab de ces polyesters. En effet, même si le nombre de méthylènes dans le segment succinate, est deux fois plus petit que celui du segment adipate, les sections du PTMTS et du PTMTA sont identiques. Dans le cas extrême du succinate, les interactions électrostatiques entre les groupements carbonyles sont suffisamment fortes pour influencer de façon non négligeable les valeurs des angles de torsion de la partie glycolique. La différence des longueurs de chaîne du PTMTS et du PTMTA est d'environ  $1,5 \text{ \AA}$ . Comme le fragment succinate est relativement plus rigide que l'adipate et pour qu'il puisse s'inscrire à l'intérieur du cycle aromatique, des distorsions devront s'imposer dans la partie glycolique. Par contre, dans le cas du PTMTA dans lequel le segment acide est constitué de quatre méthylène, des distorsions dans le segment adipate sont nécessaires afin qu'il puisse se superposer au cycle aromatique. La figure 3.8. illustre la superposition du groupe téréphtalate avec le succinate et l'adipate lorsqu'ils sont en conformation entièrement étirée et tel qu'observée dans ce travail.



La conformation du groupe succinate qui possède un centre de symétrie au milieu de la liaison centrale  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  est décrite par les angles de torsion  $\tau_8$ ,  $\tau_9$ ,  $\tau_{10}$ ,  $\tau_{9'}$  et  $\tau_{8'}$  ( $\tau_{8'}$  et  $\tau_{9'}$  sont symétriques de  $\tau_8$  et  $\tau_9$ ). La conformation adoptée est presque toute trans, ttttt, semblable à celles rapportées pour le poly(*trans*-diméthylène-1,4 cyclohexylène succinate), t-CDS, <sup>92</sup> et le PE(4,2) <sup>43</sup>. De même, le succinate adopte aussi une conformation presque entièrement trans, dans la majorité des structures cristallines des molécules organiques <sup>93</sup>. Cependant, les angles de torsion,  $\tau_8$  et  $\tau_9$  (-161,5 et -167,5°) dévient de 18,5 et 12,5° par rapport à la valeur idéale de 180°. Dans un travail récent de modélisation moléculaire, Pazur et al. <sup>94</sup> proposent deux conformations pour la forme  $\alpha$  du PE(4,2). L'une des conformations est similaire à celle avancée par Ichikawa et al. <sup>43</sup>, tandis que l'autre, ttttg<sup>+</sup>tg<sup>-</sup>t, est énergétiquement plus favorable et possède des angles gauches au sein du fragment succinate. Ces mêmes auteurs proposent deux autres conformations, ttttts<sup>+</sup>ts<sup>-</sup>t et g<sup>+</sup>tg<sup>-</sup>ttts<sup>+</sup>ts<sup>-</sup>t, pour la forme  $\beta$ -PE(4,2). Dans ces deux conformations, des angles non-gauche non-trans sont localisés dans la portion succinate. Malheureusement, ces auteurs n'ont pas précisé les valeurs numériques de ces angles de torsion.

La conformation du groupe adipate qui possède aussi un centre de symétrie au milieu de la liaison centrale  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  est décrite par les angles de torsion  $\tau_8$ ,  $\tau_9$ ,  $\tau_{10}$ ,  $\tau_{11}$ ,  $\tau_{9'}$  et  $\tau_{8'}$  qui adoptent les valeurs -156,5, -141, 169,5, 180, -169,5, 141, et 156,5°. Les écarts par rapport à 180° sont plus accentués que dans le cas du succinate. Ainsi, l'enchaînement du groupe adipate est ts<sup>-</sup>ttts<sup>+</sup>t. Des déviations analogues ont été observées dans des petites molécules organiques comportant le groupement adipate <sup>95-97</sup>.



**Figure 3.8.** Superposition d'une chaîne du  $\alpha$ -4GT sur celle du PTMTS et du PTMTA. En a) le segment acide est en conformation entièrement étirée alors qu'en b) le segment acide a la conformation établie dans ce travail.

Néanmoins, cette situation n'est pas limitée aux cas des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates), mais elle est en fait assez fréquente dans plusieurs polyesters aliphatiques. En effet, Turner-Jones et Bunn<sup>33</sup> ont établi pour les PE(2,4) et PE(2,6), un angle de torsion  $\tau_8$  de  $162^\circ$ . Dans le cas des polypivalolactones, Cesari et al.<sup>98</sup> déclaraient un angle de torsion  $\tau_8$  de  $-164^\circ$ . De même, Ueda et al.<sup>34</sup> pour le PE(2,2) puis Minke et Blackwell<sup>45</sup> pour la variété  $\beta$  du PE(4,4), proposent que des déformations peuvent être localisées dans le segment acide. Dans leur étude théorique Liau et Boyd<sup>40</sup> confirment que ces déformations conformationnelles sont bien localisées dans le segment acide, en particulier l'angle de torsion  $\tau_9$  pour le succinate, PE(2,2), et  $\tau_{10}$  pour les adipates PE(2,4), PE(4,4) et PE(6,4). Malheureusement, ces auteurs<sup>34, 40, 45</sup> n'ont pas précisé les valeurs numériques de ces angles. D'autre part, dans les PE(3,y), où le segment glycolique comporte un nombre impair de méthylène, les fragments succinate, adipate et sébacate présentent aussi des déviations<sup>36</sup>. La période de fibre de ces polyesters est constituée de deux motifs chimiques et l'inclinaison des groupements ester n'est pas la même à chaque extrémité de la section acide. Les angles de torsion correspondant aux segments acides sont donnés dans le tableau 3.8. Ces déformations des segments acides ont été aussi rapportées pour quelques molécules organiques d'esters comportant des groupements succinate ou adipate<sup>36</sup>.

PE(3,y)	$\tau_8$	$\tau_9$	$\tau_{10}$	$\tau_9'$	$\tau_8'$
y = 2	179	-115	179	-157	-160
y = 4	-162	-127	-173	-152	-167
y = 8	178	-142	-172	174	-176

**Tableau 3.8.** Comparaison des angles de torsion (degrés) de la partie acide des PE(3,y)

La cohésion entre les chaînes de polymère est assurée par les forces de van der Waals. Pour le PTMTS, les distances intermoléculaires les plus courtes C...O (1+x, y, z) sont égales à 3,37 Å. Toutes les distances C...C sont supérieures ou égales à 3,60 Å, valeur limite correspondant à la somme des rayons de van der Waals, et les distances O...O sont supérieures à 3,40 Å. Les distances H...H les plus courtes sont supérieures ou égales à 2,32 Å. Des valeurs très semblables ont été calculées dans la structure du PTMTA. Les coordonnées atomiques correspondant au meilleur arrangement dans les mailles cristallines retenues sont rapportées dans l'annexe I.

Nous avons souligné que les polyesters à base de segment tétraméthylène glycol sont souvent dimorphes. En effet le PE(4,2) existe sous deux formes cristallines <sup>42, 44</sup>. La forme  $\alpha$  qui adopte la conformation  $t_7g^+tg^-$  et la forme  $\beta$ , obtenue sous tension de la fibre, qui est en conformation presque entièrement trans ( $t_{10}$ ). Le 4GT adopte deux conformations distinctes qui cristallisent dans le système triclinique. Dans la forme contractée,  $\alpha$ , tous les auteurs proposent que le segment tétraméthylène glycol adopte la conformation  $s^-g^+tg^+s^+$  alors que dans la forme  $\beta$ , obtenu sous tension de la fibre, deux conformations ont été proposées :  $ts^-ts^+t$  <sup>60</sup> et ( $t_5$ ) <sup>59</sup>. Les mêmes observations ont été rapportées pour le poly(tétraméthylène naphtalate), PTMN <sup>99</sup>. Dans ces trois polyesters, la différence observée entre les structures des deux formes est due essentiellement à une modification de la conformation du fragment tétraméthylène glycol.

Le PE(4,4) est aussi dimorphe <sup>45</sup>. La phase  $\alpha$  cristallise dans le système monoclinique et la phase  $\beta$  cristallise dans le système orthorhombique. Il est à noter que les polyesters

constitués d'un segment tétraméthylène dicarboxylate présentent souvent deux formes cristallines qui dépendent de la façon dont les fibres ont été préparées, comme c'est le cas dans PE(4,4)<sup>45</sup>, PE(2,4)<sup>33</sup>, t-CDA<sup>92</sup>. Une transformation spontanée de la forme  $\beta$  à la forme  $\alpha$ , dans laquelle les chaînes présentent des déformations localisées dans le segment acide<sup>33, 40, 45</sup>, se produit lentement à la température ambiante. Ces transformations sont réversibles et les formes  $\alpha$ , sont les plus stables à la température ambiante.

Les thermogrammes des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates) représentés sur la figure 2.12, ne montrent qu'un seul pic endothermique. Les structures établies pour le PTMTS et le PTMTA sont similaires à celle de la forme  $\alpha$  du 4GT. Afin d'examiner l'éventualité du dimorphisme dans cette nouvelle série qui est constituée de deux segments tétraméthylène glycol, nous avons entrepris une étude infrarouge dynamique en fonction de la température entre 25 et 130°. Pour le PTMTA, les spectres infrarouge résultants de cette étude sont comparés sur la figure 3.9a. Dans la région de déformation des méthylènes, les intensités des bandes d'absorption situées vers 750, 917 et 940  $\text{cm}^{-1}$  diminuent, quand la température croît, au profit des intensités de celles qui apparaissent vers 960  $\text{cm}^{-1}$ . Dans la région du cisaillement (1300 - 1550  $\text{cm}^{-1}$ ), l'influence de la variation de la température sur l'intensité des bandes d'absorption est moins importante. Ce phénomène est réversible; lors du refroidissement, les intensités des bandes caractérisant la forme  $\beta$  augmentent au profit de celles qui caractérisent la forme  $\alpha$ . La forme contractée est donc plus stable à la température ambiante. La variation des intensités des bandes d'absorption est due probablement à une modification conformationnelle. Par ailleurs, en considérant les remarques de Siesler<sup>64-66</sup>, et de Tashiro et al.<sup>74</sup> pour le 4GT et celles d'Ichikawa et al.<sup>43</sup> pour le PE(4,2), l'existence d'un point

isobestique (figure 3.9b) situé vers  $948\text{ cm}^{-1}$ , indique qu'il s'agit d'une transition entre deux phases cristallines impliquant un changement de conformation du fragment tétraméthylène glycol. Selon les mêmes auteurs, cette transition s'effectue entre la forme cristalline contractée,  $\alpha$ , et la forme cristalline étirée,  $\beta$ , sans la participation de la phase amorphe. Cependant, pour confirmer cette transition et lever les ambiguïtés que peut induire la contribution de la phase amorphe, une étude dynamique par diffraction des rayons X, où seulement les signaux des phases cristallines seront extraits, est nécessaire. Cette étude n'a pas pu être réalisée à cause d'une part des contraintes techniques et d'autre part des conséquences de la transestérification. Finalement, si le traitement thermique cause plusieurs changements dans la structure interne des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates), leurs courbes d'analyse thermique différentielle, DSC, ne montrent qu'un seul pic endothermique. Ce qui indique que la transition crystal  $\rightarrow$  crystal n'est pas de nature thermique.

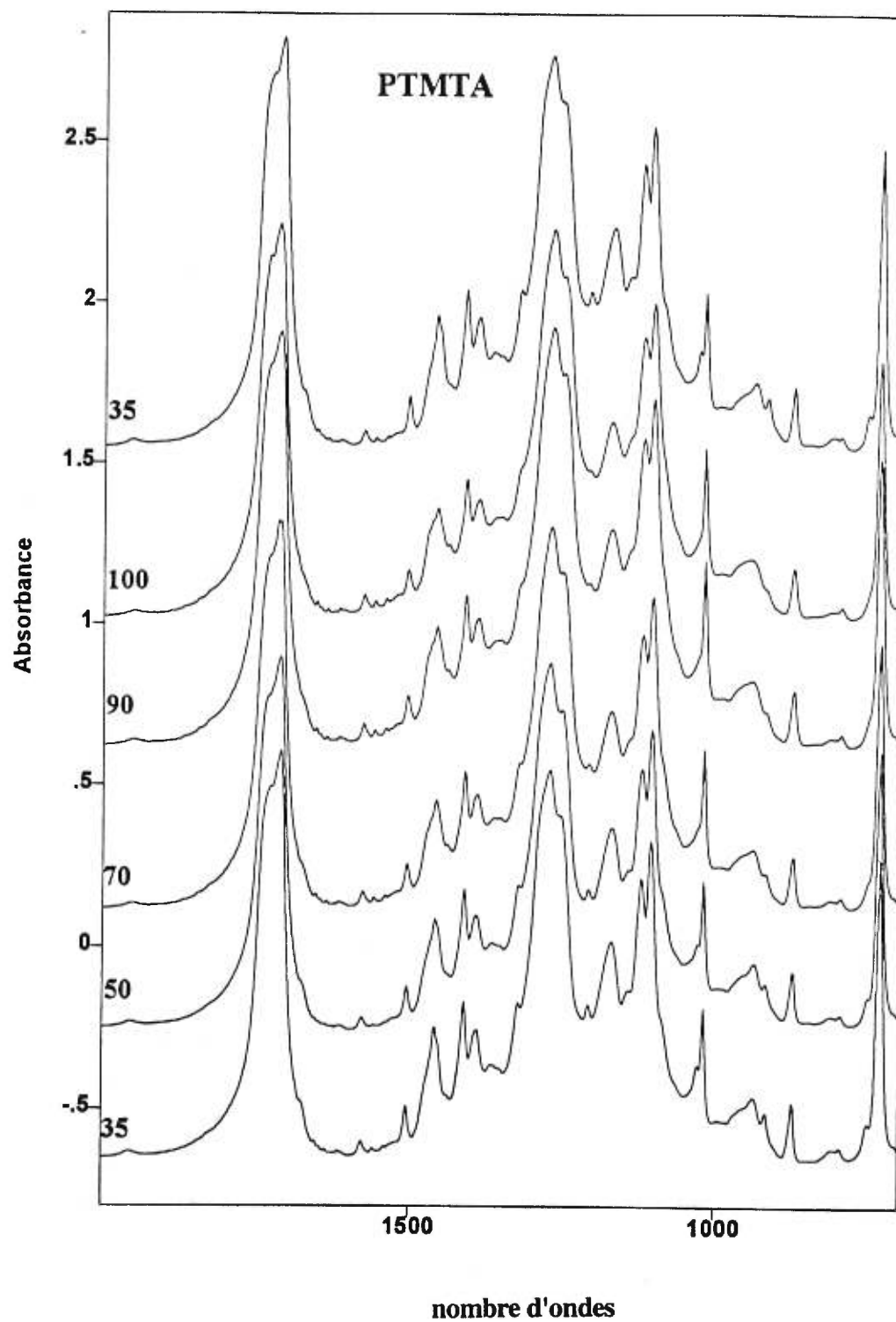


Figure 3.9a. Evolution des spectres infrarouge en fonction de la température, pour le PTMTA.

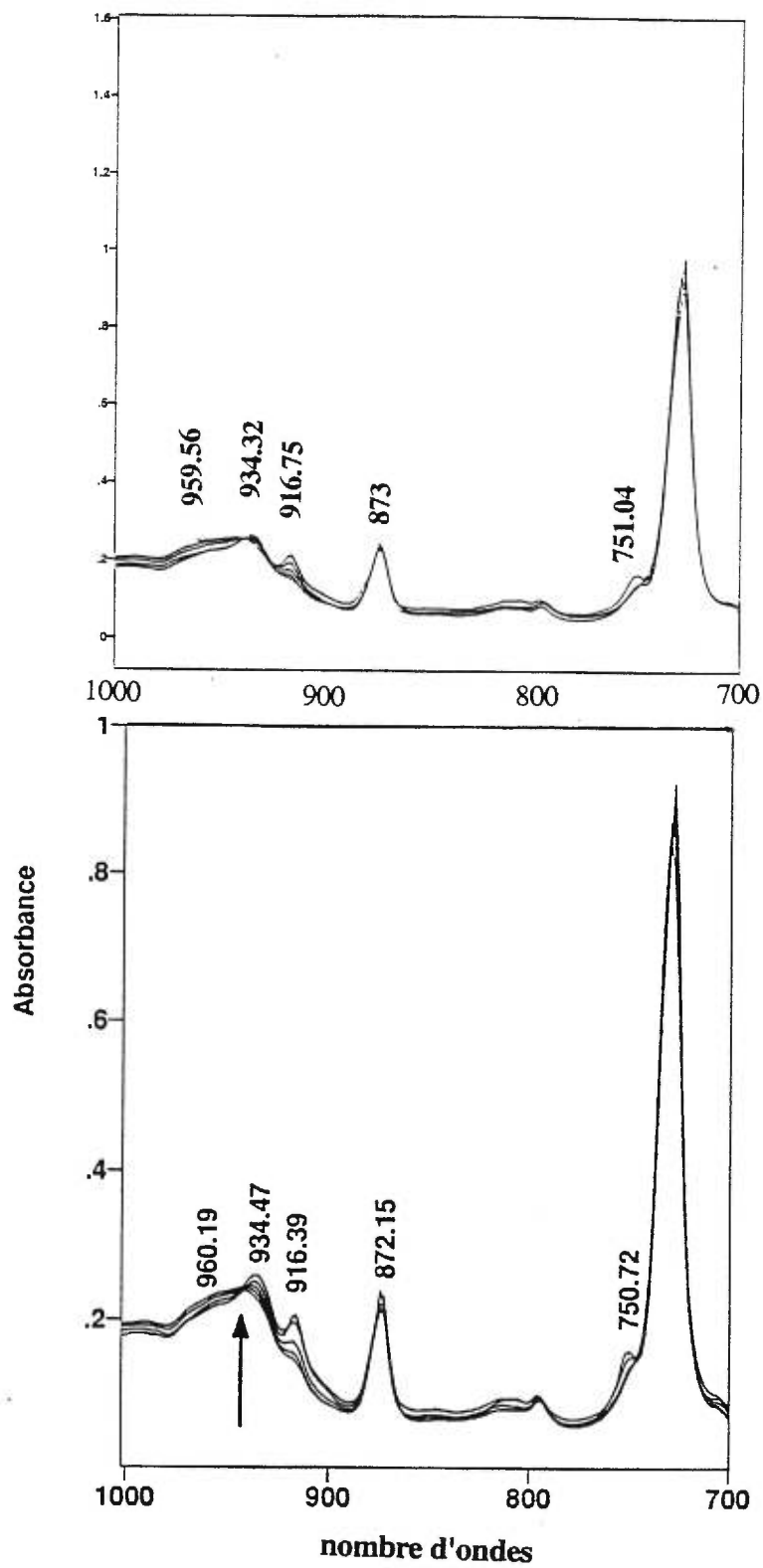


Figure 3.9b. Superposition des spectres infrarouge dynamique du PTMTS et du PTMTA.



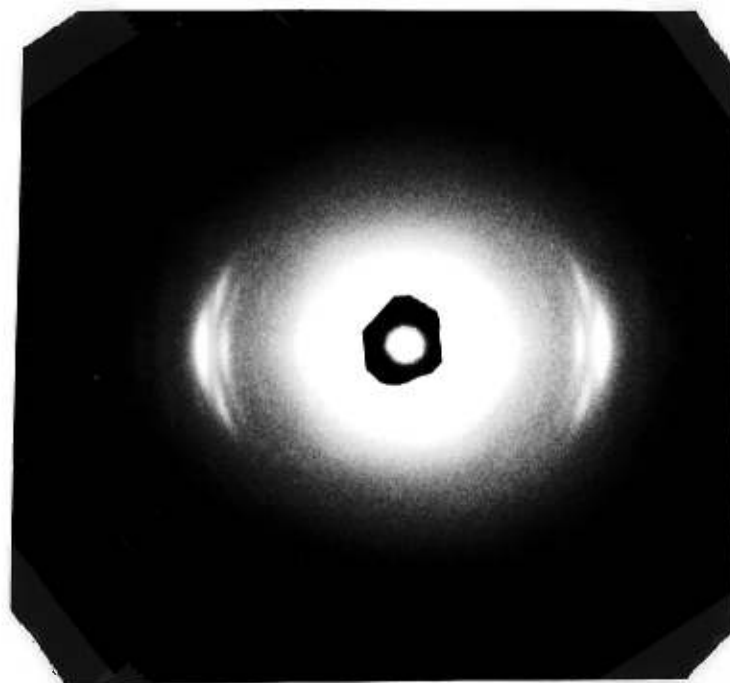
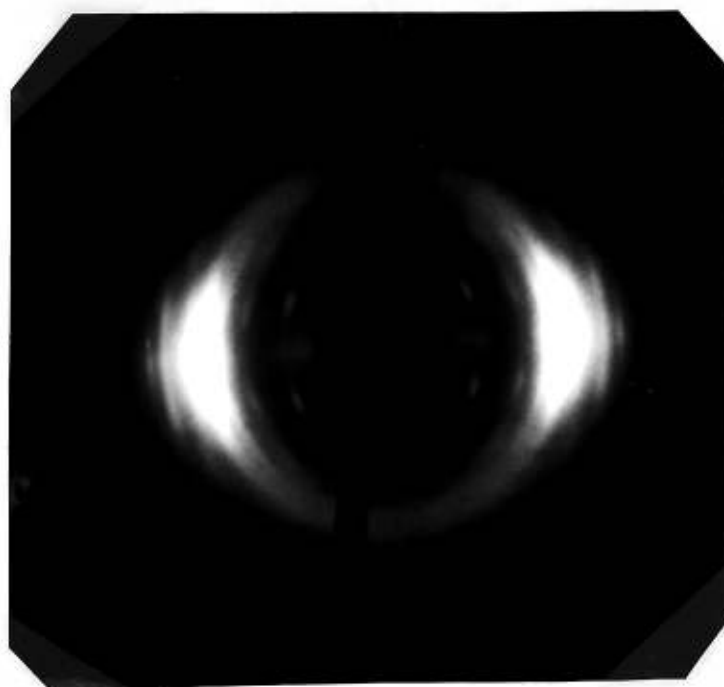
### 3.2 Les poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates)

Les caractéristiques physiques des poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates) sont comparées dans le tableau 2.3. Nous ne décrivons ici que la structure du PHMTS, les autres poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates) ne sont obtenus que sous la forme de poudre polycristalline. Les fibres du PHMTS ont été préparées par étirage à froid et ensuite orientées sous tension à la température de 35°C, pendant 48 heures.

Le diagramme de fibre enregistré pour le PHMTS est représenté sur la figure 3.10. Comme c'est le cas des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates) et des polyesters aromatiques, xGT, les taches de diffraction ne sont pas rigoureusement alignées indiquant que les cristallites sont inclinées par rapport à l'axe de la fibre.

Contrairement au diagramme de fibre du 6GT, la première réflexion équatoriale produite par les plans (100) n'est pas observée sur le diagramme de fibre du PHMTS. De même, les taches de diffraction de faibles intensités et qui correspondent à l'une des trois formes cristallines du 6GT, sont aussi absentes dans notre cas. Cette absence de dédoublement des taches de diffraction sur le diagramme de fibre enregistré pour le PHMTS, indique qu'il s'agit probablement d'une phase isolée pour ce polyester.

Une autre particularité de ce diagramme de fibre, c'est que la réflexion équatoriale la plus intense s'étale pour se confondre avec la seule réflexion située sur la strate d'ordre impair ( $hkl$ ) et qui est relativement intense. Toutes les autres réflexions se situent sur les strates d'ordre pair. Il est très difficile d'évaluer la position des réflexions correspondant à des distances réticulaires inférieures à 2,5 Å, à cause de leurs faibles intensités.

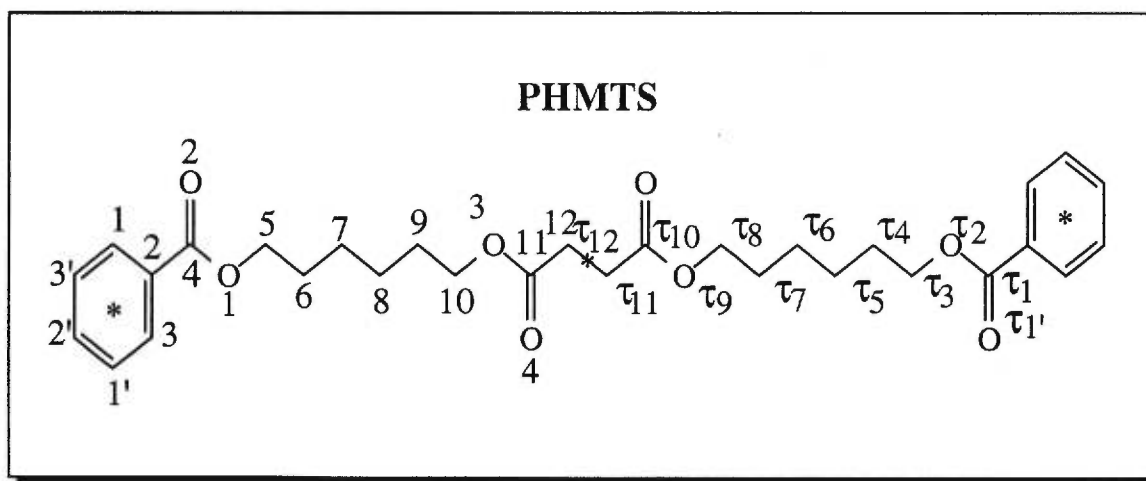
**a****b**

**Figure 3.10.** Diagrammes de fibre du PHMTS a) film plan b) film cylindrique

### 3.2.1 Dimension des mailles

L'ensemble des taches de diffraction observées sur le diagramme de fibre du PHMTS, a été indexé avec une maille orthorhombique. L'écart observé entre la période de fibre expérimentale,  $p_0 = 30,07 \text{ \AA}$ , et la valeur du double de la période de fibre du 6GT,  $2p_0 = 31,48 \text{ \AA}$  confirme la structure chimique du PHMTS et indique une conformation presque entièrement étirée. Les distances réticulaires observées et calculées sont comparées dans le tableau 3.9. Les dimensions des maille du PHMTS et des trois formes du 6GT sont comparées dans le tableau 3.10.

Les distances et les angles de valence utilisés pour bâtir une chaîne du PHMTS sont donnés dans le tableau 3.11. Afin de faire coïncider les périodes de fibre observée et calculée, les angles de torsion, définis sur la figure 3.11, ont été soumis à des légères variations autour de la valeur de  $180^\circ$ .



**Figure 3.11.** Numérotation atomique et identification des angles de torsion adoptés pour le PHMTS.

Tache n°	h	k	l	$d_o$	$d_c$
1	2	1	0	5,90	5,928
2	0	2	0	5,43	5,385
3	2	2	0	4,29	4,302
4	4	0	0	3,56	3,550
5	4	1	0	3,36	3,372
6	4	2	0	2,95	2,965
7	0	2	1	5,27	5,301
8	4	1	1		3,351
9	1	3	1		3,457
10	1	0	2	10,16	10,32
11	2	0	2	6,32	6,423
12	2	1	2	5,53	5,515
13	0	2	2	4,97	5,070
14	3	1	2	4,14	4,164
15	2	3	2	3,13	3,145
16	1	0	4	6,67	6,644
17	1	1	4	5,68	5,654
18	3	0	4	3,98	4,005
19	0	0	6	5,03	5,012

**Tableau 3.9.** Comparaison des distances réticulaires observées et calculées (Å) pour le PHMTS.

	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\rho_o$ g.cm <sup>-3</sup>	$\rho_c$ g.cm <sup>-3</sup>	Z	Référence
PHMTS	14,20	10,77	30,07	90	90	90	1,198	1,296	8	ce travail
6GT (I)	5,217	5,284	15,74	129,4	97,6	95,6	1,290	1,278	1	81 82
6GT (II)	5,217	10,568	15,74	129,4	97,6	95,6	1,290	1,278	2	
6GT (III)	9,100	17,560	15,74	127,8	90	90	1,290	1,244	6	

**Tableau 3.10.** Comparaison des dimensions des mailles (a, b, c en Å et  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  en degrés) du PHMTS avec celles du 6GT.

### 3.2.2 Détermination de la conformation de la chaîne

#### 3.2.2.1 FTIR

Nous avons mentionné dans le chapitre précédent que la bande d'absorption située vers 917 cm<sup>-1</sup> qui est attribuée à la déformation des méthylènes, O-CH<sub>2</sub>, en conformation non-trans non-gauche, est absente sur les spectres infrarouges des poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates). Par ailleurs, les bandes d'absorptions observées à 965 et 835 cm<sup>-1</sup> qui ont été attribuées à la déformation des méthylènes, O-CH<sub>2</sub>, et celles observées à 1470 et 1340 cm<sup>-1</sup>, correspondant au cisaillement des méthylènes, caractérisent la conformation trans. Ainsi, le segment hexaméthylène glycol adoptera une conformation trans dans cette nouvelle série de polyesters.

distances, en Å					
C(1)-C(2)	1,401	O(1)-C(5)	1,41	C(10)-O(3)	1,41
C(1)-C(3')	1,401	C(5)-C(6)	1,52	O(3)-C(11)	1,33
C(2)-C(3)	1,401	C(6)-C(7)	1,52	C(11)-O(4)	1,20
C(2)-C(4)	1,48	C(7)-C(8)	1,53	C(11)-C(12)	1,49
C(4)-O(1)	1,30	C(8)-C(9)	1,53	C(12)-C(12')	1,50
C(4)-O(2)	1,20	C(9)-C(10)	1,52		
Angles de valence, en degrés					
H(1)-C(1)-C(2)	119,9	C(5)-C(6)-C(7)		112,3	
C(1)-C(2)-C(4)	119,2	C(6)-C(7)-C(8)		110,5	
C(1)-C(2)-C(3)	119,7	C(7)-C(8)-C(9)		111,8	
C(3)-C(2)-C(4)	121,1	C(8)-C(9)-C(10)		110,0	
C(2)-C(4)-O(2)	122,5	C(9)-C(10)-O(3)		107,5	
C(2)-C(4)-O(1)	116,0	C(10)-O(3)-C(11)		117,8	
O(2)-C(4)-O(1)	121,5	O(3)-C(11)-O(4)		121,5	
C(4)-O(1)-C(5)	117,2	O(3)-C(11)-C(12)		115,0	
O(1)-C(5)-C(6)	108,7	C(4)-C(11)-C(12)		123,5	
		C(11)-C(12)-C(12')		110,7	

**Tableau 3.11.** Distances et angles de valence adoptés pour bâtir une chaîne du PHMTS.

*Pour limiter le nombre de variables, la chaîne a été construite arbitrairement avec un centre de symétrie au milieu du segment succinate et un autre au centre du cycle téréphthaloyle.*

### 3.2.2.2 Diffraction des rayons X

La différence des périodes de fibre observée,  $p_o = 30,07\text{\AA}$ , et calculée,  $p_c = 30,32\text{\AA}$ , pour un motif chimique en conformation totalement étirée est de  $0,25\text{\AA}$ . Cette quantité suggère que la chaîne du PHMTS sera en conformation presque entièrement trans. De ce fait, tous les angles de torsion peuvent être fixés à  $\sim 180^\circ$ . L'énergie de la chaîne isolée, bâtie à partir des données structurales des hexaméthylène dibenzoates <sup>26a</sup>, est ensuite minimisée en utilisant le champ de force MM<sup>+</sup><sup>36</sup>.

### 3.2.3 Position et orientation de la chaîne dans la maille

La comparaison de la densité calculée à partir des paramètres de la maille du PHMTS avec la valeur expérimentale (tableau 2.3) montre qu'il existe huit chaînes de polymère par maille. En considérant une seule chaîne indépendante dans la maille, les différents groupes spatiaux primitifs du système cristallin orthorhombique compatibles avec cette condition sont les suivants : *Pmmm*, *Pnnn*, *Pccm*, *Pban*, *Pmma*, *Pnna*, *Pmna*, *Pcca*, *Pbam*, *Pccn*, *Pbcm*, *Pnnm*, *Pmnm*, *Pbcn*, *Pbca* et *Pnma*. Dans chacun des cas, une chaîne du PHMTS orientée parallèlement à l'axe de la fibre est introduite dans la maille cristalline, en position générale, (x, y, z). Les sept autres motifs sont automatiquement générés par symétrie. Les chaînes possèdent, dans ces arrangements, quatre degrés de libertés : leurs rotations autour de l'axe de la fibre et leurs translations parallèles aux axes a, b et c. Les interactions entre les chaînes voisines sont minimisées à l'aide du système Cerius<sup>2</sup>, par rotation autour de l'axe de la fibre et translations parallèles aux axes a, b et c de la chaîne considérée comme une unité rigide. Après l'obtention d'un minimum d'énergie, les positions relatives des chaînes sont modifiées pour

pouvoir franchir la barrière de potentiel correspondante et, ainsi, déterminer un autre minimum. De cette manière, un ou plusieurs arrangements des chaînes dans la maille, peuvent être atteints.

### 3.2.4 Choix et confirmation du modèle

#### 3.2.4.1 Etude qualitative

Pour choisir parmi les arrangements favorables des chaînes du PHMTS au sein de la maille cristalline, les diagrammes de fibre ont été calculés pour chaque cas favorable et comparés au diagramme de fibre expérimental.

Le nombre de taches de diffraction enregistré est faible et ne nous permet pas de choisir parmi les groupes spatiaux compatibles. Nous avons donc vérifié tous les arrangements probables en considérant les seize groupes spatiaux proposés et leurs options correspondantes.

Tous les groupes spatiaux possédant un ou des miroirs perpendiculaires à l'un des axes cristallographiques engendrent des interactions très fortes entre chaînes voisines. A titre d'exemple, la figure 3.12 illustre les fortes interactions entre les carbonyles des chaînes voisines qui sont issues de la symétrie des groupes spatiaux  $Pmmm$  et  $Pnmm$ . Ces groupes sont donc éliminés. Il nous reste à vérifier et à choisir parmi les sept groupes suivants:  $Pnnn$ ,  $Pban$ ,  $Pnna$ ,  $Pcca$ ,  $Pccn$ ,  $Pbcn$  et  $Pbca$ .

Tous les groupes possédant un plan de glissement " $n$ " engendrent des diagrammes de fibres contenant plusieurs réflexions situées sur les strates d'ordre impaire et surtout pour  $l = 1$ . De plus, les interactions entre les chaînes voisines restent fortes, en particulier dans les arrangements correspondant aux cas des groupes spatiaux  $Pnnn$  et  $Pnna$ . Les diagrammes de fibre calculés pour ces deux derniers arrangements sont présentés sur la figure 3.13. Ces



diagrammes diffèrent du diagramme expérimental Pour cette raison et pour les contraintes énergétiques citées ci dessus, ces groupes ont été à leur tour rejetés. Les arrangements qui restent possibles correspondent aux groupes spatiaux *Pcca* et *Pbca*.

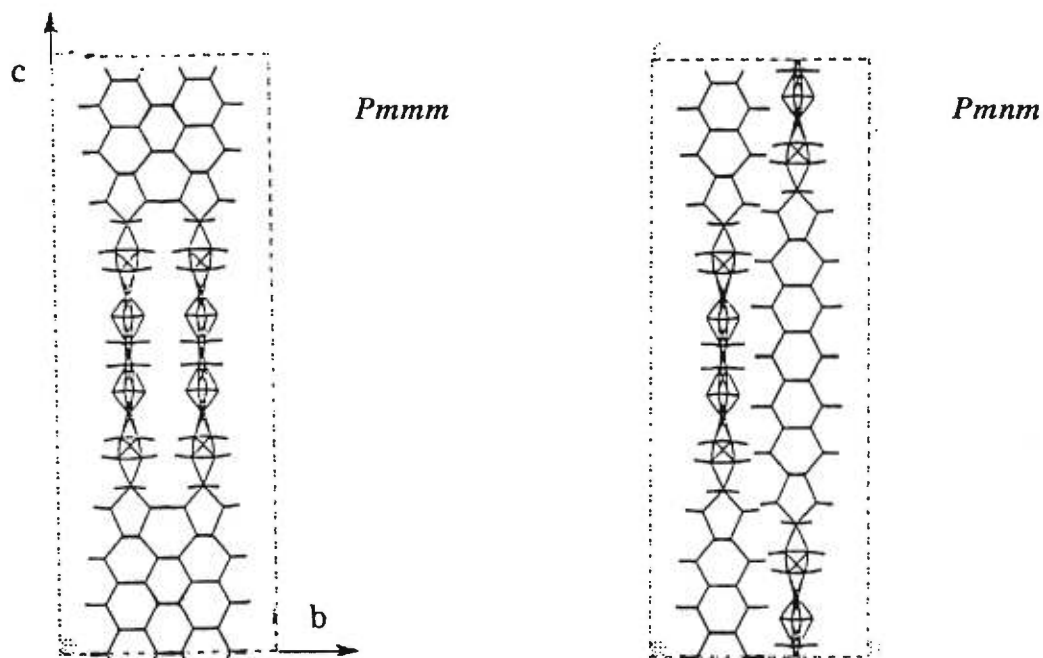


Figure 3.12. Interactions entre chaînes voisines dans le rangement des groupes spatiaux *Pmmm* et *Pmnm*

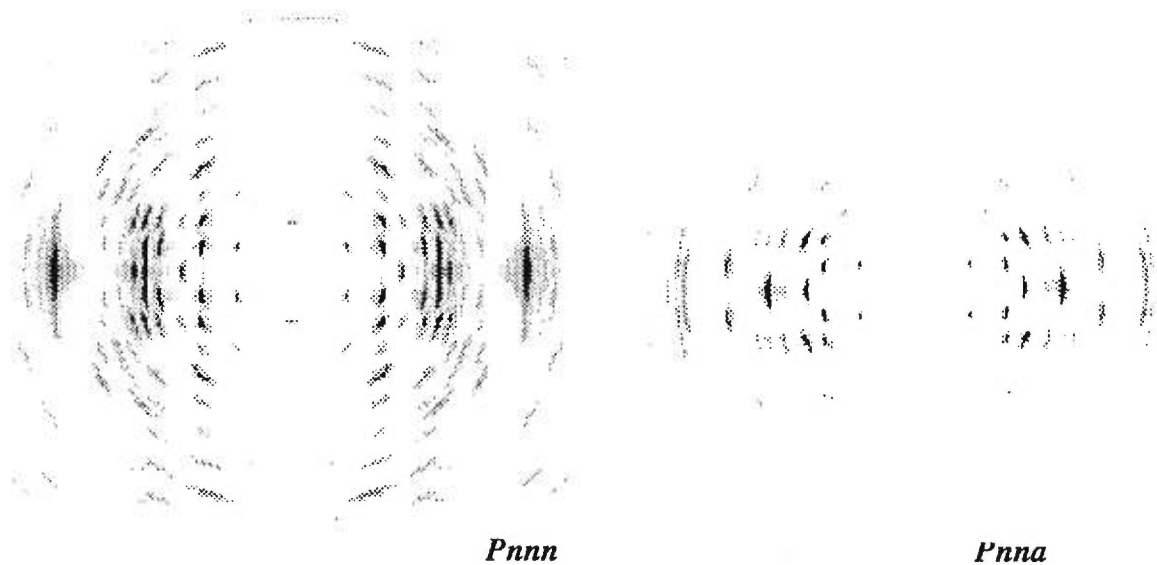


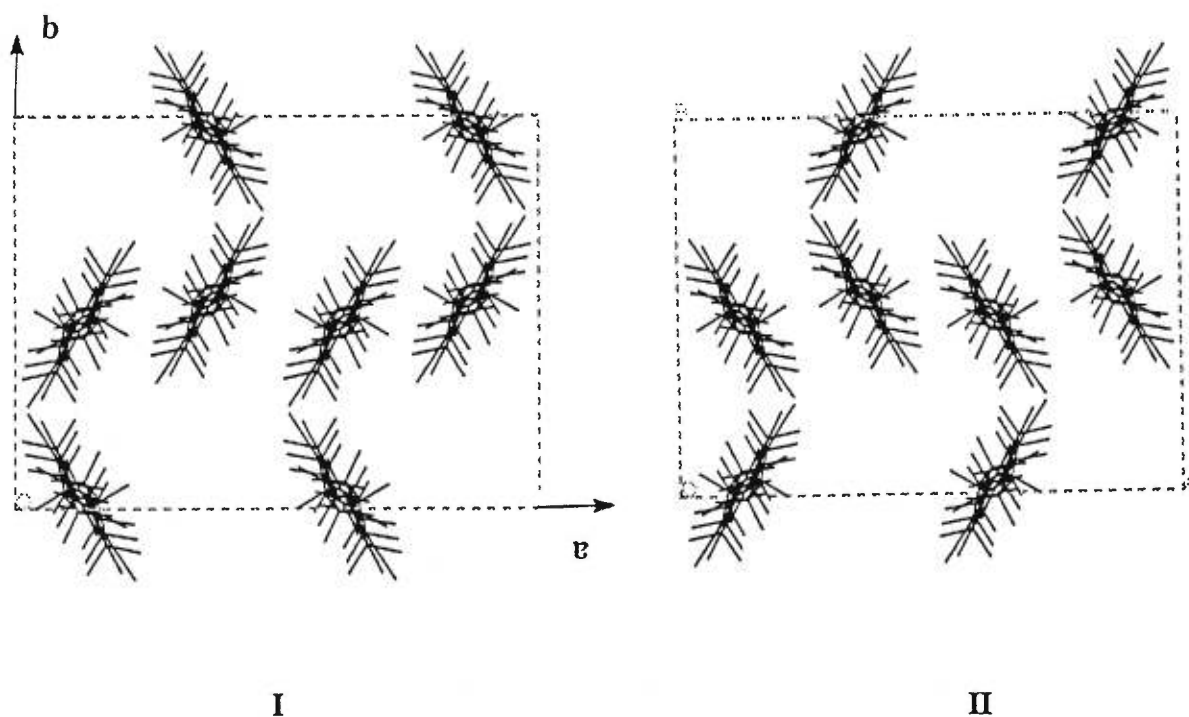
Figure 3.13. Diagrammes de fibre générés à partir de l'arrangement des chaînes dans les groupes spatiaux *Pnnn* et *Pnna*.

En considérant le groupe d'espace  $Pcca$ , les intensités calculées pour les réflexions équatoriales diffèrent énormément de leurs analogues expérimentaux. En plus, sur les diagrammes de fibre engendrés à partir de cet arrangement et de celui correspondant au groupe d'espace  $Pccb$ , des réflexions situées sur les strates impaires restent visibles et sont relativement plus intenses. Les diagrammes de fibre générés à partir des arrangements des chaînes pour les groupes spatiaux  $Pcca$  et  $Pccb$  sont illustrés sur la figure 3.14. Seul reste possible le groupe d'espace  $Pbca$  (ou  $Pcab$ ).



**Figure 3.14.** Diagrammes de fibre générés à partir des arrangements des chaînes dans les groupes spatiaux  $Pcca$  et  $Pccb$ .

En considérant le groupe d'espace  $Pbca$ , les arrangements **I** et **II** illustrés sur la figure 3.15 sont possibles. Les diagrammes de fibre calculés à partir de ces arrangements des chaînes dans la maille sont comparables au diagramme de fibre expérimental. Cependant des réflexions de faible intensité restent visibles sur les strates d'ordre impair. Comme dans les cas des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates), pour pouvoir atténuer ces réflexions indésirables, nous avons fait varier les angles de torsion qui sont à la jonction des groupes glycolique et acide,  $\tau_9$  et  $\tau_{10}$ , de quelques degrés autour de leurs minima et recommencé, dans chaque cas, la minimisation des interactions moléculaires. Un bon accord visuel est observé pour  $\tau_9 = 152,5 - 160^\circ$  et  $\tau_{10} = 170,5 - 173,5^\circ$  pour les arrangements **I** et **II** respectivement. La variation de la période de fibre correspondante à ces intervalles n'est que de  $0,02\text{\AA}$ .



**Figure 3.15.** Les deux arrangements (**I** et **II**) favorables pour le PHMTS.

Comme dans les cas des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates), les groupes phénylène et carboxylates ne sont pas rigoureusement coplanaires. Nous avons donc fait varier les angles de torsion  $\tau_1$  et  $\tau_2$  de quelques degrés autour de  $180^\circ$ . Pour des déviations variant de  $1$  à  $9^\circ$  entre les plans phénylène et carboxylates adjacents, la position et l'intensité des réflexions observées ne sont pas influencées qualitativement. Cependant, l'énergie minimale est obtenue pour une inclinaison de ces plans de  $6,9^\circ$ . Les diagrammes de fibre observés et calculés, pour les deux arrangements possibles, sont illustrés sur la figure 3.16.

Qualitativement, l'arrangement **I** semble être le plus favorable; les diagrammes de fibre observé et calculé sont en très bon accord. Le groupe d'espace *Pbca* s'accorde avec les extinctions systématiques que présentent le diagramme de fibre du PHMTS.

#### 3.2.4.2 Etude quantitative

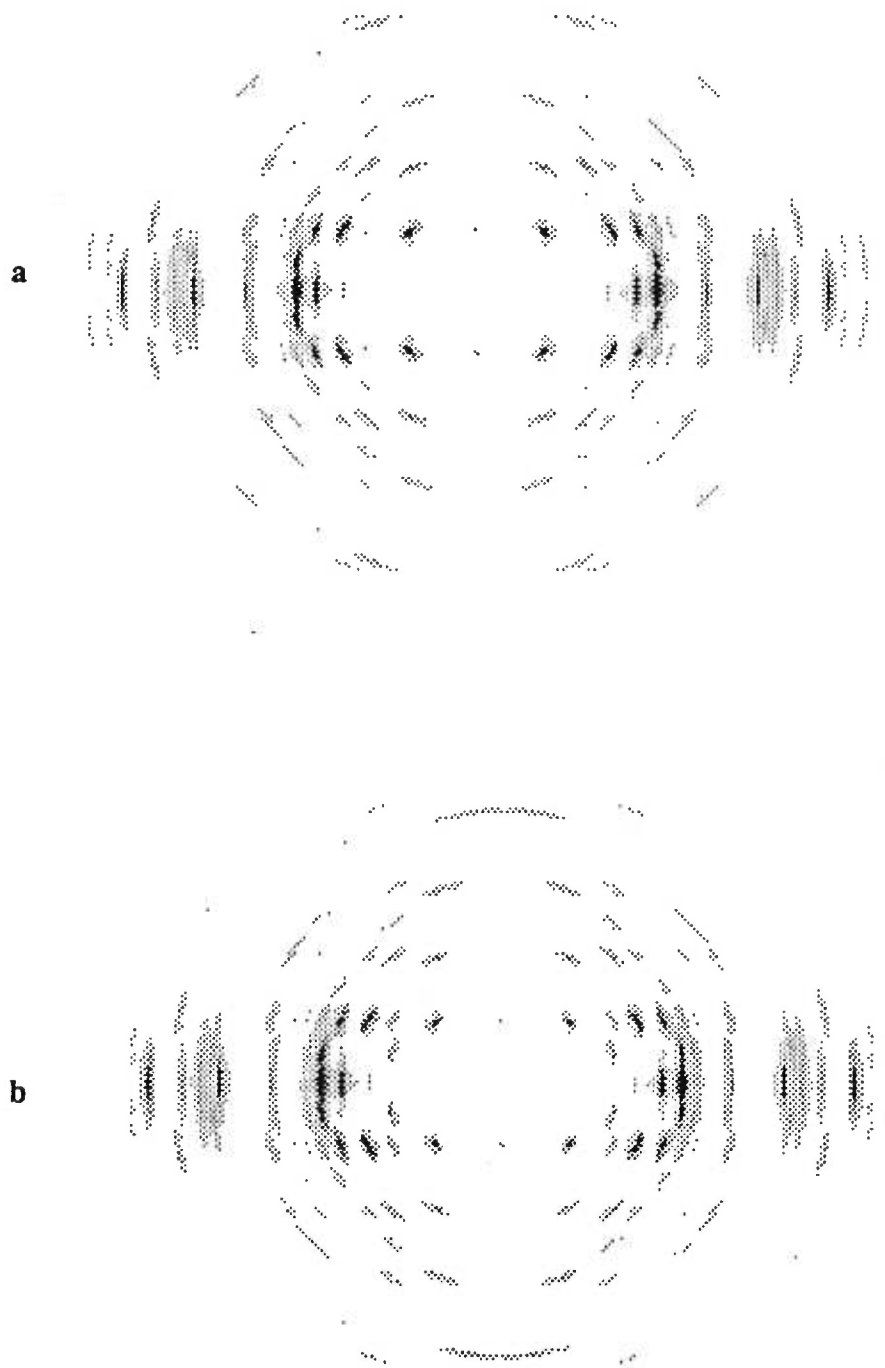
Dans les deux arrangements **I** et **II**, les différences entre les modules des facteurs de structure observés et calculés,  $||F_o|^2 - |F_c|^2|$ , ont été minimisées en affinant le facteur d'échelle et le coefficient d'agitation thermique isotrope globale. Les facteurs d'accord  $R$  et  $R_w$  ont été calculés pour les deux arrangements. Le facteur de pondération,  $w$ , des intensités les plus fortes a été fixé à  $1$  pour les taches les plus intenses ( $020$ ,  $210$  et  $400$ ) et à  $0,6$  pour les autres réflexions. Les indicateurs qui permettent de sélectionner l'arrangement le plus probable sont présentés dans le tableau 3.12. La comparaison des facteurs d'accord résultants des deux arrangements confirme que l'arrangement **I** est le plus favorable. Ces indicateurs montrent que la structure cristalline du PHMTS est bien établie.

Paramètres	Arrangement I	Arrangement II
Nombre de réflexions observées	19	19
Nombre total de réflexions ( $d_{\min} = 3\text{Å}$ )	62	62
R (calculé sur les réflexions observées)	0,086	0,208
$R_w$ (calculé sur les réflexions observées)	0,093	0,242
R (calculé sur toutes les réflexions)	0,207	0,347
$R_w$ (calculé sur toutes les réflexions)	0,173	0,278
B, $\text{Å}^2$	13,5	15,9

**Tableau 3.12.** Indicateurs permettant de sélectionner l'arrangement le plus probable

Les facteurs de structure observés et calculés pour les deux modèles sont comparés dans le tableau 3.13. La liste des facteurs de structure pour l'ensemble des réflexions, observées et non-observées, ainsi que les coordonnées atomiques correspondant à la meilleur organisation des chaînes dans la maille sont rapportées dans l'annexe II.

Enfin, la conformation du PHMTS est décrite par la séquence des angles de torsion  $\tau_1$  à  $\tau_{12}$ . Les valeurs des angles de torsion décrivant cette conformation sont données dans le tableau 3.14. Nous avons adjoint dans ce même tableau les valeurs des angles de torsion définissant l'orientation du cycle téréphthaloyle et celles du fragment succinate, déjà établie dans le PTMTS.



**Figure 3.16.** Comparaison des diagrammes de fibre calculés pour les arrangements I (a) et II (b).

Tache n°				Modèle I		Modèle II	
	h	k	l	F <sub>o</sub>	w	F <sub>c</sub>	F <sub>c</sub>
1	2	1	0	1,180	1	1,055	1,016
2	0	2	0	3,840	1	3,426	3,252
3	2	2	0	0,820	0,6	0,727	0,540
4	4	0	0	2,320	1	2,239	1,837
5	4	1	0	1,230	0,6	1,275	1,031
6	4	2	0	1,530	0,6	1,652	0,901
7	0	2	1	1,210	0,6	1,257	1,292
8	4	1	1		0,867		0,605
9	1	3	1		0,703		0,423
				1,000	0,6	1,117	0,738
10	1	0	2	0,750	0,6	0,770	0,403
11	2	0	2	1,100	0,6	1,049	0,631
12	2	1	2	0,790	0,6	0,811	0,625
13	0	2	2	0,480	0,6	0,534	0,470
14	3	1	2	0,400	0,6	0,311	0,179
15	2	3	2	0,560	0,6	0,565	0,242
16	1	0	4	0,410	0,6	0,358	0,279
17	1	1	4	0,400	0,6	0,306	0,093
18	3	0	4	0,460	0,6	0,537	0,004
19	0	0	6	0,400	0,6	0,319	0,458

**Tableau 3.13.** Comparaison des facteurs de structure observés et calculés pour les arrangements I et II.

Angles de torsion	PHMTS	PTMTS
$\tau_1 = \text{C}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(4)\text{-O}(1)$	-172,5	-179,0
$\tau_{1'} = \text{C}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(4)\text{-O}(2)$	3,3	-0,8
$\tau_2 = \text{C}(2)\text{-C}(4)\text{-O}(1)\text{-C}(5)$	175,5	176,3
$\tau_3 = \text{C}(4)\text{-O}(1)\text{-C}(5)\text{-C}(6)$	173,0	
$\tau_4 = \text{O}(1)\text{-C}(5)\text{-C}(6)\text{-C}(7)$	-177,8	
$\tau_5 = \text{C}(5)\text{-C}(6)\text{-C}(7)\text{-C}(8)$	180,0	
$\tau_6 = \text{C}(6)\text{-C}(7)\text{-C}(8)\text{-C}(9)$	-179,0	
$\tau_7 = \text{C}(7)\text{-C}(8)\text{-C}(9)\text{-C}(10)$	-180,0	
$\tau_8 = \text{C}(8)\text{-C}(9)\text{-C}(10)\text{-O}(3)$	-174,6	
$\tau_9 = \text{C}(9)\text{-C}(10)\text{-O}(3)\text{-C}(11)$	-152,5	
$\tau_{10} = \text{C}(10)\text{-O}(3)\text{-C}(11)\text{-C}(12')$	-170,5	-161,5
$\tau_{11} = \text{O}(3)\text{-C}(11)\text{-C}(12)\text{-C}(12')$	-173,5	-167,5
$\tau_{12} = \text{C}(11)\text{-C}(12)\text{-C}(12')\text{-C}(11')$	180,0	180,0

**Tableau 3.14.** Comparaison des angles de torsion du PHMTS et ceux définissant le cycle téréphtaloylé et le fragment succinate dans le PTMTS.



### 3.2.5 Discussion

Nous rappelons que les polyesters aromatiques constitués d'un segment hexaméthylène glycol présentent souvent trois formes cristallines qui dépendent de la façon dont les fibres ont été préparées, comme c'est le cas dans 6GT<sup>81, 82</sup>, le poly(hexaméthylène 1,4'-biphényl dicarboxylates), P6BP<sup>100</sup>, le poly(hexaméthylène 1,4'-bithiophène dicarboxylates), P6BT<sup>101</sup>. Dans les deux derniers cas, les cycles aromatiques sont plus volumineux et plus rigides que le cycle phénylène. L'écart observé entre les températures de fusion des différentes formes est plus grand que celui observé dans les cas du 6GT et du PHMTS. Par conséquent, il est plus facile d'isoler les différentes phases et d'enregistrer les diagrammes de fibre correspondant à chaque forme cristalline.

La conformation de la chaîne du PHMTS est presque entièrement trans. Les deux angles de torsion qui dévient le plus de 180° sont localisés dans la partie glycolique impliquant la fonction ester aliphatique. Les angles de torsion  $\tau_9 = 170^\circ$  et  $\tau_{10} = 172^\circ$ . Cette observation est analogue à celle rencontrée dans la série des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates).

La conformation du segment hexaméthylène glycol est décrite par les angles de torsion  $\tau_3$  à  $\tau_9$ . Ce segment adopte une conformation trans, ( $t_7$ ), similaire à celles rapportées pour 6GT<sup>79, 80</sup> où les angles de torsion s'étalent entre 170 et 180°.

La conformation du fragment succinate définie par les angles de torsion  $\tau_{10}$  à  $\tau_{12}$ , est aussi en conformation trans. Cette conformation est semblable à celle que nous avons rapportée pour le PTMTS et les valeurs de ces angles de torsion sont presque identiques

(Tableau 3.14) dans les deux nouveaux polyesters aromatique-aliphatique à base de segment succinate.

Tout comme dans les benzoates, les téréphtalates et les poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates), les groupes phénylène et carboxylates adjacents sont plans et l'inclinaison de l'un par rapport à l'autre est égale à  $6,9^\circ$  pour le PHMTS. Par conséquent, l'angle de torsion  $O(2)=C(4)-O(1)-C(5)$  est cis ( $-5^\circ$ ). Dans le segment aliphatique, l'angle de torsion  $O(4)=C(11)-O(3)-C(10)$  est aussi presque cis ( $9,6^\circ$ ).

L'arrangement des chaînes du PHMTS est illustré sur les figures 3.17a et b par des projections sur les plans ac et bc. Des paires stéréoscopiques sont aussi illustrées sur la figure 3.18. Nous avons réuni dans le tableau 3.15 les différents paramètres qui décrivent l'orientation des chaînes voisines entre elles et par rapport aux différents plans cristallographiques (ab, bc et ac). Les plans PI, PCar et PCal sont ceux des groupes téréphtaloylé, carboxylates aromatiques et carboxylates aliphatiques de la chaîne I, alors que PI', PCar' et PCal' sont ceux des groupes téréphtaloylé, carboxylates aromatiques et carboxylates aliphatiques de la chaîne voisine I'.

Dans une même chaîne, le groupe carboxylate aliphatique est incliné de  $33,7$  et  $28,1^\circ$  par rapport aux plans phénylène et carboxylate aromatique respectivement.

La projection des chaînes du PHMTS sur le plan ac montre que le fragment succinate est superposé au cycle téréphtaloylé d'une autre chaîne voisine : le fragment succinate de la chaîne I s'inscrit à l'intérieur du cycle aromatique de la chaîne voisine I'. Les carbonyles aromatiques et aliphatiques des deux chaînes voisines sont parallèles entre eux et face à face. La distance,  $C=O_{ar} \dots O=C_{al}$ , qui les sépare est de  $3,23 \text{ \AA}$ . De même, les segments glycoliques des deux chaînes voisines sont parallèles entre eux.

	<b>PI</b>	<b>PCar</b>	<b>PCal</b>	<b>ab</b>	<b>ac</b>	<b>bc</b>
<b>PI'</b>	55,7	60,7	89,0	89,0	65,4	24,3
<b>PCar'</b>	61,1	66,0	86,0	89,3	57,0	33,0
<b>PCal'</b>	89,3	86,0	60,0	88,6	29,0	61,1
<b>ab</b>	86,3	89,3	88,6	0	90	90
<b>ac</b>	62,3	57,0	29,0	90	0	90
<b>bc</b>	28	33,0	61,1	90	90	0

**Tableau 3.15.** Inclinaisons des plans des chaînes du PHMTS entre eux et par rapport aux faces de la maille.

La projection *ab* révèle que le plan des chaînes en "zigzag" sont inclinées de 25° par rapport à la direction *y*. Sur l'axe *x*, des chaînes voisines d'une même rangé sont parallèles entre elles et presque perpendiculaires à celles de la rangé voisine. Ce mode d'organisation est différent de celui décrit pour la forme monoclinique du 6GT qui contient six motifs chimiques par maille. Il est aussi différent de l'arrangement des chaînes dans la forme triclinique du 6GT.

La cohésion entre les chaînes de polymère est assurée par les forces de van der Waals. Les distances intermoléculaires O...O les plus courtes sont de 3,23 et 3,37Å, alors que toutes les distances C...C sont supérieures ou égales à 3,60 Å, valeur limite correspondant à la somme des rayons de van der Waals.

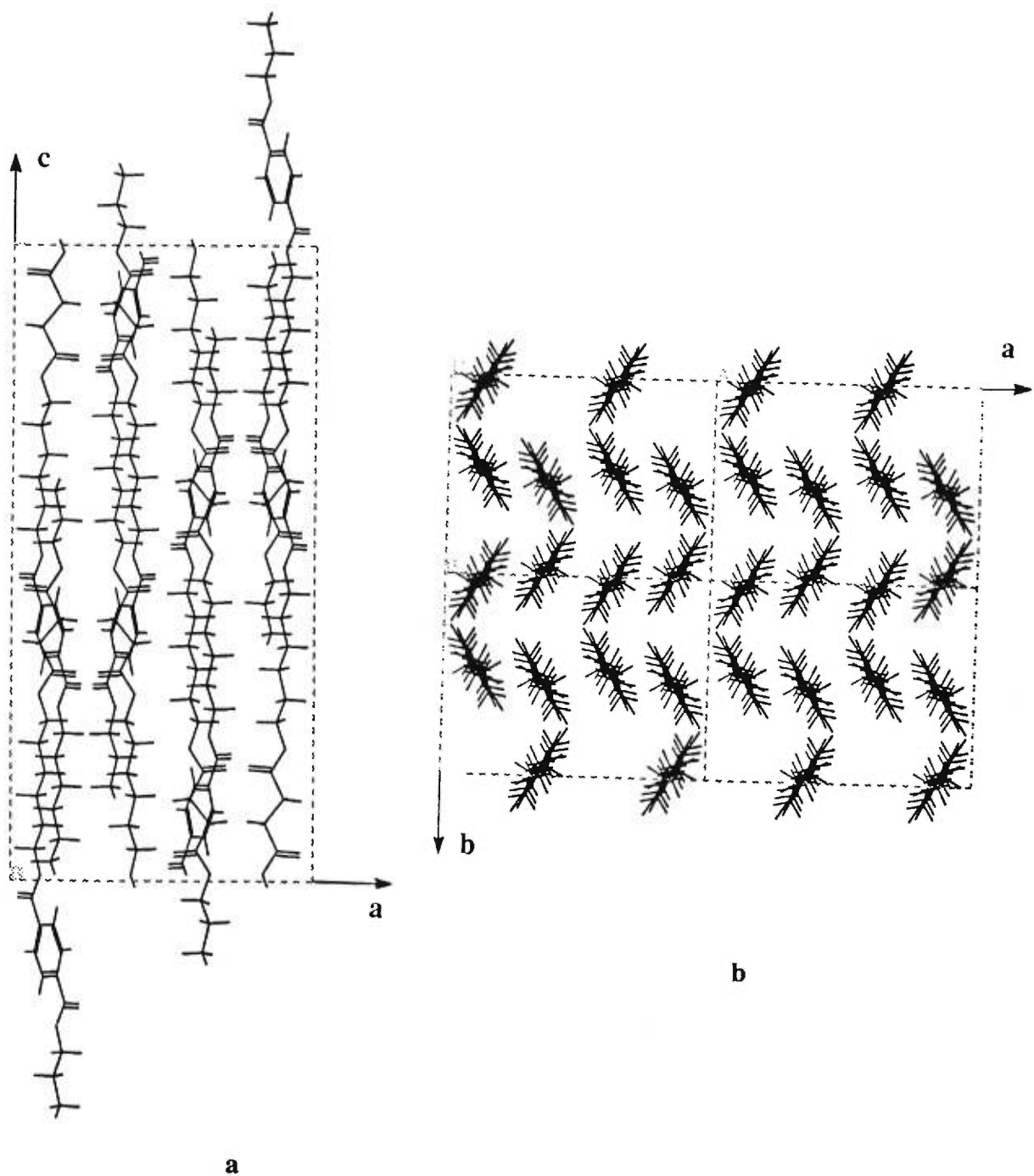
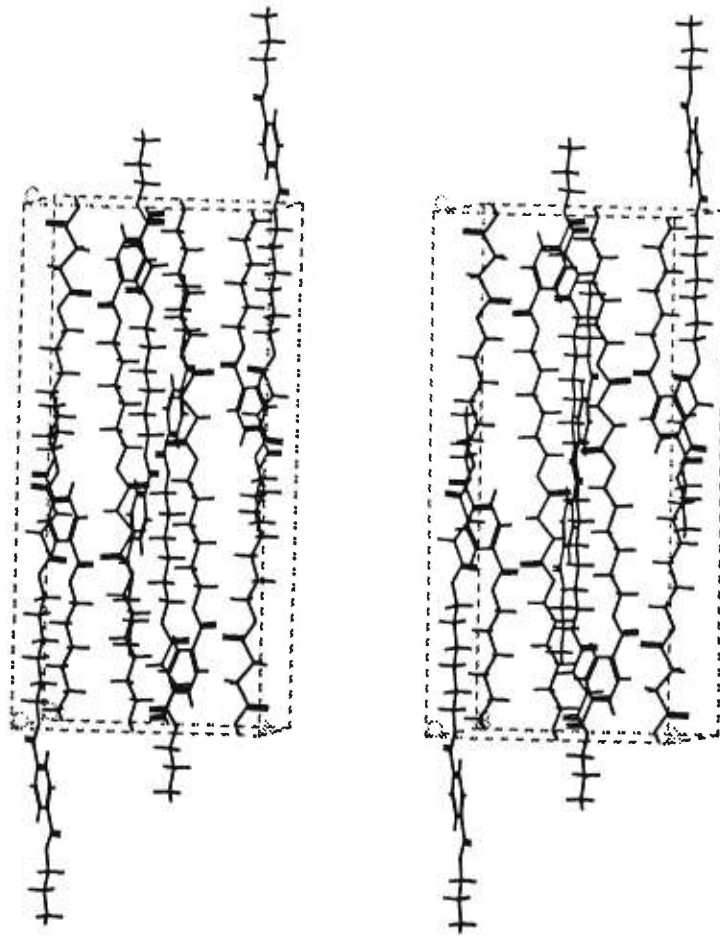


Figure 3.17. Projections des chaînes du PHMTS a) sur le plan  $ac$ , b) sur le plan  $ab$ .



**Figure 3.18.** Paires stéréographiques du PHMTS.

## 4. CONCLUSION

---

Le but de ce travail était la synthèse, la caractérisation et la détermination des structures cristallines d'une nouvelle famille de polyesters aromatique-aliphatique: les poly(x-méthylène téréphtalate dicarboxylates). Ils sont constitués d'une alternance de segments x-méthylène téréphtalate et de segments y-méthylène dicarboxylates, et représentés par la formule:  $[-O-(CH_2)_x-O-CO-C_6H_4-CO-O-(CH_2)_x-O-CO-(CH_2)_y-CO-]_n$ .

Nous avons synthétisé les polyesters de cette famille avec  $x = 2$  ( $y = 2$  et  $3$ ),  $x = 3$  ( $y = 4$ ),  $x = 4$  ( $y = 2, 4, 6$  et  $8$ ) et  $x = 6$  ( $y = 2, 4, 6$  et  $8$ ) pour un total de onze nouveaux polyesters.

La synthèse de ces polyesters a nécessité la préparation des dérivés bis(x-hydroxyalkyl) dicarboxylates, BHAD, et des dérivés bis(x-hydroxyalkyl) téréphtalates, BHAT, qui représentent les monomères des polyesters aliphatiques et des polyesters aromatiques respectivement. On a constaté que la formation des polyesters aliphatiques, prédomine la polycondensation des dérivés BHAD avec l'acide téréphtalique ou l'un de ses dérivés. Nous avons donc accordé plus d'intérêt à la polycondensation des dérivés BHAT avec les diacides

carboxyliques linéaires ou leurs dérivés. Les BHET ( $x = 2$ ), BHPT ( $x = 3$ ), BHBT ( $x = 4$ ) et BHHT ( $x = 6$ ) ont été obtenus avec des bons rendements, en une seule étape, par transestérification catalytique entre le diméthyl téréphtalate, DMT, et les diols choisis. Ainsi, trois approches d'estérification ont été envisagées, sous diverses conditions, pour la préparation des poly( $x$ -méthylène téréphtalate dicarboxylates).

Dans l'approche d'estérification avec les chlorures d'acide dicarboxyliques, l'analyse des spectres RMN du proton et du carbone  $^{13}\text{C}$  en solution dans le chloroforme- $d$  montre que l'alternance des séquences aromatique et aliphatique est parfaitement régulière quand la température est voisine de  $160^\circ\text{C}$ . Dans le cas des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates), cette distribution est contaminée par l'insertion des séquences aromatique, T, et aliphatique, D, quand la température s'élève à  $180^\circ\text{C}$ . Les bouts de chaînes sont des chlorures d'acide qui ont été estérifiés par précipitation dans le méthanol. La détermination de la nature de ces bouts de chaînes nous a permis d'évaluer directement, par RMN du proton en solution dans le chloroforme- $d$ , les masses moléculaires moyennes en nombre. Les différentes masses évaluées sont d'environ 4000, encore insuffisantes pour que les fibres extrudées soient orientées.

Dans l'approche par transestérification avec les diméthyle dicarboxylates, Il semble que la réaction passe d'abord par la formation des homopolymères,  $x\text{GT}$  et  $\text{PE}(x,y)$ , qui sont ensuite copolymérisés entre eux pour fournir le copolyesters  $x\text{GT}/\text{poly}(\text{oligométhylène téréphtalate dicarboxylates})/\text{PE}(x,y)$ .

Finalement, la réaction d'estérification directe avec les acides carboxyliques a été quantifiée par RMN du proton. L'analyse des divers essais montre que plus la chaîne

glycolique est longue, plus les séquences aromatiques et aliphatiques sont régulières. L'insertion hasardeuse des séquences aromatique et aliphatique au sein du squelette des poly(x-méthylène téréphtalate dicarboxylates) atteint environ 35% quand la chaîne glycolique est plus courte (éthylène et propylène glycols), moins de 25% dans le cas du tétraméthylène glycol et presque inexistante dans le cas d'hexaméthylène glycol. Cette particularité est indépendante de la nature du diacide aliphatique.

Dans les trois approches, aucune présence substantielle des homopolymères, xGT;  $x = 2, 3, 4$  et  $6$ , et PE(x,y);  $y = 2, 4, 6$  et  $8$ , n'a été détectée par RMN du proton et du carbone  $^{13}\text{C}$  en solution dans le chloroforme-d. D'ailleurs, les xGT sont insolubles dans le chloroforme et dans le THF. En effet, les courbes de distribution relatives aux poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates) et aux poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates), élaborés par estérification directe montrent clairement que ces polyesters sont constitués d'un seul polymère de masse moléculaire bien définie. Ces distributions sont assez proches d'une distribution gaussienne. Les masses moyennes en nombre sont plus élevées quand le segment acide est court et varient de 4000 à 23000. Ainsi, les fibres n'ont été orientées que pour les polyesters comportant les fragments succinate (PTMTS, PHMTS) et adipate (PTMTA).

L'alternance des segments acides aromatique et aliphatique se traduit par l'absence de symétrie dans la partie glycolique, l'homogénéité de l'environnement du groupe téréphtaloyle au sein du polymère et l'existence de symétrie au milieu du segment x-méthylène dicarboxylates. En effet, dans la partie glycolique, l'écart du déplacement chimique des atomes de carbones adjacents aux esters aromatique et aliphatique est de 1 ppm et celui des hydrogènes correspondant est près de 0,6 ppm. Dans la région aromatique, les atomes de carbones CH et



C quaternaire apparaissent sous forme d'un seul signal, à 129 et 133 ppm respectivement. Enfin l'équivalence par symétrie peut être caractérisée par le seul signal observé pour le carbone en  $\alpha$  du carbonyle qui subit un déblindage quand la longueur de la chaîne acide augmente. Les déplacements chimiques des carbonyles aromatique et aliphatique ne sont pas affectés par la variation des longueurs des chaînes glycolique et dicarboxylate et apparaissent à 165,5 et 173,1 ppm respectivement.

En infrarouge les vibrations  $\nu_{(C=O)}$  aromatique et  $\nu_{(C=O)}$  aliphatique apparaissent à 1720 et 1730  $\text{cm}^{-1}$  respectivement.

Les températures de fusion des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates) sont nettement inférieures à celles des polyesters aromatiques, xGT, et légèrement plus élevées que celles qui caractérisent les PE(4,y). Dans les poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates), elles sont plus proches de celles des PE(6,y). Dans les deux familles de polyesters, ces températures diminuent quand le nombre de méthylènes de la chaîne acide augmente.

Les techniques mises en oeuvre pour établir les structures cristallines sont la diffraction des rayons X soutenue par une étude infrarouge et des calculs de minimisation d'énergie de la chaîne isolée et d'interactions entre les chaînes voisines.

Dans la série des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates), nous avons déterminé la structure cristalline du PTMTS et du PTMTA qui étaient obtenus par estérification directe. Les diagrammes de fibre enregistrés pour ces deux polyesters aliphatique-aromatiques ont une grande similitude entre eux et avec celui de la forme  $\alpha$ -4GT. Les périodes de fibre observées,  $p_o = 23,64$  (PTMTS) et  $25,05 \text{ \AA}$  (PTMTA), sont plus courtes que celles calculées,  $p_{c,t} = 25,51$  et  $27,96 \text{ \AA}$ , pour un motif chimique en conformation

totalemant étirée. L'étude par spectroscopie infrarouge confirme que le segment tétraméthylène glycol de ces polyesters adopte une conformation semblable à celles des formes  $\alpha$ -4GT et  $\alpha$ -PE(4,2), puisqu'on observe à  $917\text{ cm}^{-1}$  la bande qui caractérise la déformation des méthylènes, O-CH<sub>2</sub>, en conformation non-gauche non-trans.

Les PTMTS et PTMTA cristallisent dans le système triclinique, tout comme le 4GT. Il y a un seul motif par maille. Leurs chaînes sont disposées le long de l'axe c de telle sorte que leurs centres de symétrie coïncident avec les centres de symétrie cristallographique de la maille triclinique.

Pour choisir parmi les conformations et les arrangements favorables des chaînes du PTMTS et du PTMTA au sein de leurs mailles, les diagrammes de fibre calculés ont été comparés à leurs homologues expérimentaux. Le choix du modèle définitif provient de la comparaison des facteurs de structures calculés et observés. Pour les deux poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates), les diagrammes de fibre diffractés et calculés sont en très bon accord et les indicateurs d'affinement des structures cristallines du PTMTS ( $R = 10,5\%$ ,  $R_w = 11,6\%$  et  $B = 13,7\text{ \AA}^2$  pour 83 réflexions dont 26 observées) et du PTMTA ( $R = 11,5\%$ ,  $R_w = 12,6\%$  et  $B = 13,8\text{ \AA}^2$  pour 90 réflexions dont 29 observées) confirment que ces structures sont bien établies. Dans les deux cas, la conformation de la partie glycolique est similaire à celle rapportée pour le  $\alpha$ -4GT,  $s\bar{s}ts^+s^+$ . Les fragments succinate et adipate adoptent les conformations  $t_3$  et  $ts\bar{t}_3s^+t$  respectivement.

Dans la série des poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates), nous avons déterminé la structure cristallines du succinate, PHMTS. La période de fibre observée est en accord avec une conformation presque totalement étirée puisque l'écart n'est que de  $0,25\text{ \AA}$ .

L'absence de la bande d'absorption située vers  $917\text{ cm}^{-1}$  du spectre infrarouge de ce polyester confirme que le segment hexaméthylène glycol adopte une conformation trans.

Le PHMTS cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial *Pbca*. Il y a huit motifs par maille. Les diagrammes de fibre expérimental et calculé sont en bon accord. Les indicateurs d'affinement de la structure confirment son établissement  $R = 20,7\%$ ,  $R_w = 17,3\%$  et  $B = 13,5\text{ \AA}^2$ , pour 62 réflexions dont 19 observées. Finalement, les chaînes du PHMTS sont en conformation toute trans.

En raison de la ressemblance des diagrammes de poudre, des spectres infrarouges et des thermogrammes, nous proposons que la conformation des autres poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates) et l'arrangement de leurs chaînes dans les mailles respectives soient similaires à ceux du PHMTS. Ce mode d'association des chaînes dans la maille est différent de celui proposé pour les trois formes du 6GT.

Dans la série des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates), une étude infrarouge dynamique nous a permis de mettre en évidence une transition de phase. Cette transition mécanique est réversible, tout comme dans les cas du 4GT et du PE(4,2).

Finalement, l'objectif de cette étude a été largement atteint, puisqu'il était de synthétiser, caractériser et établir la structure cristallines de ces nouveaux polyesters aliphatique-aromatiques. Néanmoins et pour une visée écologique, il serait possible de synthétiser tous les dérivés à base de succinate ou oxalate avec une alternance régulière des groupes aromatique et aliphatique, en adoptant une nouvelle méthode de synthèse organométallique.

## 5. PARTIE EXPERIMENTALE

---

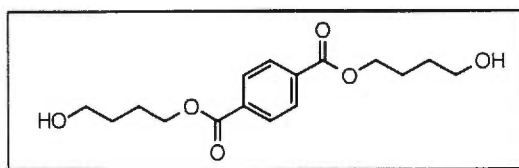
### 5.1 Synthèse

Les acides dicarboxyliques linéaires, le diméthyl téréphtalate, le chlorure de t-butyl diméthyl silane (TBDMSCl) et le fluorure de tétrabutyl ammonium en solution dans le THF (TBAF) ont été fournis par la compagnie Aldrich et utilisés sans traitement préalable. La triéthylamine et la pyridine ont été distillées sous atmosphère inerte en présence d'hydroxyde de potassium. Les chlorures d'acide: succinoyle, adipoyle, subéroyle et sébacoyle et l'éthylène glycol ont été distillés en présence de tamis moléculaire 4 Å et stockés sous atmosphère d'azote. Le dichlorométhane a été distillé sous atmosphère inerte en présence d'hydrure de calcium, alors que le THF a été distillé sur du sodium en présence de la benzophénone. Toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère inerte (azote ou argon).

### 5.1.1 Préparation des bis(n-hydroxyalkyl)téréphtalate

Nous décrivons en détail la synthèse de bis(4-hydroxybutyl)téréphtalate, BHBT, pour chacune des méthodes envisagées. Les autres analogues ont été préparés de la même manière par les deux méthodes, et seulement leurs structures et leurs caractéristiques seront présentées.

#### 5.1.1.1 Bis(4-hydroxybutyl)téréphtalate



##### 5.1.1.1.1. Méthode I

- Protection du 1,4-butandiol par le TBDMSCl

A basse température (5°C), à une solution de 5 g de 1,4-butandiol (55 mmoles) dans 50 mL de dichlorométhane anhydre et 7 mL de triéthylamine (1,2 équivalents), sont ajoutés lentement 7,5 g de chlorure de t-butyl diméthyl silane, TBDMSCl, dans 50 mL de dichlorométhane anhydre. L'évolution de la réaction est suivie par chromatographie sur couche mince, ccm. La réaction est arrêtée, dès que les ccm montrent la formation du dimère. La durée optimale de la réaction est d'environ 45 minutes, à la température de 5°C. Le mélange réactionnel est ensuite filtré et le filtrat est lavé successivement avec l'eau (3 x 25 mL), une solution saturée de bicarbonate de sodium (2 x 25 mL) et encore 50 mL d'eau. La phase organique est séchée sur le sulfate de sodium, filtrée et le solvant est évaporé pour donner une huile incolore. La purification a été réalisée par chromatographie "flash" sur gel de silice, en

éluant avec le mélange hexane/acétate d'éthyle : 8/2. Le rendement de cette réaction est de 60%.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 1,64 (6H, s) 1,69 (9H, m) 1,82-1,87 (4H, m) 3,68 (4H, t) 4,34 (4H, t).

- Acylation du 1,4-butandiol monoprotégé

On fait réagir deux équivalents de 1,4-butandiol monoprotégé avec un équivalent de chlorure de téréphtaloyle ou les chlorures des diacides carboxyliques (succinoyle et adipoyle), dans le dichlorométhane en présence de deux équivalents de triéthylamine. La réaction effectuée à la température de la pièce est agitée pendant une nuit. Après extraction par l'acétate d'éthyle, la phase organique est lavée plusieurs fois à l'eau, séchée sur du sulfate de sodium et le solvant est évaporé sous la pression de la trompe à eau. Le résidu obtenu est purifié par chromatographie "flash" sur gel de silice en éluant avec le mélange hexane/acétate d'éthyle : 9/1. Le rendement de cette réaction est 80% pour les dérivés aromatiques et de 90% pour les dérivés aliphatiques. La différence de rendement pourrait être due à la faible solubilité du chlorure de téréphtaloyle dans le dichlorométhane relativement aux chlorures de succinoyle et adipoyle qui sont des liquides.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 1,62 (12H, s) 1,65 (18H, m) 1,78-1,85 (4H, m) 3,65 (4H, t) 4,30 (4H, t) 8,10 (4H, s).

- Déprotection par le TBAF

Deux équivalents de fluorure de t-butyl ammonium (1M dans le THF), TBAF, sont ajoutés, à la température de 0°C, à une solution de 10 g de bis(4-OTBDMSbutyl)téréphtalate

(19,7 mmoles) dans 100 mL de THF anhydre. L'agitation est poursuivie pendant une heure à la température de 0°C et deux heures à la température de la pièce. Le mélange est ensuite versé sur une solution saturée de chlorure d'ammonium. Afin de faciliter l'extraction, le THF est évaporé et le résidu ainsi obtenu est redissout dans 150 mL d'acétate d'éthyle, lavé successivement avec une solution saturée de bicarbonate de sodium (3 x 50 mL) puis de l'eau (3 x 50 mL). La phase organique est séchée sur du sulfate de sodium, filtrée et le solvant est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le solide blanc obtenu est recristallisé dans le benzène. Le rendement de cette réaction est presque quantitatif.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 1,71-1,76 (4H, m) 1,87-1,92 (4H, m) 3,72 (4H, t) 4,38 (4H, t) 8,10 (4H, s).

Pour la déprotection des analogues dicarboxylates, succinate et adipate, nous avons opéré de la même façon que dans le cas des téréphtalates en maintenant la température à 0°C pendant deux heures. Les bis(4-hydroxybutyl)succinate et bis(4-hydroxybutyl)adipate sont purifiés par chromatographie sur gel de silice en éluant avec le mélange hexane/acétate d'éthyle: 6/4.

#### 5.1.1.1.2. Méthode I

Elle consiste à faire réagir le diméthyle téréphtalate, DMT, avec les glycols choisis, en présence de l'oxyde de tétraisopropyl titane (IV), Ti(OiPr)<sub>4</sub>, dans les cas n = 3, 4, 6 et avec l'acétate de zinc, AcZn, pour n = 2.

Dans un ballon tricol de 250 mL, préalablement séché, équipé d'un réfrigérant et d'une colonne de distillation, on introduit 15 g de DMT (77 mmoles) et 138,50 g de 1,4-butandiol

(154 mmoles) et quelques gouttes de  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ . Le mélange réactionnel est agité à la température de 160 °C, jusqu'à ce que le volume théorique du méthanol et du tétrahydrofurane, formés au cours de la réaction, soit distillé<sup>90</sup>. Après refroidissement à la température de la pièce, le résidu résultant est versé dans environ 200 mL d'eau et extrait avec le chloroforme. L'extrait organique est lavé avec de l'eau, jusqu'à ce que le 1,4-butandiol, qui n'a pas réagi, soit éliminé. La phase organique est ensuite séchée sur du sulfate de magnésium anhydre et le solvant est évaporé à l'aide d'un rotavapeur. Le solide blanc ainsi obtenu est recristallisé successivement dans l'eau et dans le benzène pour donner des cristaux blancs avec un rendement de 75%.

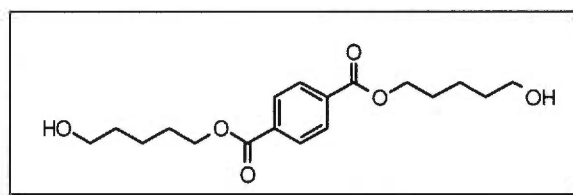
RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 1,71-1,76 (4H, m) 1,87-1,92 (4H, m) 3,72 (4H, t) 4,38 (4H, t) 8,10 (4H, s).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 25,05 29,02 62,18 65,11 129,37 133,94 165,71.

FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3415 2920 2850 1720 1475 1275 1130 1060 730.

Température de fusion = 72°C.

#### 5.1.1.2 Bis(6-hydroxyhexyl)téréphtalate



RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 0,90-1,12 (4H, m) 1,31-1,42 (4H, m) 1,56-1,63 (4H, m) 1,77-1,82 (4H, m) 3,72 (4H, t) 4,38 (4H, t) 8,10 (4H, s).

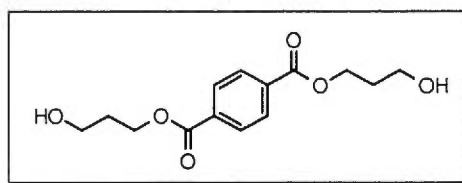


RMN  $^{13}\text{C}$  (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 24,86 25,05 25,14 26,53 29,02 62,38 64,73 129,38 133,90 165,75.

FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3425 2925 2845 1718 1472 1273 1130 1060 728.

Température de fusion = 65°C.

### 5.1.1.3 Bis(3-hydroxyheptyl)téréphtalate



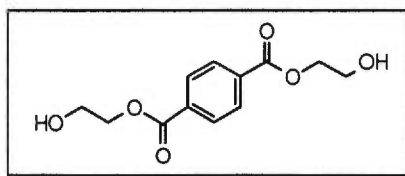
RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 1,81-1,85 (4H, m) 4,18 (4H, t) 4,44 (4H, t) 8,10 (4H, s).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 27,75 63,23 64,74 129,40 134,04 165,75.

FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3425 2925 2845 1722 1468 1275 1135 1060 726.

Température de fusion = 83°C.

### 5.1.1.4 Bis(2-hydroxyéthyl)téréphtalate



RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 4,35 (4H, t) 4,45 (4H, t) 8,15 (4H, s).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 63,24 64,11 129,40 134,10 165,80.

FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3420 2925 2850 1718 1475 1273 1130 1065 732.

Température de fusion = 93°C.

### 5.1.2 Préparation des composés modèles

La procédure utilisée pour la préparation des composés modèles, représentatifs de la terminaison des polyesters aliphatiques-aromatiques, est une simple acylation des bis(n-hydroxyalkyl)téréphtalates avec les chlorures de méthyl ester succinate et adipate. Nous décrirons la réaction entre le bis(4-hydroxybutyl)téréphtalate et le chlorure de succinoyl monométhyl ester qui est préparé à partir de l'anhydride succinique. Son analogue adipate est aussi obtenu à partir de l'anhydride adipique.

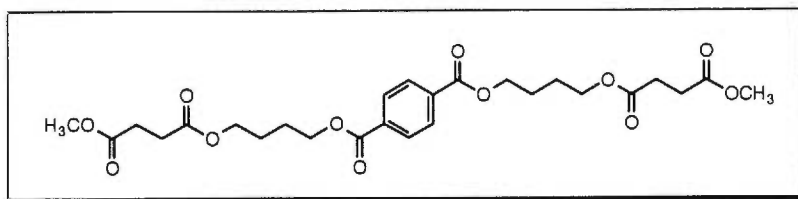
#### 5.1.2.1 Préparation de l'acide succinique monométhyl ester

Dans un ballon de 250 mL, muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit un mélange de 100 mL de méthanol, 10 mL d'acide sulfurique concentrée et 5 g d'anhydride succinique (50 mmol). Le mélange est porté au reflux pendant 4 heures. Après refroidissement, l'excès de méthanol est éliminé par évaporation sous le vide de la trompe à eau puis d'une pompe à palette. Le solide obtenu est recristallisé dans le méthanol pour donner un solide blanc (fusion = 58°C, lit 56-59°C).

### 5.1.2.2 Préparation du chlorure de succinoyl monométhyl ester

Dans un ballon de 250 mL, muni d'un réfrigérant ascendant relié à une colonne de chlorure de calcium, on introduit un mélange équimoléculaire d'acide succinique monométhyl ester et de chlorure de thionyle dans 120 mL de benzène anhydre. Après deux heures à reflux, le benzène est évaporé sous le vide de la trompe à eau, puis d'une pompe à palette.

### 5.1.2.3 Préparation des composés de la série tétraméthylène glycol

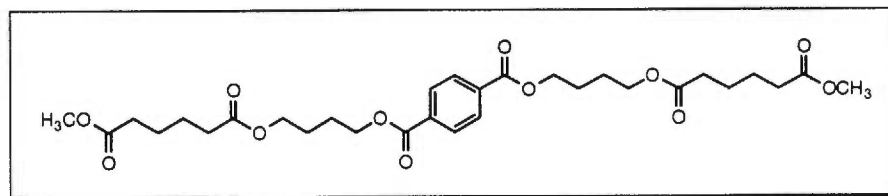


Dans un ballon de 50 mL, on fait réagir deux équivalents de chlorure de succinoyl monométhyl ester (0,35 g; 2,2 mmoles) avec 0,4 g de bis(4-hydroxybutyl) téréphtalate dans 25 mL de dichlorométhane en présence de deux équivalents de triéthylamine (0,34 mL). La réaction est agitée à la température de la pièce pendant une nuit. Après extraction classique avec l'acétate d'éthyle, la phase organique est lavée successivement à l'eau et avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, séchée sur du sulfate de sodium. Le solvant est évaporé sous la pression de la trompe à eau. Le résidu est purifié par chromatographie "flash" sur gel de silice en éluant avec le mélange hexane/acétate d'éthyle : 8/2, pour donner un solide blanc.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 1,85-1,92 (8H, m) 2,63-2,72 (8H, m) 3,42 (6H, s) 4,38 (4H, t) 4,64 (4H, t) 8,10 (4H, s).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 24,56 25,15 29,16 54,55 62,24 64,85 129,35 134,14 165,75 172,34 173,26.

Température de fusion = 95 °C.

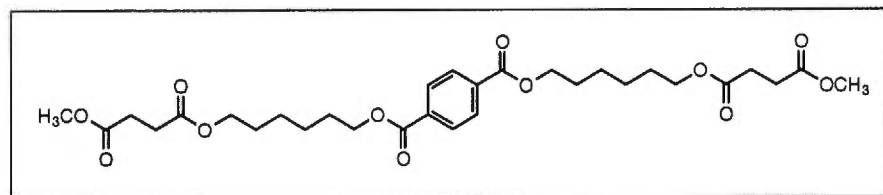


RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 1,68-1,75 (4H, m) 1,83-1,88 (4H, m) 1,92-2,12 (8H, m) 2,33 (4H, t) 2,38 (4H, t) 3,25 (6H, s) 3,72 (4H, t) 4,38 (4H, t) 8,10 (4H, s).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 24,20 25,05 25,34 29,02 54,23 62,58 64,85 129,35 133,94 165,71 172,56 173,45.

Température de fusion = 82 °C.

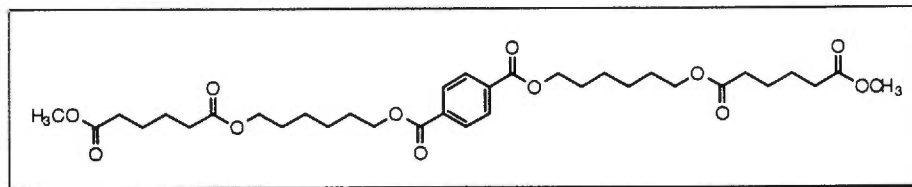
#### 5.1.2.4 Préparation des composés de la série d'hexaméthylène glycol



RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 1,78-1,92 (8H, m) 1,95-2,15 (8H, m) 3,25 (6H, s) 3,72 (4H, t) 4,38 (4H, t) 8,10 (4H, s).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 24,53 24,81 25,15 25,34 29,12 54,35 62,08 64,95 129,37 134,00 165,71 172,75 174,30.

Température de fusion = 68 °C.

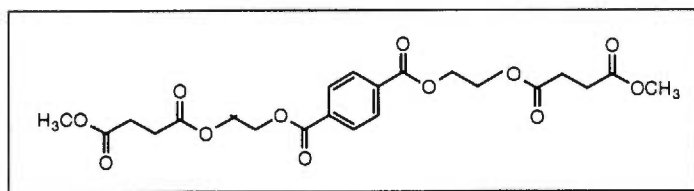


RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 1,56-1,72 (8H, m) 1,76-1,85 (8H, m) 1,95-2,15 (8H, m) 3,25 (6H, s) 3,72 (4H, t) 4,38 (4H, t) 8,10 (4H, s).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 24,43 24,68 25,081 25,15 25,34 29,12 54,35 62,08 64,95 129,42 134,00 165,71 172,75 174,35.

Température de fusion = 58 °C.

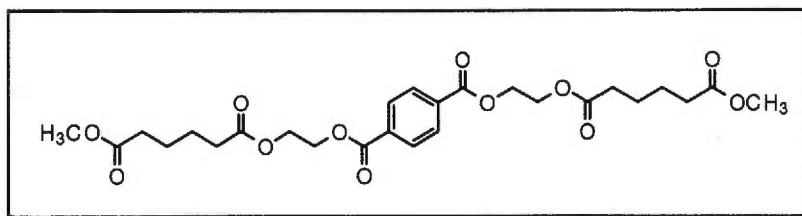
#### 5.1.2.5 Préparation des composés de la série de l'éthylène glycol



RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 2,83 (4H, t) 2,87 (4H, t) 3,28 (6H, s) 4,25 (4H, t) 4,65 (4H, t) 8,10 (4H, s).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 29,12 29,24 54,36 63,15 65,11 129,28 134,00 165,71 172,35 173,78.

Température de fusion = 118 °C.



RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 1,71-1,76 (8H, m) 2,33 (4H, t) 2,38 (4H, t) 3,52 (6H, s) 3,84 (4H, t) 4,18 (4H, t) 8,10 (4H, s).

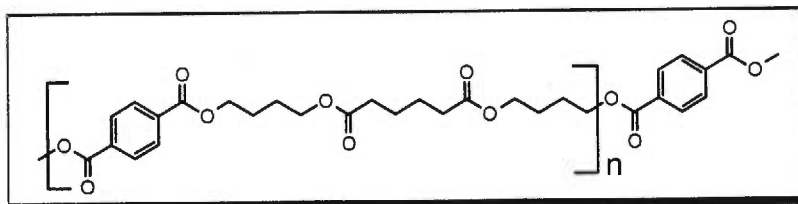
RMN  $^{13}\text{C}$  (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 24,56 25,15 29,12 29,24 54,36 63,15 65,15 129,30 134,00 165,73 172,30 173,75.

Température de fusion = 123 °C.

### 5.1.3 Préparation des poly(x-méthylène téréphtalate dicarboxylates)

Nous décrivons ici les deux méthodes utilisées pour la synthèse du poly(tétraméthylène téréphtalate adipate), PTMTA; les autres polyesters à base de segment tétraméthylène glycol : poly(tétraméthylène téréphtalate succinate), PTMTS, poly(tétraméthylène téréphtalate subérate), PTMTSU et poly(tétraméthylène téréphtalate sébacate), PTMTSB, ont été obtenus de la même façon.

#### 5.1.3.1 PTMTA



##### 5.1.3.1.1. Estérification avec un chlorure d'acide dicarboxylique

Dans un premier temps, nous avons tenté de produire le PTMTA, en faisant réagir un mélange équimoléculaire de BHBT (2,50 g; 8 mmoles) et de chlorure d'adipoyle (1,16 mL; 8 mmoles) dans 150 mL de dichlorométhane anhydre, en présence de pyridine (1,30 mL, 16 mmoles) pour déplacer l'équilibre vers la formation du polyester. Le mélange est agité à la

température ambiante pendant une nuit. Le mélange réactionnel est extrait avec du dichlorométhane. La phase organique est lavée plusieurs fois avec de l'eau pour éliminer le chlorure de pyridinium, séchée sur du sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant à l'aide d'un rotavapeur, le résidu est redissout dans le minimum de dichlorométhane et ensuite précipité par addition de méthanol. Le précipité blanc ainsi formé est filtré puis séché sous le vide d'une pompe à palette. Le rendement est de 80%.

Cette réaction a été reprise sans solvant, avec une agitation mécanique à la température de 120°C pendant 4 heures sous un courant d'azote pour chasser l'acide chlorhydrique formé et à la température de 150°C pendant 30 minutes sous le vide de la pompe ( $\leq 0,2\text{mmHg}$ ). Dans ce cas, la purification par précipitation dans le méthanol fournit le dérivé méthylester, indiquant que les terminaisons étaient des chlorures d'acide. Dans ce cas la masse moléculaire du polymère a été déterminée par RMN du proton en solution dans le chloroforme-d, en utilisant l'intégration du groupe méthyl ester.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 1,65-1,67 (4H, m) 1,88-1,96 (8H, m) 2,33 (4H, t); 4,14 (4H,t) 4,37 (4H, t) 8,09 (4H, s).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 24,24 25,14 25,26 33,72 63,70 64,77 129,40 133,89 16,59 173,19.

Température de fusion = 104°C.

Dans les deux approches de chlorure d'acide, on n'a pas pu orienter convenablement les fibres extraites pour pouvoir les soumettre à la diffraction des rayons X. Nous avons alors adopté la réaction d'estérification directe.

### 5.1.3.1.2. Estérification directe

Dans un ballon tricol de 100 mL, préalablement séché et équipé d'une agitation mécanique, on introduit 2,50 g de BHTB (8 mmoles) et 1,17 g d'acide adipique (8 mmoles). Sous un courant d'azote, le mélange est porté à la température de 160°C pendant 4 heures et sous le vide de la pompe ( $\leq 0,2$  mmHg) en augmentant graduellement la température jusqu'à 200°C. Le polyester ainsi formé est redissout dans un mélange de THF/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : 50/50. Les résidus insolubles sont filtrés et le filtrat est précipité avec du méthanol. Le précipité blanc ainsi formé est ensuite filtré. Cette opération a été répétée deux à trois fois, pour fournir le PTMTA avec un rendement de 75%.

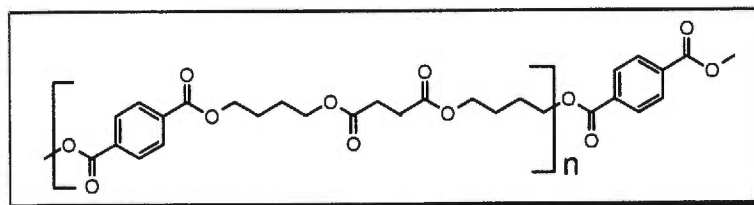
RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 1,65-1,67 (4H, m) 1,88-1,96 (8H, m) 2,33 (4H, t); 4,14 (4H,t) 4,37 (4H, t) 8,09 (4H, s).

RMN <sup>13</sup>C (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 24,24 25,14 25,26 33,72 63,70 64,77 129,40 133,89 16,59 173,19.

FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3416 2961 2873 1720 1716 1466 1410 1271 1170 1018 960 918 750.

Température de fusion = 110°C.

### 5.1.3.2 PTMTS





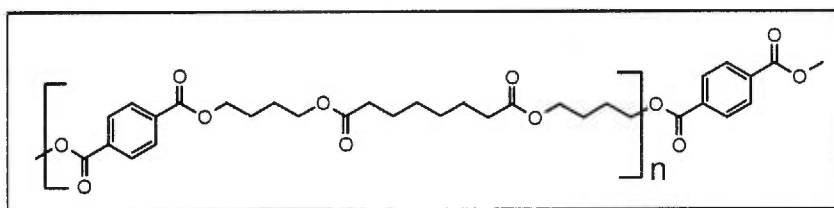
RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 1,80-1,90 (4H, m) 2,63 (4H, s) 4,16 (4H, t) 4,36 (4H, t) 8,08 (4H, s).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 25,14 25,26 28,89 64,05 64,74 129,41 133,89 165,58 172,19.

FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3420 2960 2870 1720 1716 1464 1410 1271 1171 1018 960 918 750.

Température de fusion = 125°C.

### 5.1.3.3 PTMTSU



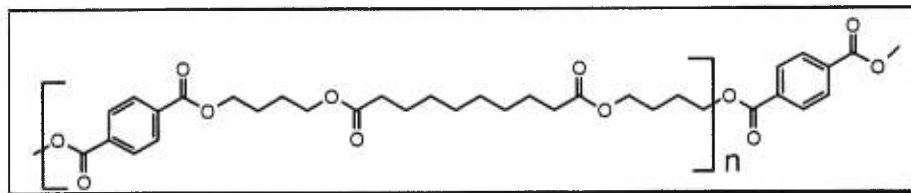
RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 1,30-1,35 (4H, m) 1,59-1,64 (4H, m) 1,77-1,87 (8H, m) 2,29 (4H, t) 4,13 (4H,t) 4,37 (4H, t) 8,08 (4H, s).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 24,60 25,14 25,26 28,84 34,12 63,58 64,77 129,39 133,89 165,58 173,56.

FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3420 2960 2870 1720 1716 1577 1505 1464 1410 1271 1171 1018 960 918 750.

Température de fusion = 75 °C.

## 5.1.3.4 PTMTSB



RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 1,20-1,30 (8H, m) 1,57-1,68 (4H, m) 1,77-1,87 (8H, m) 2,29 (4H, t) 4,14 (4H, t) 4,37 (4H, t) 8,08 (4H, s).

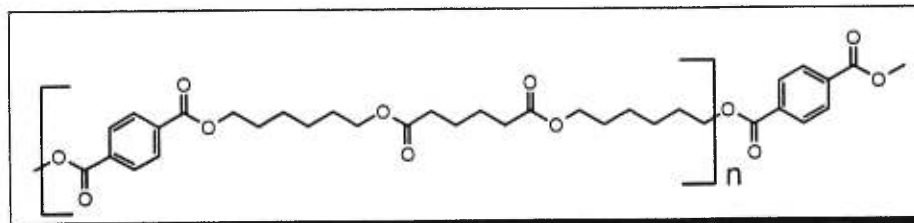
RMN  $^{13}\text{C}$  (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 24,76 24,85 25,14 25,26 28,84 34,12 63,54 64,77 129,39 133,89 165,58 173,69.

FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3416 2961 2850 1720 1716 1577 1505 1464 1410 1275 1130 1060 747.

Température de fusion = 56 °C.

Le même protocole utilisé pour la série des poly(tétraméthylène téréphtalate dicarboxylates) a été employé pour la préparation des poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates), qui sont identifiés par PHMTS, PHMTA, PHMTSU et PHMTSB respectivement pour succinate, adipate, subérate et sébacate.

### 5.1.3.5 PHMTA



#### 5.1.3.5.1. Estérification avec un chlorure d'acide dicarboxylique

Dans un ballon de 25 mL, muni d'une agitation mécanique, un mélange équimoléculaire de 2,5 g de bis(6-hydroxyhexyl)téréphtalate, BHHT, avec 1,2 g de chlorure de succinoyl est porté à la température de 120°C pendant 4 heures sous un courant d'azote et à la température de 150°C pendant 30 minutes sous le vide de la pompe ( $\leq 0,2\text{mmHg}$ ). Ici encore, le produit final est purifié par précipitation dans le méthanol et la masse du polymère a été déterminée par RMN du proton en solution dans le chloroforme-d.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 1,54-1,65 (8H, m), 1,88-1,96 (8H, m), 2,28 (4H, m) 2,33 (4H, t), 4,10 (4H,t), 4,27 (4H, t), 8.09 (4H, s).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 24,22 25,10 25,27 33,72 63,75 64,72 129,42 133,77 165,23 173,15.

Température de fusion = 60 °C.

#### 5.1.3.5.2. Estérification directe

Le mélange de 2 g de BHHT (8 mmoles) et 1,17 g d'acide adipique (8 mmoles) est agité sous un courant d'azote pendant 4 heures à la température de 160°C et pendant 45

minutes à la température de 200°C sous le vide de la pompe (~ 0,2 mmHg). L'homogénéisation du milieu réactionnel était assurée par une agitation mécanique. Le polyester recherché est purifié de la même manière que le PTMTA, pour donner le PHMTA avec un rendement de 78%.

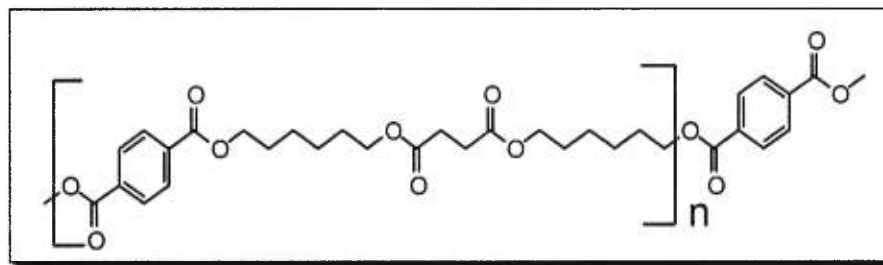
RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 1,54-1,65 (8H, m), 1,88-1,96 (8H, m), 2,28 (4H, m) 2,33 (4H, t), 4,10 (4H,t), 4,27 (4H, t), 8.09 (4H, s).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 24,22 25,10 25,27 33,72 63,75 64,72 129,42 133,77 165,23 173,15.

FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3416, 2961, 2873, 1720, 1716, 1466, 1410, 1271, 1170, 1018.

Température de fusion = 55 °C.

### 5.1.3.6 PHMTS



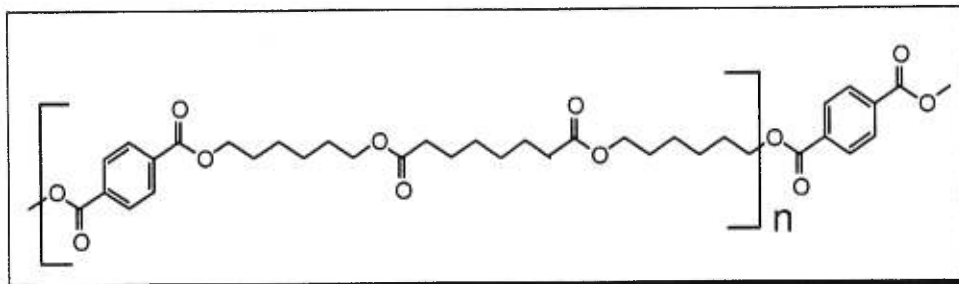
RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 1,65-1,77 (8H, m) 1,87-1,94 (8H, m) 2,66 (4H, s), 4,26 (4H, t) 4,46 (4H, t) 8,10 (4H, s).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 24,56 24,86 25,14 25,26 28,89 64,05 64,74 129,41 134,10 165,58 172,28.

FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3420 2960 2870 1728 1716 1464 1410 1271 1171 1018 960.

Température de fusion = 65 °C.

### 5.1.3.7 PHMTSU



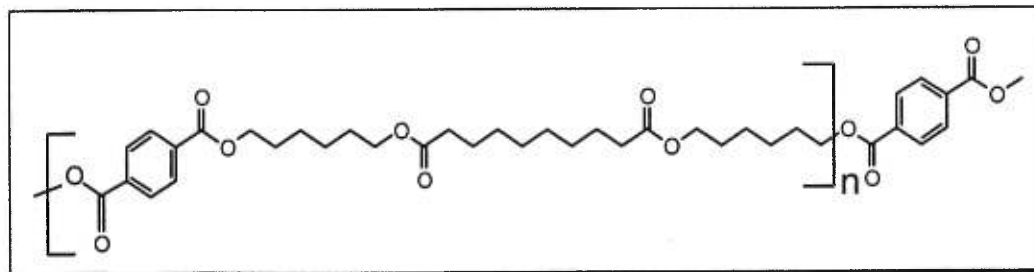
RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 1,25-1,35 (4H, m) 1,62-1,66 (8H, m) 1,77-1,87 (8H, m),  
2,29 (4H, t) 3,78 (4H, t) 4,25 (4H, t) 8.05 (4H, s).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 24,16 24,48 25,10 25,25 28,43 64,05 64,74  
129,34 134,10 165,54 172,32.

FTIR ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3420 2960 2870 1728 1718 1577 1515 1468 1413 1269 1175  
1017 960.

Température de fusion = 53 °C.

### 5.1.3.8 PHMTSB



RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 1,20-1,30 (16H, m) 1,57-1,68 (4H, m) 1,77-1,87 (8H, m)  
2,29 (4H, t) 4,25 (4H, t) 4,37 (4H, t) 8,10 (4H, s).

$^{13}\text{C}$  NMR (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 24,34 24,76 24,85 25,14 25,26 28,84 34,12 63,54,  
64,77 129,40 133,90 165.60 173,70.

FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3416 2961 2850 1720 1716 1577 1505 1464 1415 1272 1135  
1060 960 747.

Température de fusion = 50 °C.

## 5.2 Caractérisation

### 5.2.1 Résonance magnétique nucléaire

Les spectres du proton de routine en solution dans le chloroforme-d et ceux du  $^{13}\text{C}$  dans la même solution ont été enregistrés sur un appareil VARIAN CXP fonctionnant à 300 MHz entre 0 et 200 ppm

### 5.2.2 FTIR

Tous les échantillons ont été examinés sous forme de film déposé sur un disque de KBr; les films ont été préparés à partir d'une solution de dichlorométhane par évaporation lente. Les spectres infrarouges, tracés à des températures de 10°C inférieures à leur température de fusion, ont été réalisés sur un appareil Brücker, de résolution 2  $\text{cm}^{-1}$ , équipé d'un système de chauffage (température maximum 80°C) et de refroidissement contrôlé par ordinateur. Pour des températures allant jusqu'à 130°C, nous avons utilisés un appareil Perkin

Elmer de résolution  $4 \text{ cm}^{-1}$ , muni aussi d'un système de chauffage et de refroidissement contrôlé. Dans les deux cas, l'intervalle de balayage est compris entre  $650$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

### 5.2.3 Chromatographie par perméation de gel (CPG)

Les masses moléculaires moyennes en nombre et en poids,  $\bar{M}_n$  et  $\bar{M}_z$  et  $\bar{M}_p$  ainsi que les indices de polymolécularité,  $\bar{M}_p/\bar{M}_n$ , des échantillons de huit polyesters synthétisés, ont été examinés par chromatographie par perméation de gel (CPG). L'appareil fabriqué par la compagnie Water (modèle Water) est constitué de trois colonnes d'ultragel, de porosité minimale  $10^3$ ,  $10^4$  et  $10^5$  respectivement, sont montées en séries maintenues à  $30^\circ\text{C}$ . Le réfractomètre, modèle Waters R401, est maintenu à la température de  $33^\circ\text{C}$ . L'analyse et la distribution des masses moléculaires ont été réalisées dans le THF. La vitesse d'élution a été de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . Le système a été étalonné avec du polystyrène de distribution étroite.

### 5.2.4 Analyse thermique différentielle (DSC)

Les thermogrammes de quelques échantillons ont été enregistrés entre  $-50$  et  $150^\circ\text{C}$  sur l'appareil TA Instrument DSC 2910. La vitesse de chauffage et de refroidissement a été maintenue à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Les échantillons,  $\sim 5 \text{ mg}$ , sont sertis dans des capsules d'aluminium.

### 5.2.5 Masse volumique

La densité des polyesters semi-cristallins,  $\rho_o$ , a été établie par la méthode de flotation dans une solution saturée de chlorure de zinc,  $\text{ZnCl}_2$  et mesurée par picnométrie. Les fibres utilisées ont été préalablement trempées dans un bain d'hexane afin d'éliminer toutes traces de corps gras ayant pu s'y déposer lors des manipulations antérieures.

La densité de la phase cristalline,  $\rho_c$ , est calculée par la relation :

$$\rho_c = Z M / N V,$$

où  $Z$  est le nombre de motifs chimiques par maille,  $M$  est la masse moléculaire du monomère,  $N$  est le nombre d'Avogadro et  $V$  est le volume de la maille cristalline.

### 5.2.6 Diffraction des rayons X

Tous les clichés de diffraction des rayons X ont été enregistrés en utilisant la radiation  $\text{CuK}\alpha$ , filtrée au nickel et produite par un générateur sous une tension de 40 kV et une intensité de 20 mA.

#### 5.2.6.1 Diagrammes de fibre plan

Les diagrammes de fibre plan ont été enregistrés dans une chambre Warhus à des distances échantillon-film entre 19,0 et 48,50 mm, étalonnées en déposant sur la fibre une goutte d'une solution aqueuse saturée de fluorure de sodium. La durée d'exposition varie entre 1 et 72 heures, dépendant de la distance et de la cristallinité des fibres. La méthode utilisée pour déterminer les angles de diffraction,  $\theta$ , est décrite par Prud'homme et Prud'homme<sup>104</sup>. Les intensités ont été évaluées visuellement sur une échelle de 0 à 100, par une vingtaine de personnes et moyennisées.

Le facteur de polarisation est donné par la relation :

$$p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

est une fonction seulement de  $2\theta$ , indépendante de la méthode utilisée pour la collection des

données. L'équation utilisée pour la correction de Lorentz est décrite par :  $L = \frac{1}{\sin \theta \cos \theta}$ .



### 5.2.6.2 Diagrammes de fibre de rotation

Les films de rotation ont été enregistrés dans une chambre de Weissenberg de diamètre 57,24 mm. La durée d'exposition varie entre 4 et 8 heures. La méthode utilisée pour déterminer les angles de diffraction,  $\theta$ , est décrite par Buerger<sup>103</sup>. Les intensités ont été évaluées visuellement, par une vingtaine de personnes et moyennisées.

L'équation utilisée pour la correction de Lorentz est décrite par :  $L = \frac{1}{\sin(2\theta)}$ .

## 5.3 Etude structurale

### 5.3.1 Analyse conformationnelle

#### 5.3.1.1 Généralités

Le logiciel de modélisation moléculaire Cerius<sup>2</sup> a été utilisé pour la construction des modèles, le calcul des charges atomiques formelles, le calcul puis la minimisation de l'énergie de van der Waals pour une chaîne isolée. Le même logiciel a servi aussi pour la minimisation des interactions intermoléculaires à l'intérieur de la maille cristalline.

##### 5.3.1.1.1. Construction des modèles

Pour construire un modèle initial des poly(oligométhylène téréphtalate dicarboxylates), nous avons utilisé les distances et les angles de valence tirés des études antérieures, par diffraction des rayons X, du tétraméthylène dibenzoate et de ses dérivés substitués en position para<sup>49</sup>. Dans les poly(hexaméthylène téréphtalate dicarboxylates), nous avons aussi utilisé les

données provenant des études antérieures, par diffraction des rayons X, de l'hexaméthylène dibenzoate et de ses dérivés substitués en position para<sup>28</sup>.

#### 5.3.1.1.2. Calcul des charges formelles

Le programme Cerius<sup>2</sup> utilise la méthode de Goddard et Rappé<sup>104</sup> pour calculer les charges atomiques pour les calculs des énergies. Les charges sont exprimées en unités de charge électronique, ainsi une charge de +1 correspond à un atome ayant perdu un électron et ayant une charge nette résiduelle de +1. Le calcul tient compte de la géométrie de la molécule, de la différence des électronégativités entre atomes liés et de la nature de la liaison. La charge totale est redistribuée sur l'ensemble des liaisons de façon à conduire à une répartition dans laquelle les atomes ont une charge fractionnelle.

#### 5.3.1.1.3. Calcul de l'énergie de van der Waals

Les calculs d'énergie en fonction de la géométrie d'une molécule sont très complexes. Les méthodes utilisées vont, des méthodes semi-qualitatives aux méthodes de la mécanique quantique. Nous avons employé une méthode empirique de champ de force (MM<sup>+</sup>) qui suppose que toutes les distances et les angles interatomiques sont optimisés et que l'énergie dépend seulement des interactions entre atomes non-liés. L'énergie est exprimée en additionnant un certain nombre de fonctions potentielles représentant les interactions entre paires d'atomes non-liés.

$$E_{vdw} = \sum V(\text{pol}) + \sum V(\text{el}) + \sum V(\text{T})$$

## a - Fonction potentielle, V(Pol)

Ce terme permet de rendre compte de la variation d'énergie entre deux atomes non-liés, séparés par une distance  $r$ . Il est représenté par une fonction mathématique à deux termes:

$$V(\text{Pol}) = \frac{A \cdot \exp(-B \cdot r)}{r^D} - \frac{C}{r^6}$$

où A, B, C et D étant des constantes spécifiques pour chaque type d'atome.

Dans Cerius<sup>2</sup>, le champ de force est MM<sup>+</sup> et cette fonction potentielle, décrite par Karasawa et al.<sup>105</sup> est donnée par :

$$\sum \epsilon_0 \left[ c_1 \exp\left(-c_2 \left(\frac{r}{r_0}\right)\right) - c_3 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right]$$

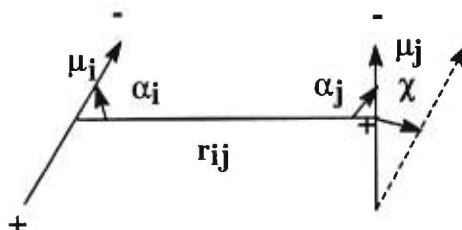
où  $\epsilon_0$  est une constante qui décrit la profondeur du puits de potentiel électrostatique entre deux atomes,  $c_1 = 2,9 \cdot 10^5$ ;  $c_2 = 12,5$ ;  $c_3 = 2,25$  et  $r_0$  est la somme des rayons de van der Waals des atomes considérés.

## b - Énergie électronique, V(el)

L'expression de cette énergie exprime les termes d'interactions électrostatiques qui s'exercent entre deux charges. Elle est évaluée à partir la loi de Coulomb. Cette interaction peut aussi s'exercer entre un dipôle et une charge ou entre deux dipôles séparés par la distance  $r_{ij}$ . L'énergie associée à deux dipôles  $\mu_1$  et  $\mu_2$  définis sur la figure 5.1, est :

$$E_{\text{dipôles}} = 14,39418\epsilon \sum_{ij} \mu_i \mu_j \left[ \frac{\cos \chi - \cos \alpha_i \cos \alpha_j}{r_{ij}^3} \right]$$

$\epsilon$  est la constante diélectrique du milieu; dans le vide, cette constante est égale à 1. Les angles  $\alpha_i$ ,  $\alpha_j$ , définissent l'orientation des dipôles par rapport aux charges, alors que l'angle  $\chi$  définit l'orientation des dipôles,  $\mu_i$  et  $\mu_j$ , entre eux.



**Figure 5.1.** Représentation des paramètres servant au calcul de l'énergie d'interaction entre deux dipôles.

c - Terme de torsion,  $V(T)$

Ce terme tient compte de la variation d'énergie lors d'une rotation autour d'une liaison. L'énergie de torsion est considérée comme le résultat d'une répulsion électronique entre liaisons. Dans Cerius<sup>2</sup>, cette fonction prend la forme suivante :

$$V(T) = \sum_{\omega} \left[ \frac{V_1}{2}(1 + \cos \omega) + \frac{V_2}{2}(1 - \cos 2\omega) + \frac{V_3}{2}(1 + \cos 3\omega) \right]$$

$V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  étant des constantes définies pour chaque paire d'atomes et  $\omega$  est l'angle de torsion.

#### 5.3.1.1.4. Minimisation de l'énergie de van der Waals

L'expression de l'énergie décrite précédemment peut être minimisée en ce qui concerne les positions atomiques. L'opérateur utilise un algorithme de gradient quadratique qui calcul le gradient d'énergie en fonction des variables de minimisation. Chaque variable est traitée à tour de rôle. La somme des gradients d'énergie doit décroître d'un cycle à l'autre, tandis que la

variation de chaque variable doit tendre vers zéro lors du processus de convergence. Selon les étapes de minimisation, les variables sont : les distances et les angles de valence, puis les angles de torsion ainsi que l'orientation du téréphthalate par rapport aux dicarboxylates aliphatiques.

#### 5.3.1.1.5. Minimisation des interactions interchaînes dans la maille

Afin d'optimiser la disposition des chaînes dans leur maille cristalline, on minimise les interactions entre chaînes en utilisant le champ de force DREIDINGII<sup>106</sup>. Celui-ci comporte un terme d'énergie électrostatique qui tient compte des interactions charge/charge entre deux chaînes voisines et un terme d'énergie de van der Waals,  $E_{vdw}(R)$  qui utilise la fonction de Lennard-Jones<sup>107, 108</sup>. Cette fonction inclut les interactions attractives et répulsives :

$$E_{vdw}(R) = D_{ij0} \left[ \left( \frac{R_{ij0}}{R} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R_{ij0}}{R} \right)^6 \right]$$

où  $R$  est la distance interatomique entre les atomes  $i$  et  $j$ , le paramètre  $D_{ij0}$  décrit la profondeur du puits de potentiel, de Lennard-Jones, pour les atomes  $i$  et  $j$ , alors que la constante  $R_{ij0}$  est déterminée en supposant que l'énergie d'interactions est minimale pour les distances  $R$  qui correspondent à la somme des rayons de van der Waals.

L'équation de Lennard-Jones, aussi appelée la forme 12-6, est représentée par :

$$E_{vdw}(R) = AR^{-12} - BR^{-6}$$

$A$  et  $B$  sont les coefficients de Lennard-Jones.

### 5.3.2 Étude cristallographique

Les facteurs de structures observés sont tirés des intensités diffractées par la relation :

$$F_o(hkl) = [I(hkl)]^{1/2} / (kMLp)$$

où  $k$  est le facteur d'échelle,  $M$  est la multiplicité du plan réticulaire  $hkl$ ,  $p$  est le facteur de polarisation et  $L$  est le facteur de Lorentz qui dépend de la géométrie de la chambre de diffraction utilisée.

Les facteurs de structures calculés sont évalués en utilisant l'ensemble des coordonnées atomiques du modèle orienté dans la maille et sont donnés par l'expression:

$$F_c(hkl) = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + kz_j)}$$

où  $x_j$ ,  $y_j$ , et  $z_j$  sont les coordonnées fractionnaires de l'atome  $j$  et  $f_j$  est le facteur de diffusion atomique caractéristique de chaque atome  $j$  et approximativement proportionnel au nombre d'électrons de cet atome. Les facteurs de diffusion ont été tirés de la référence [109] pour les atomes de carbone et d'oxygène et de la référence [110] pour les atomes d'hydrogène. Lorsque la structure a été établie correctement, les facteurs de structure observés et calculés doivent être très voisins. L'accord entre ces quantités est mesurée par le facteur d'accord,  $R = (\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||) / \sum_{hkl} (|F_o|)$ . Comme les intensités diffractées ne sont pas toutes mesurées avec la même précision, on introduit un facteur de pondération,  $w$ , qui peut varier d'une réflexion à l'autre. Dans ce cas le facteur d'accord pondéré prend la forme:

$$R_w = \left[ \sum_{hkl} w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum_{hkl} w F_o^2 \right]^{1/2}$$

La différence entre les modules des facteurs de structure observés et calculés est réduite, en minimisant la quantité  $\Delta = \sum_{hkl} w(|F_o| - |F_c|)^2$ . Dans le cas des deux structures de polymères, le processus de minimisation, ne permet d'affiner que le facteur d'échelle et le

facteur d'agitation thermique isotrope global. Quantitativement, c'est le bon accord entre les facteurs de structures observés,  $|F_o|$ , et calculés,  $|F_c|$ , qui confirmera le choix d'un modèle et par conséquent la conformation et l'orientation de la chaîne dans sa maille.

Par convention, nous avons attribué à chaque réflexion non observée, un facteur de structure ayant la moitié de la valeur minimum observée et un facteur de pondération,  $w = 1$ .

## 6. BIBLIOGRAPHIE

---

- (1) a- Carothers, W. H., J. Am. Chem. Soc., **1929**, 51, 2548.  
b- Carothers, W. H.; Arvin, J. A., J. Am. Chem. Soc., **1929**, 51, 2560.  
c- Carothers, W. H.; Arvin, J. A., J. Am. Chem. Soc., **1930**, 52, 3292.
- (2) Fuller, C. S.; Erickson, C. L., J. Am. Chem. Soc., **1937**, 59, 344.
- (3) Albertsson, A. C.; Lungquist, O. J., J. Macromol. Sci. Chem., **1986**, A23, 393.
- (4) Bitritto, M. M.; Bell, J. P.; Brenckle, G. M.; Huang, S. J.; Knox, J. R., J. Appl. Polymer International **1992**, 27, 213.
- (5) Takota, Y.; Ishioka, R.; Watanabe, N. Abstract, "3rd International Scientific Workshop on Biodegradable Plastics and Polymers," Nov. **1993**, Osaka Japan, p 96.
- (6) Nishoka, M.; Tuziki, T.; Wanajyo, Y.; Oonami, F.; Horiuchi, T. Abstract, "3rd International Scientific Workshop on Biodegradable Plastics and Polymers," Nov. **1993**, Osaka Japan, p 97.
- (7) Sung, K. Y.; Song, D. K. Polymer Preprints, Aug. **1996**, Orlando, Florida, p 107.
- (8) Doi, Y.; Kasuya, K.; Abe, H.; Koyama, N.; Ishiwatari, S.; Takagi, K.; Yoshida, Y., Polymer Degradation and Stability, **1996**, 51, 281.
- (9) Goodman, I., Encyclopedia of Polymer Science Engineering, John Wiley and Sons, Inc., New York, **1988**, 12, page 2.
- (10) Wilfong, R. E., J. Polym. Sci., **1961**, 54, 385.
- (11) Shashoua, V. E.; Eareckson, W. M., J. Polym. Sci., **1954**, 40, 343.
- (12) Keith, H. D., Macromolecules **1982**, 15, 114.
- (13) Fukumura, T., J. Biochem., **1966**, 59, 537.
- (14) Tokiwa, Y.; Suzuki, T., Nature **1977**, 76, 270.
- (15) Gonsalves, K. E.; Chen, X.; Cameron, J. A., Macromolecules **1992**, 25, 3309.



- (16) Nagata, M.; Kiyotsukuri, T., *Eur. Polym. J.*, **1994**, 30, 1277.
- (17) Andrew, E. H., *Intern. J. Polym. Mater.*, **1973**, 2, 1337.
- (18) Tadokoro, H., *Polymer* **1984**, 25, 147.
- (19) Bunn, C. W.; Garner, E. V., *Proc. Roy. Soc. London*, **1947**, A189, 39.
- (20) Hall, I. H. In *Structure of Crystalline Polymers*, Elsevier Applied Science: New York, **1984**.
- (21) Arimato, H.; Ashibashi, M.; Hiramai, M.; Chatani, Y., *J. Polym. Sci.*, **1965**, A3, 317.
- (22) Alexander, L. E., *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*. Wiley Interscience, New York, **1969**.
- (23) Vainshtein, B.K., *Structure Analysis by electron Diffraction*, Pergamon Press, London, **1964**.
- (24) a- Till, P. H., *J. Polym. Sci.*, **1957**, 24, 301.  
b- Keller, A., *Philos. Mag.*, **1957**, 2, 1171.  
c- Fisher, E. W., *Naturforsch*, **1957**, 12a, 753.
- (25) a- Pérez, S.; Brisse, F., *Acta Crystallogr. (B)* **1976**, 32, 470.  
b- Pérez, S.; Brisse, F., *Can. J. Chem.* **1975**, 53, 3551.
- (26) a- Pérez, S.; Brisse, F., *Acta Crystallogr. (B)* **1977**, 33, 1673.  
b- Brisse, F.; Pérez, S., *Acta Crystallogr. (B)* **1976**, 32, 2110.
- (27) a- Pérez, S.; Brisse, F., *Acta Crystallogr. (B)* **1976**, 32, 1518.  
b- Pérez, S.; Brisse, F., *Acta Crystallogr. (B)* **1977**, 33, 3259.
- (28) Brisse, F.; Marchessault, R. H.; Pérez, S., *Preparation and Properties of Stereoregular Polymers*, Reidel, Dordrecht **1979**, page 407.
- (29) Tripathy, S. K.; Hopfinger, A. J.; Taylor, P. L., *J. Phys. Chem.*, **1981**, 85, 1371.
- (30) Sorensen, R. A.; Liao, W. B.; Boyd, R. H., *Macromolecules* **1988**, 21, 194.
- (31) Sorensen, R. A.; Liao, W. B.; Kesner, L.; Boyd, R. H., *Macromolecules* **1988**, 21, 200.
- (32) *CRC Handbook of Chemistry and Physics* CRC Press, Inc., Boca Raton, **1962**, pp. C-71.
- (33) Turner-Jones, A.; Bunn, C. W., *Acta Crystallogr.*, **1962**, 15, 105.
- (34) Ueda, A. S.; Chatani, Y.; Tadokoro, H., *Polym. J.*, **1971**, 2, 387.
- (35) Deguire, S., *Thèse de Ph.D., Université de Montréal*, **1994**.
- (36) Jourdan, N., *Thèse de Ph.D., Université de Montréal*, **1996**.

- (37) Fuller, C. S.; Frosch, C. J.; Pape, N.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1942**, 64, 154.
- (38) Fuller, C. S., *Chem. Rev.*, **1940**, 26, 143.
- (39) Bunn, C. W., *Proc. Royal*, **1952**, A180, 67.
- (40) Liau, W-B.; Boyd, R. H., *Macromolecules* **1990**, 23, 1531.
- (41) Fuller, C. S.; Frosch, C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1939**, 61, 2575.
- (42) Ichikawa, Y.; Suzuki, J.; Washiyama, J.; Moteki, Y.; Noguchi, K.; Okuyama, K., *Polymer* **1994**, 35, 3338.
- (43) Ihn, K. J.; Yoo, E. S.; Im, S. S., *Macromolecules* **1995**, 28, 2460.
- (44) Ichikawa, Y.; Washiyama, J.; Moteki, Y.; Noguchi, K.; Okuyama, K., *Polym. J.*, **1995**, 27, 1230.
- (45) Minke, R.; Blackwell, J., *J. Macromol. Sci. Phys.*, **1979**, B16(3), 407.
- (46) Kanamoto, T.; Tanaka, K., *J. Polym. Sci. Part A-2.*, **1971**, 9, 2043.
- (47) Aylwin, P. A.; Boyd, R. H., *Polymer*, **1984**, 25, 323.
- (48) Molecular Simulation Inc., 16 New England Executive Park, Burlington, MA, 01803-5297.
- (49) Palmer, A.; Poulin-Dandurand, S.; Brisse, F., *Can. J. Chem.*, **1985**, 63, 3079.
- (50) Gillettes, P. C.; Dirlikov, S. D.; Koenig, J. L.; Lando, J. B., *Polymer* **1982**, 23, 828.
- (51) Grenier-Loustalot, M. F.; Bocelli, G., *Eur. Polym. J.*, **1984**, 20, 957.
- (52) Havens, J. R.; Koenig, J. L., *Polym. Commun.*, **1983**, 24, 194.
- (53) Daubeny, R. de P.; Brown, C. W.; Bunn, C., W., *Proc. Roy. Soc. London (A)*, **1954**, 226, 531.
- (54) Boye, G.A.; Overton, J. R., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1974**, 19, 352.
- (55) Jakeways, R.; Ward, I. M.; Hall, I. H.; Desborough, I. J.; Pass, M. G., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1975**, 13,199.
- (56) Joly, A. H.; Nemoz, G.; Douillard, A.; Vallet, G., *Makromol. Chem.*, **1975**, 176, 479.
- (57) Mencik, Z., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1965**, 13, 2173.
- (58) Yokouchi, M.; Sakakibara, Y.; Chatani, Y.; Tadokoro, H.; Tanaka, T.; Yoda, K., *Macromolecules* **1976**, 9, 266.
- (59) Hall, I. H.; Pass, M. G., *Polymer* **1976**, 17, 807.
- (60) Desborough, I. J.; Hall, I. H., *Polymer* **1977**, 18, 825.

- (61) Stambaugh, B.; Koenig, J. L.; Lando, J. B., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1979**, 17, 1053.
- (62) Ward, I. M.; Wilding, M. A., *Polymer* **1977**, 18, 327.
- (63) Stambaugh, B.; Lando, J. B.; Koenig, J. L., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1979**, 17, 1063.
- (64) Siesler, H. W., *J. Makromol. Chem.*, **1979**, 180, 2261.
- (65) Siesler, H. W., *J. Polym. Prep.*, **1980**, 21, 163.
- (66) Siesler, H. W., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **1979**, 17, 453.
- (67) Davidson, I. S.; Manuel, A. J.; Ward, I. M., *Polymer* **1983**, 24, 30.
- (68) Perry, B. C.; Koenig, J. L.; Lando, J. B., *Macromolecules* **1987**, 20, 422.
- (69) Gomez M. A.; Cozine, M. H.; Tonelli A. E., *Macromolecules* **1988**, 12, 388.
- (70) Ciferri, A., *Trans Faraday Soc.*, **1963**, 59, 562.
- (71) Fenghelman, M., *J. Polym. Sci.*, **1966**, 10, 1937.
- (72) Tashiro, K.; Tadokoro, H., *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **1978**, 21, 417.
- (73) Dobrovotny-Marand, E.; Hsu, S. L.; Shih, C. K., *Macromolecules* **1987**, 20, 1022.
- (74) Tashiro, K.; Nakai, Y.; Kobayashi, M.; Tadokoro, H., *Macromolecules* **1980**, 13, 137.
- (75) Roebuck, J.; Jakeways, R.; Ward, I. M., *Polymer* **1992**, 33, 227.
- (76) Bateman, J.; Richard, R. E.; Farrow, G.; Ward, I. M., *Polymer*, **1960**, 1, 63.
- (77) Goodman, I., *Angew. Chem.*, **1962**, 74, 606.
- (78) Hall, I. H.; Ibrahim, B. A., *Polymer* **1982**, 23, 805.
- (79) Palmer, A.; Poulin-Dandurand, S.; Revol, J.-F.; Brisse, F., *Eur. Polym. J.*, **1984**, 20, 783.
- (80) Brisse, F.; Palmer, A.; Moss, B.; Dorset, D.; Roughead, W. A.; Miller, D. P., *Eur. Polym. J.*, **1984**, 20, 791.
- (81) a Goodman, I., *Angew. Chem.*, **1962**, 74, 606.  
b Garneau, I. Thèse de Doctorat.
- (82) Poulin-Dandurand, S.; Pérez, S.; Revol, J.-F.; Brisse, F., *Polymer* **1979**, 20, 419.
- (83) Desborough, I. J.; Hall, I. H.; Neisser, J. Z., *Polymer*, **1979**, 20, 545.
- (84) Hall, I. H.; Pass, M. G.; Rammo, N. N., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn.*, **1978**, 16, 1409.
- (85) Hall, I. H.; Rammo, N. N., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn.*, **1978**, 16, 2189.
- (86) Bao, J.-S.; Fan, H.-Ni., *Polymer International*, **1992**, 27, 213.

- (87) a- Park, S. S.; Jeong, J. H.; Im, D. W.; Im, S. S., *Polymer (korea)*, **1996**, 20, 87.  
b- Park, S. S.; Jeong, J. H.; Im, D. W.; Im, S. S., *Polymer (korea)*, **1996**, 20, 431.,
- (88) a- Sorenson, W.; Campbell, T. W., "Preparative Methods of Polymer Chemistry," Interscience Publishers, New York, N. Y., **1961**.  
b- Morgan, P. W., "Condensation Polymer," John Wiley & Sons, Inc., New York, N. Y., **1967**.  
c- Billmeyer, F. W.; Eckar, A. D., *Macromolecules* **1969**, 2, 103.
- (89) Pawlow, J. H.; Sadow, A. D.; Sen, A., *Polymer Preprints*, Aug. **1996**, Orlando, Florida, p 198.
- (90) a- Yurramendi, L.; Barandiarán, M. J.; Asúa, J. M., *Polymer* **1988**, 29, 871.  
b- Chegolya, A. S.; Shevchenko, V. V.; Mikhailov, G. D., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Edn.*, **1979**, 17, 889.
- (91) Grenier-Loustalot, M. F.; Bocelli, G., *Eur. Polym. J.*, **1983**, 19, 853.
- (92) Rémillard, B., Thèse de Ph.D., Université de Montréal, **1984**.
- (93) Cambridge Data File, code des Molecules: BEKJIK, DPSUC, HEGKAF, MCMSCA10, SUCCHO, SUCHLO, SUCPIC10, VEBYEG and WAJPUS10.
- (94) Pazur, R. J.; Raymond, S.; Hocking, P. J.; Marschessault, *Polymer (sous presse)*.
- (95) Housty, J.; Hospital, M., *Acta Cryst. Sect. C*. **1989**, 45, 497.
- (96) Vanier, M.; Brisse, F., *Acta Cryst. Sect. C*. **1983**, 39, 914.
- (97) Garcia- Tellado, F.; Goswami, S.; Cang, S. K.; Geib, S. J.; Hamilton, A. D., *JACS*, **1990**, 112, 7393.
- (98) Cesari, M.; Perego, G.; Melis, A., *Eur. Polym. J.*, 1976, 12, 585
- (99) Yamanobe, T.; Matsuda, H.; Imai, K.; Hirata, A., *Polymer J.*, **1996**, 28, 177.
- (100) Li, X. Thèse Ph.D, Université de Montréal, **1993**.
- (101) Georges G., Thèse Ph.D, Université de Montréal, **1997**.
- (102) Prud'homme, J.; Prud'homme, R. E., "Synthèse et caractérisation des macromolécules," Les Presses de L'Université de Montréal, Montréal, **1981**, pp. 141-150.
- (103) Buerger, M. J., "X-Ray Crystallography," John Wiley & Sons, Inc., New York, N. Y., **1942**, pp. 92-106.
- (104) Rappé, A. K.; Goddard, W. A., *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 3358.

- (105) Karasawa, N.; Goddard, W. A., *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 7320.
- (106) Mayo, S. L.; Olafson, B. D; Goddard, W. A., *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8897.
- (107) Scheraga, H. A., *Adv. Phys. Org. Chem.*, **1968**, 6, 103.
- (108) Ramachandran, G. N.; Sasisekharan, V., *Adv. Protein Chem.* **1968**, 23, 283
- (109) Cromer, D. J.; Mann, J. B. *Acta Crystallogr.* **1968**, A24, 321.
- (110) Stewart, R. F.; Davidson, E. R.; Simpson, W. T. *J. Chem. Phys.* **1970**, 53, 1891.

## ANNEXE I

---

### Coordonnées atomiques du PTMTS.

Atomes	x/a	y/b	z/c
C(1)	0.09792	0.26117	0.03380
C(2)	-0.02153	0.07274	0.05750
C(3)	-0.11845	-0.18847	0.02366
C(4)	-0.04048	0.16025	0.11775
O(1)	-0.15583	-0.01663	0.14095
O(2)	0.04508	0.38319	0.14824
C(5)	-0.14688	0.08310	0.20102
C(6)	0.10084	0.03638	0.25940
C(7)	-0.10721	-0.14249	0.28072
C(8)	0.14052	-0.18922	0.33910
C(9)	0.06431	-0.11180	0.42846
O(3)	0.25534	-0.01080	0.40375
O(4)	-0.12666	-0.34603	0.40322
C(10)	0.07948	0.07100	0.48348
H(1)	0.17490	0.46521	0.05975
H(3)	0.21079	0.33686	0.04154
H(5)	-0.41059	-0.01595	0.19066
H(15)	-0.05088	0.29436	0.21880
H(6)	0.31279	0.21764	0.30584
H(16)	0.21698	-0.06554	0.24331
H(7)	-0.32046	-0.33611	0.23911
H(17)	-0.21558	-0.04958	0.30210
H(8)	0.00618	-0.38962	0.33399
H(18)	0.37600	-0.15731	0.33963
H(10)	0.35950	0.21664	0.52097
H(110)	-0.06346	0.16456	0.45736

## Coordonnées atomiques du PTMTA.

Atomes	x/a	y/b	z/c
C(1)	0.21439	0.26840	0.04337
C(2)	0.00610	0.09871	0.05727
C(3)	-0.20902	-0.16981	0.01364
C(4)	0.02494	0.21318	0.11822
O(1)	-0.17783	0.05618	0.13164
O(2)	0.21011	0.44157	0.15685
C(5)	-0.13014	0.17758	0.19410
C(6)	0.11302	0.11538	0.24554
C(7)	-0.08036	-0.13938	0.24819
C(8)	0.16224	-0.19904	0.30046
C(9)	0.01441	-0.17986	0.37748
O(3)	0.23865	-0.05121	0.36408
O(4)	-0.14350	-0.41657	0.35463
C(10)	0.00089	0.00093	0.42668
C(11)	-0.02985	-0.11349	0.47386
H(1)	0.38239	0.47785	0.07682
H(3)	-0.37290	-0.30390	0.02365
H(5)	-0.01527	0.39152	0.21116
H(15)	-0.37693	0.10346	0.19004
H(6)	0.25420	0.26498	0.29572
H(16)	0.29975	0.08588	0.23648
H(7)	-0.27328	-0.13287	0.25824
H(17)	-0.21152	-0.30610	0.20108
H(8)	0.04503	-0.40742	0.29046
H(18)	0.40808	-0.14305	0.30436
H(10)	-0.22429	0.02800	0.39924
H(110)	0.24021	0.18888	0.45343
H(11)	-0.28475	-0.26921	0.45641
H(111)	0.17125	-0.16216	0.50191

Comparaison des facteurs de structure observés et calculés pour le PTMTS et le PTMTA.

PTMTA			PTMTS		
hkl	Fo	Fc	hkl	Fo	Fc
$\overline{010}$	3.08	2.691		3.43	3.173
$\overline{110}$	2.61	2.472		2.61	2.219
$\overline{100}$	4.62	3.701		4.66	3.975
$\overline{120}$	0.78	0.781		0.55	0.370
$\overline{020}$ }		0.234			0.470
$\overline{110}$ }		0.459			0.409
	0.59	0.515		0.59	0.623
$\overline{001}$	0.13	0.438		0.13	0.296
$\overline{011}$	0.24	0.440		0.24	0.562
$\overline{011}$	0.27	0.394		0.27	0.077
$\overline{111}$	0.28	0.578		0.27	0.220
$\overline{101}$	0.28	0.148		0.28	0.442
$\overline{111}$	0.29	0.679		0.29	0.550
$\overline{101}$	0.31	0.514		0.32	0.689
$\overline{121}$	0.35	0.011		0.35	0.048
$\overline{121}$	0.36	0.283		0.35	0.179
$\overline{111}$	0.36	0.493		0.36	0.105
$\overline{021}$	0.36	0.386		0.36	0.411
$\overline{021}$	0.39	0.442		0.39	0.080
$\overline{111}$	0.39	0.312		0.40	0.106
$\overline{211}$	0.40	0.042		0.40	0.162
$\overline{002}$	0.48	0.476		0.57	0.516
$\overline{012}$	2.92	3.200		2.40	2.214
$\overline{102}$	0.27	0.498		0.27	0.664
$\overline{112}$	2.39	2.322		2.74	2.679
$\overline{012}$	2.04	1.984		2.05	1.877
$\overline{112}$	4.05	4.188		3.45	3.423
$\overline{102}$	0.47	0.163		1.07	0.139
$\overline{112}$ ]		0.487		0.35	0.386
$\overline{122}$ ]		1.010	$\overline{122}$		0.379
$\overline{022}$ ]		0.510	$\overline{022}$		0.272



(suite)	1.18	1.232	$\bar{1}22$	
				0.863
$\bar{1}22$	0.36	0.052		0.79
$\bar{2}12$	0.39	0.413		0.981
$00\bar{3}$	0.22	0.370		0.39
$10\bar{3}$				0.22
$0\bar{1}3$	0.25	0.394		0.27
$1\bar{1}3$	0.29	0.391		
$0\bar{1}3$	0.31	0.304		0.28
$1\bar{1}3$	0.33	0.268		0.32
$1\bar{1}3$	0.34	0.577		0.33
$0\bar{2}3$	0.35	0.310		0.34
$10\bar{3}$	0.36	0.120		0.36
$\bar{1}23$	0.36	0.340		0.36
$\bar{1}23$	0.37	0.261		0.37
$\bar{2}13$	0.39	0.289		0.37
$00\bar{4}$	0.84	0.697		0.39
$0\bar{1}4$	0.26	0.001		0.71
$\bar{1}04$	0.27	0.434		0.27
$\bar{1}14$	2.15	2.028		0.27
$1\bar{1}4$ }		0.381		0.94
$0\bar{1}4$ }		0.659		0.34
	0.83	0.761		0.34
$1\bar{1}4$ }		0.185		
$0\bar{2}4$ }		0.940		1.042
	0.87	0.958		0.460
$\bar{1}24$	1.82	1.895		1.11
$\bar{1}04$ }		0.517		0.84
$\bar{2}14$ }		0.465		0.39
	0.74	0.696	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{2}14 \\ \bar{1}24 \end{array} \right.$	0.651
				0.314
$\bar{1}24$	0.39	0.206		0.61
$10\bar{5}$	0.28	0.144		0.723
$0\bar{1}5$	0.28	0.352		0.28
$00\bar{5}$	0.29	0.494		0.29
$1\bar{1}5$	0.33	0.276		0.29
$1\bar{1}5$	0.33	0.339		
$0\bar{2}5$	0.36	0.055		0.34
$0\bar{1}5$	0.36	0.085		0.36
$1\bar{1}5$	0.37	0.328		0.37
				0.027
				0.38
				0.752

(suite)				
<u>215</u>	0.38	0.201		
<u>125</u>	0.39	0.185	0.39	0.456
<u>205</u>	0.40	0.065		
<u>125</u>	0.41	0.080		
<u>106</u>	0.29	0.354	0.30	0.133
<u>016</u>	1.07	1.061	0.70	0.614
<u>006</u>	0.31	0.528	0.32	0.159
<u>116</u>	0.34	0.099	0.34	0.075
<u>116</u>	0.34	0.130	0.34	0.080
<u>026</u>	0.36	0.243	0.37	0.077
<u>016</u>	0.39	0.532	0.40	0.130
<u>216</u>	0.39	0.110	0.39	0.041
<u>116</u> }		1.190	0.40	0.556
<u>206</u> }		1.108	0.40	0.062
	1.74	1.626		
<u>107</u>	0.31	0.001	0.88	0.001
<u>017</u>	0.33	0.135	0.34	0.457
<u>117</u>	0.34	0.149	0.96	1.057
<u>007</u>	0.34	0.112	0.97	0.999
<u>117</u>	0.36	0.079	0.36	0.395
<u>027</u>	0.38	0.196	0.38	0.210
<u>108</u>	1.18	1.234	0.35	0.083
<u>018</u> }		0.924	0.36	0.159
<u>118</u> }		1.076	0.36	0.371
	1.37	1.418		
<u>008</u>	0.84	0.844	0.39	0.303
<u>118</u>	0.35	0.486		
<u>028</u>	0.39	0.080		
<u>208</u>	0.40	0.255		

## ANNEXE II

---

### Coordonnées atomiques du PHMTS

C(1)	0,10986	1,08772	0,84917
C(2)	0,15618	0,97287	0,85038
C(3)	0,17289	0,91505	0,89139
C(4)	0,18348	0,91270	0,80810
O(1)	0,15532	0,96762	0,77197
O(2)	0,22964	0,81887	0,80684
C(5)	0,17440	0,90758	0,73129
C(6)	0,14704	0,99381	0,69342
C(7)	0,16882	0,93829	0,64809
C(8)	0,14029	1,02778	0,61116
C(9)	0,13329	1,06779	0,52958
O(3)	0,16364	1,02028	0,48831
O(4)	0,04127	1,10663	0,45479
C(10)	0,16281	0,97578	0,56529
C(11)	0,11531	1,05248	0,45218
C(12)	0,15969	1,01645	0,40916
C(12')	0,09480	1,04367	1,37102
C(11')	0,13917	1,00766	1,32800
O(3')	0,09085	1,03984	1,29187
O(4')	0,21324	0,95353	1,32537
C(10')	0,12120	0,99234	1,25059
C(9')	0,09166	1,08436	1,21490
C(8')	0,11416	1,03234	1,16900
C(7')	0,08564	1,12182	1,13208
C(6')	0,10741	1,06631	1,08676
C(5')	0,08005	1,15254	1,04889
O(1')	0,09915	1,09250	1,00821
C(4')	0,07097	1,14743	0,97208
O(2')	0,02482	1,24124	0,97335
C(3')	0,08156	1,14506	0,88879
C(2')	0,09827	1,08724	0,92979
C(1')	0,14459	0,97239	0,93102

**Comparaison des facteurs de structure observés et calculés pour le PHMTS**

Tache n°	h	k	l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	w
1	2	1	0	1,180	1,055	1,0
2	0	2	0	3,840	3,426	1,0
3	2	2	0	0,820	0,727	1,0
4	4	0	0	2,320	2,239	1,0
5	4	1	0	1,230	1,275	0,6
6	4	2	0	1,530	1,652	0,6
8	4	1	1		0,867	0,6
9	1	3	1		0,703	0,6
				1,000	1,117	0,6
10	1	0	2	0,750	0,770	0,6
11	2	0	2	1,100	1,049	0,6
12	2	1	2	0,790	0,811	0,6
13	0	2	2	0,480	0,534	0,6
14	3	1	2	0,400	0,311	0,6
15	2	3	2	0,560	0,565	0,6
16	1	0	4	0,410	0,358	0,6
17	1	1	4	0,400	0,306	0,6
18	3	0	4	0,460	0,537	0,6
19	0	0	6	0,400	0,319	0,6
	2	4	0		0,310	1,0
	6	2	0		0,328	1,0
	3	1	1		0,420	1,0
	2	2	1		0,249	1,0

(suite)

3 2 1	0,556	1,0
0 4 1	0,476	1,0
5 1 1	0,428	1,0
3 3 1	0,367	1,0
4 4 1	0,352	1,0
0 0 2	0,209	1,0
1 2 2	0,258	1,0
2 2 2	0,285	1,0
2 1 3	0,257	1,0
1 4 3	0,266	1,0
2 0 4	0,301	1,0
0 2 4	0,250	1,0
1 1 5	0,178	1,0
0 2 5	0,363	1,0
1 0 6	0,246	1,0
1 1 6	0,157	1,0
3 1 6	0,282	1,0
2 1 7	0,177	1,0
1 2 7	0,199	1,0
1 1 8	0,277	1,0
2 0 8	0,290	1,0
1 0 10	0,211	1,0
2 0 10	0,302	1,0
3 0 10	0,266	1,0

(suite)

1	0	12	0,299	1,0
2	0	12	0,422	1,0
2	1	12	0,192	1,0
0	2	12	0,354	1,0
3	0	12	0,283	1,0
3	1	12	0,283	1,0
3	2	12	0,270	1,0
1	3	12	0,265	1,0
1	1	13	0,346	1,0
2	1	13	0,214	1,0
0	2	13	0,374	1,0
1	2	13	0,357	1,0
4	1	13	0,373	1,0



## 2. RESULTATS et DISCUSSION

### 2.1 Synthèse

Dans la plupart des cas, les polyesters sont préparés par des réactions de polycondensation entre un diol et un diacide ou l'un de ses dérivés. Tel qu'illustré sur la figure 2.1, l'analyse rétrosynthétique à partir de la formule générale de la série des poly(oligométhylène téréphthalate dicarboxylates), nous permet d'envisager deux voies d'accès:

La voie I est la polycondensation des bis(x-hydroxyalkyl)dicarboxylates, BHAD, avec l'acide téréphthalique ou ses dérivés, alors que dans la voie II, il s'agit de la polycondensation des bis(x-hydroxyalkyl)téréphthalates, BHAT, avec les acides dicarboxyliques ou leurs dérivés.

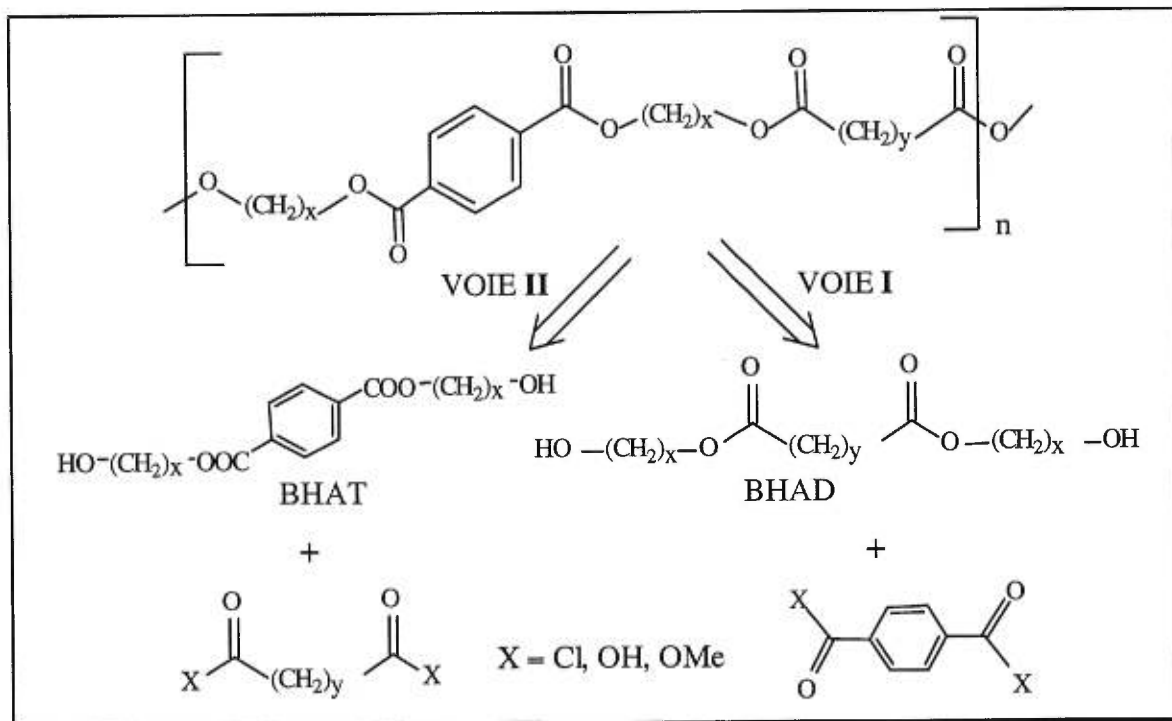
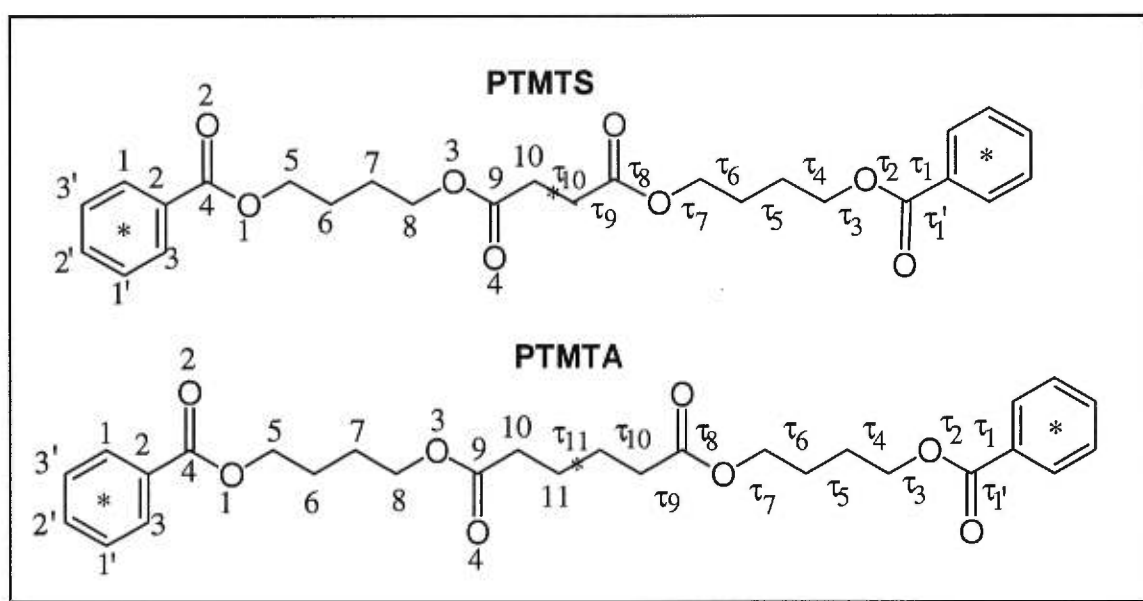


Figure 2.1. Rétrosynthèse des poly(x-méthylène téréphthalate dicarboxylates).



toute-trans, dans la majorité des structures cristallines de molécules organiques<sup>93</sup> et des polyesters<sup>34,44</sup>.

La numérotation atomique et l'identification des angles de torsion du PTMTS et du PTMTA sont représentés sur la figure 3.2. Notre choix de distances et angles de valence pour ces deux polyesters est comparé avec ceux de 4GT et de PE(4,2), dans les tableaux 3.3a et 3.3b.



**Figure 3.2.** Numérotation atomique et identification des angles de torsion adoptés pour le PTMTS et le PTMTA

Compte tenu des considérations spectroscopiques (RMN: §2.2.1 et §2.2.2, pages 38-44, et FTIR: §2.2.3, pages 53-56) et de la valeur de la période de fibre expérimentale, plusieurs modèles ont été bâtis à partir des quantités des tableaux 3.3a et 3.3b. Ces modèles doivent satisfaire aux conditions énoncées ci-dessous: