

Chapitre 1 :

Les différentes voies de synthèses des polyesters

Introduction

Les polymères ont été parmi les premiers matériaux utilisés par l'homme : bois et fibres végétales, cuir, tendons d'animaux, laine, etc. La notion de macromolécule n'est apparue que tardivement dans l'histoire de la chimie. Bien que présagée par Wilhelm Eduard Weber ou encore Henri Braconnot au début du XIX^e siècle, de nombreux chercheurs ne voient là que des agrégats ou micelles. Il faut attendre les années 1920-1930 pour que l'idée de macromolécule soit acceptée, notamment grâce aux travaux d'Hermann Staudinger.

Le développement industriel consécutif de la science macromoléculaire a été accéléré ensuite par la Seconde Guerre mondiale. Les États-Unis ont été privés lors de leur entrée en guerre de leur approvisionnement en caoutchouc naturel en provenance d'Asie du Sud-est. Ils ont alors lancé un immense programme de recherche visant à trouver des substituts de synthèse.

Les polymères sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets de la vie courante, dans lesquels ils ont souvent remplacé les substances naturelles. Ils sont présents dans de nombreux domaines industriels.

La formation des polymères est la polymérisation des monomères soit par polyaddition est une polymérisation par simples liaisons successives de monomères, sans apparition de sous-produit, La réaction peut éventuellement s'effectuer entre des monomères de nature différente, et donner lieu à une copolymérisation Soit la polycondensation qui est une réaction entre deux molécules au moins bifonctionnelles qui entraîne la formation du polymère, mais également d'un sous-produit.

I-1) Les différentes méthodes de polycondensation

La synthèse de ces polyesters peut s'effectuer selon trois voies :

- à partir du dérivé diester ^[01] ou dichlorure d'acide ^[02] de l'acide 2,6-pyridine di carboxylique et d'un alcool,
- par polycondensation directe par activation « in situ » en utilisant un agent activant ^[02, 03],
- par polycondensation directe en présence d'un catalyseur ^[04].

Ces différentes voies ont été utilisées en se limitant volontairement à des synthèses dans des conditions douces, c'est-à-dire à pression atmosphérique et à des températures dessus 110°C.

La synthèse directe de polyesters est une méthode de polymérisation très attrayante.

Néanmoins, de nombreuses méthodes, notamment industrielles, nécessitent des conditions drastiques. Ainsi la synthèse de polyesters commerciaux est réalisée par polycondensation de diacides carboxyliques aliphatiques et de comonomères diols à des températures supérieures à 250°C sous pression réduite ^[05].

La polycondensation à température ambiante de diacides carboxyliques fait donc l'objet d'une attention particulière dans le domaine des polymères. L'obtention de polyesters aliphatiques de haut poids moléculaire par polycondensation directe est difficile en raison de la dégradation thermique à haute température et de la possibilité de réactions d'hydrolyse ^[05].

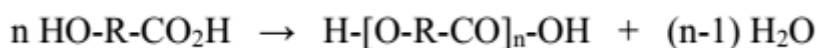
Elle nécessite également que les comonomères soient en quantité stœchiométrique. De nombreuses voies de synthèse ont donc été explorées pour synthétiser des polyesters dans des conditions douces.

En polycondensation, la croissance de la chaîne polymère se fait par des réactions entre groupements fonctionnels (-COOH, -OH, -CO, ...) de comonomères possédant au moins deux groupements fonctionnels. Les groupements fonctionnels sont localisés soit sur la même molécule, soit sur des monomères complémentaires ^[06-08].

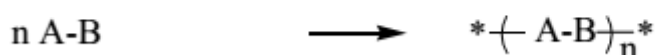
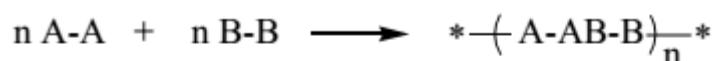
Ainsi, les polyesters peuvent être obtenus, soit à partir de diacides et de dialcools :



Soit par réaction d'hydroxyacides entre eux :



Ces deux réactions peuvent être schématisées par les équations suivantes :



Où A et B sont deux types de groupements fonctionnels différents. Les caractéristiques de ces deux réactions de polymérisation sont très voisines ^[06]. La synthèse de polycondensats de masse molaire moyenne élevée nécessite, dans les deux cas, de se placer dans des conditions semblables, c'est-à-dire à température élevée et sous pression réduite ^[05, 06]. Néanmoins, si A et B sont portés par la même molécule, on s'affranchit des problèmes de stoechiométrie rencontrés dans le cas d'une polycondensation de type A-A + B-B. Par contre, ce type de polycondensation nécessite la synthèse préalable du monomère A-B, ce qui restreint son champ d'application. D'autre part, la polymérisabilité de ce type de système sera déterminée par la capacité de A et B à réagir préférentiellement de façon intermoléculaire ; en effet, des études statistiques montrent que si A et B ne sont séparés que par un nombre limité de liaisons, c'est la cyclisation qui prime ^[08].

Les polymères issus des molécules qui donnent lieu à cyclisation intramoléculaire peuvent généralement être obtenus par polymérisation par ouverture de cycle des hétérocycles correspondants ; ainsi, la polymérisation de lactones (Figure I-1) a fait l'objet d'un nombre très important d'articles et d'ouvrages en raison de leur aptitude à la biodégradation ^[09] et à leur importance dans le domaine médical ^[10-12].

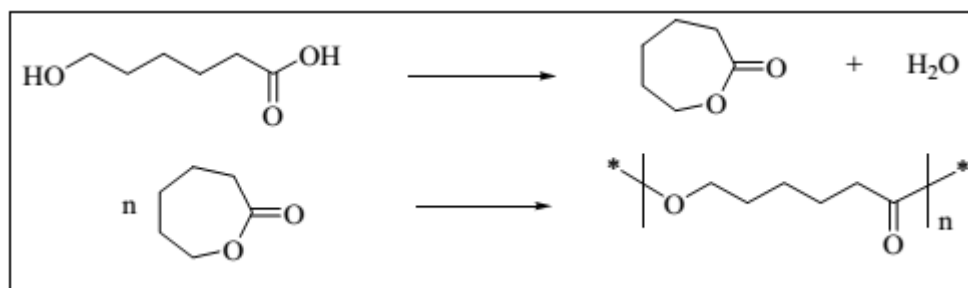


Figure I-1 : Polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone ^[11]

Les réactions de polycondensation à partir de monomères A-B sont donc moins nombreuses et généralement spécifiques de réactions particulières comme, par exemple, la polycondensation de l'acide 4-acétoxybenzoïque dans la paraffine liquide à 320°C qui conduit, en présence d'anhydride 4-alkoxybenzoïque, à la cristallisation des oligomères à partir d'un DP_n critique ^[13]. Ces oligomères réagissent ensuite selon une réaction de polytransestérification (Figure I-2) conduisant, pour une fraction molaire en anhydride 4-alkoxybenzoïque de 50%, à des polycondensats de masse molaire moyenne élevée ^[14]

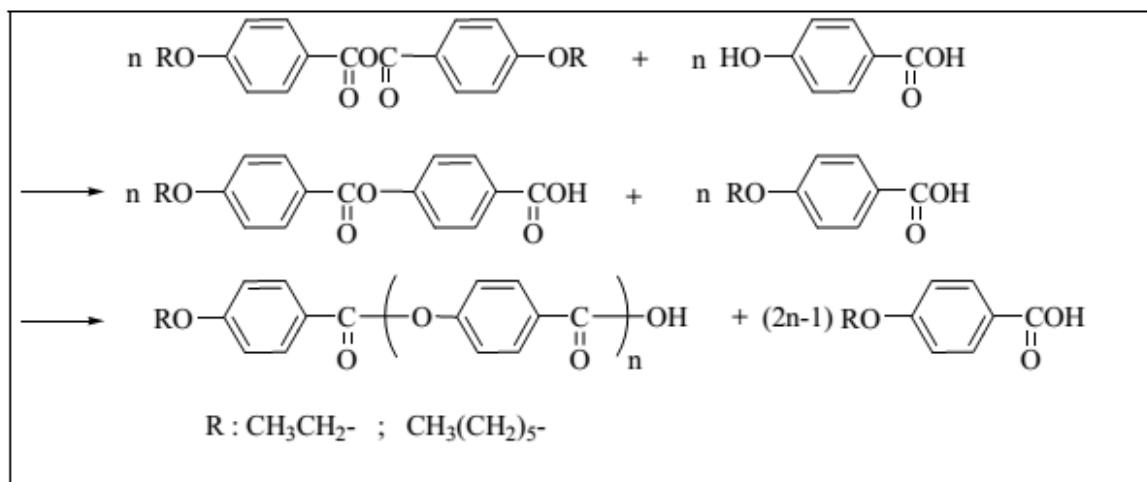


Figure I-2 : Polycondensation directe de l'acide 4-hydroxybenzoïque en présence

D'anhydride 4-alkoxybenzoïque par transestérification d'oligomères Cristallisés [41]. Par contre, les réactions de polyestérification à partir de monomères A-A et B-B sont très nombreuses et peuvent être répertoriées selon les 3 stratégies suivantes:
 -La première voie consiste à activer préalablement le monomère diacide essentiellement en diester ou en dichlorure d'acide. L'activation en anhydride permet également d'obtenir des polyesters ^[15] : à partir, par exemple, de l'anhydride de l'acide diéthylène triamine pentaacétique et de diols porteurs de groupements acide carboxylique latéraux et présentant des aptitudes à la complexation (Figure I-3). Citons également la possibilité de synthétiser des polyesters à partir de dichloroformiates et de diacides ^[16, 17] ou encore à partir d'époxydes et de monoxyde de carbone ^[18].

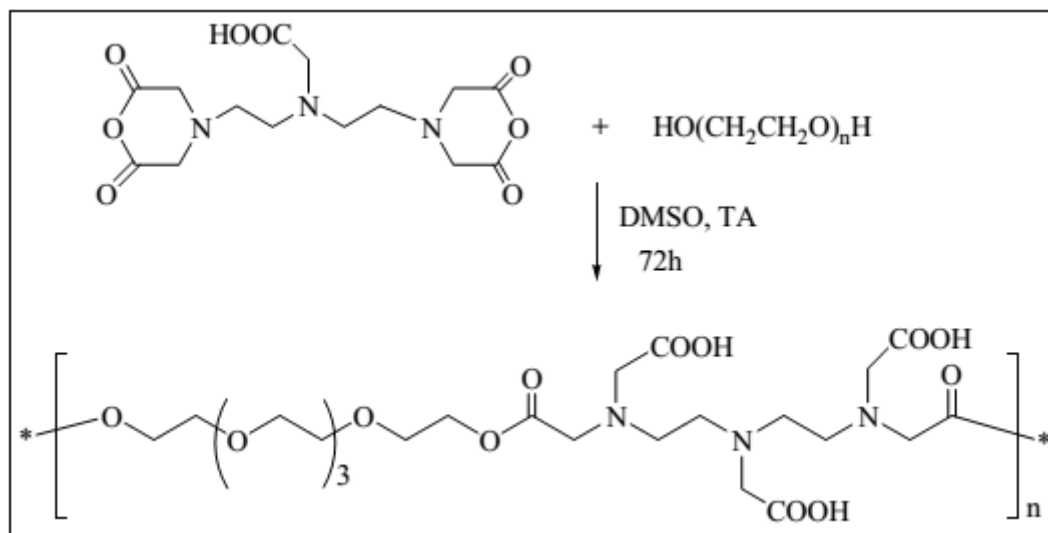


Figure I-3 : Synthèse de polyesters par ouverture de l'anhydride de l'acide diéthylène tri amine penta acétique avec l'éthylène glycol

Parmi tous les catalyseurs rapportés dans la littérature, une catégorie a fait l'objet d'un intérêt croissant et concerne la catalyse enzymatique qui est un procédé permettant de travailler dans des conditions douces sans agent toxique ^[21]. La polymérisation enzymatique à partir de diacides et de glycols en présence de la lipase *Candida antarctica* a permis d'atteindre des polyesters avec une masse molaire moyenne en nombre (M_n) de plusieurs milliers ^[22] mais les résultats obtenus sont fortement influencés par la longueur de chaîne des monomères ^[23] et leur structure aromatique ^[24].

Il ne s'agit pas ici de donner une liste exhaustive de toutes les méthodes de polyestérification rapportées dans la littérature mais de présenter les différentes voies explorées pour tenter de synthétiser des polyesters dans les conditions les plus douces possibles. Les exemples cités ci-après ont été choisis si possible en fonction de la nature des polyesters que nous souhaitons synthétiser au cours de ce travail, c'est-à-dire à partir de dérivés diacide à squelette pyridinique et de comonomères dialcool poly(éthylène glycol) (PEG). Une attention particulière a également été portée sur la caractérisation de ces polyesters.

I.2. Activation préalable du monomère diacide en polycondensation

Les réactions de polyestérification les plus courantes font intervenir une forme activée du monomère diacide, soit sous forme dichlorure d'acide, soit sous forme diester.

I.2.1. En dichlorure d'acide

Les conditions opératoires nécessaires à l'obtention de polyesters à partir de dichlorures d'acide et de dialcools dépendent de la structure même des comonomères. En effet, la synthèse de polyesters à partir de dichlorures aliphatiques et de dialcools aliphatiques a pu être réalisée à basse température en présence de pyridine (Figure I-4) et a conduit à des polymères de M_n comprise entre 15 000 et 28 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ [25].

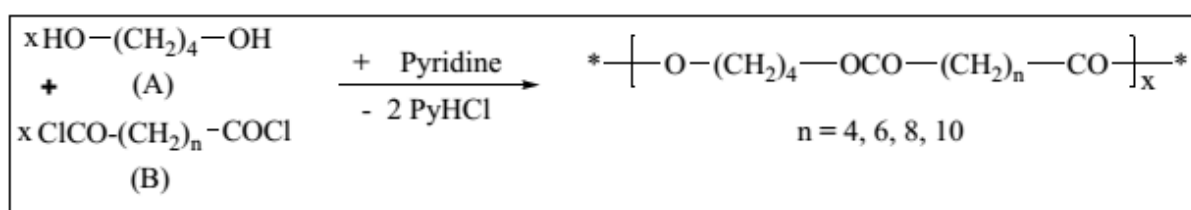


Figure I-4 : Synthèse de polyesters à température ambiante à partir d'un dichlorure de diacide aliphatique [25]

Les mêmes procédures ont été appliquées pour synthétiser des polyesters semi-aromatiques à partir de dichlorures d'acides aliphatiques $\text{ClCO}-(\text{CH}_2)_n-\text{COCl}$ ($n = 4, 6, 8, 10$) et du catéchol

(1), du résorcinol (2), de la méthylhydroquinone (3) et du bisphénol A (4) (Figure I-5). Cependant, cette méthode conduit à des polyesters de M_n limitée de l'ordre de 5 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ [25].

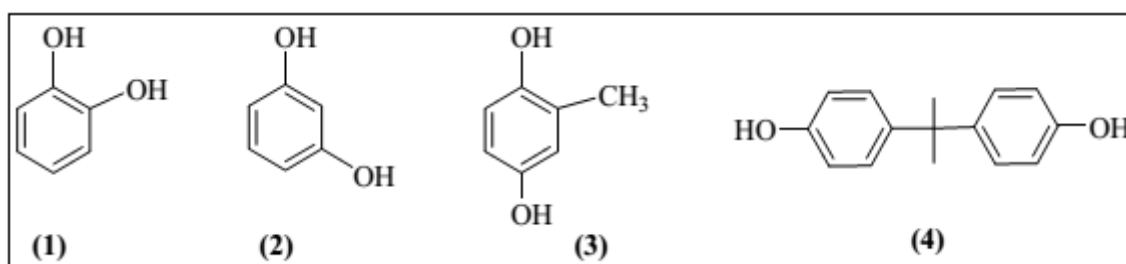


Figure I-5 : Structures des dialcools aromatiques utilisés pour synthétiser des polyesters semi-aromatiques [25]

L'analyse MALDI-TOF MS met en évidence la présence majoritaire de macrocycles détectables jusqu'à un degré de polymérisation de 23.

L'utilisation de conditions plus dures ne permet pas d'atteindre des polycondensats de M_n élevée. Ainsi, Tan *et al.* [26] ont rapporté la synthèse de poly(éther-ester)s aliphatiques à partir du chlorure de l'acide diglycolique et de poly(propylène glycol). Cette polycondensation pourtant réalisée dans des conditions dures c'est-à-dire en masse à 100°C sous pression réduite pendant 12h, a fourni des polyesters de M_n limitée de l'ordre de 8 400 $g.mol^{-1}$ (Figure I-6).

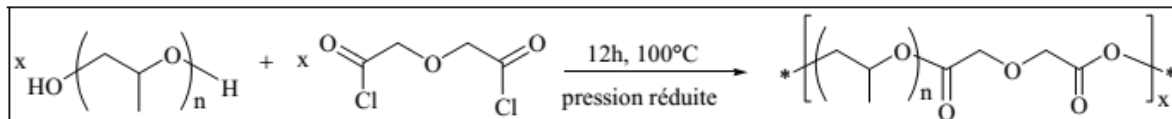


Figure I-6 : Polycondensation en masse du chlorure de l'acide diglycolique et du poly (propylène glycol) [26]

Yu *et al.*, quant à eux, ont réussi à synthétiser des polyesters à squelette rigide au reflux de la pyridine (Figure I-7) à partir de dichlorures à squelette pyridinique. Par contre, aucune détermination de la structure des polyesters n'est présentée. Ils ne sont caractérisés que par des mesures de viscosité et de température de transition vitreuse T_g qui augmente avec la rigidité de la chaîne polymère.

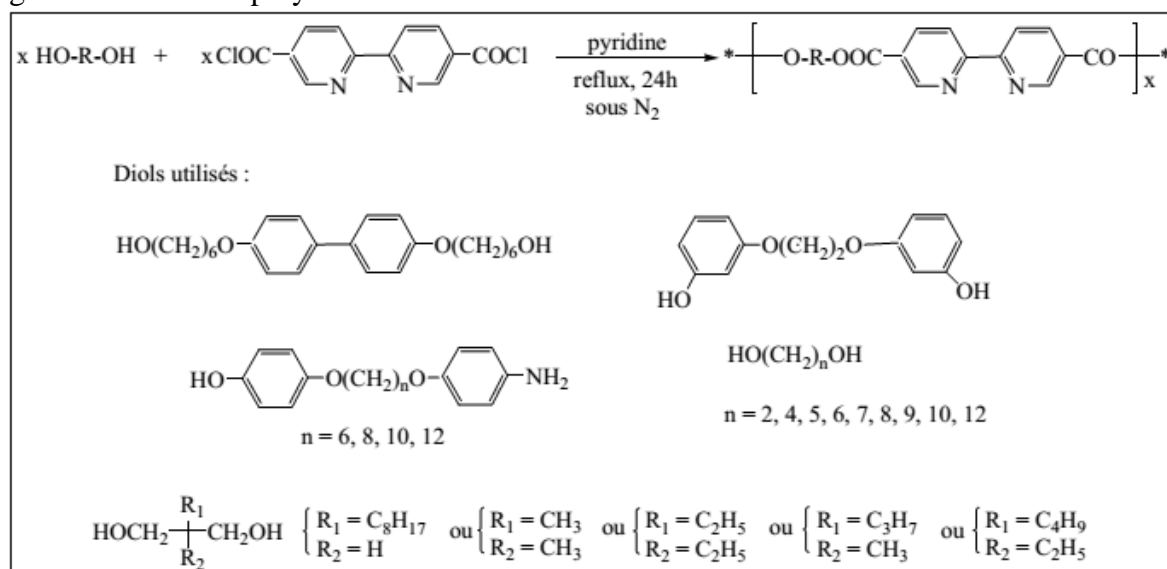


Figure I-7 : Synthèse de polyesters à squelette rigide au reflux de la pyridine.

De même, des polyesters à squelette rigide à partir de dérivés dichlorure de l'acide 2,5-difluorotéréphtalique et de bisphénols [27] ont été synthétisés. Dans ce cas également, les polycondensats obtenus, insolubles dans les solvants organiques usuels, ne sont caractérisés que par des mesures viscosimétriques.

D'autre part, la polycondensation à partir de PEG 4600 et de chlorure de fumaroyle dans le toluène en présence de triéthylamine à température ambiante (Figure I-8) a conduit à des polyesters de M_n de 12 600 $g.mol^{-1}$, caractéristique d'une oligomérisation limitée à 3 [28]. Les analyses RMN 1H ont mis en évidence la présence d'un groupement -OH à chaque extrémité utile pour immobiliser des protéines et peptides. Les propriétés du polymère obtenu dépendent de la M_n du PEG et du rapport stœchiométrique entre le PEG et le chlorure de fumaroyle. La conversion de cette réaction diminue lorsque la taille du PEG augmente. Cette polycondensation conduit à des oligomères en raison de l'encombrement stérique. En effet, lorsque la M_n du PEG augmente, la réactivité des groupes -OH terminaux diminue en raison de l'encombrement stérique de la chaîne poly(éthylène glycol).

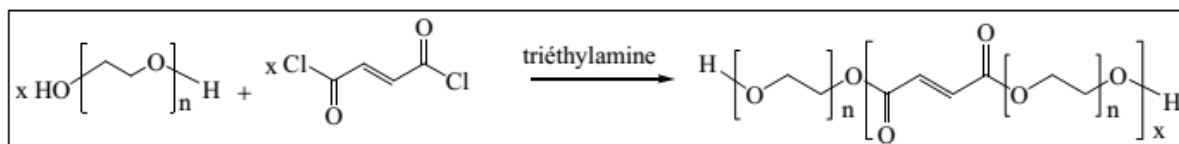


Figure I-8: Synthèse de polyesters à partir de PEG et du chlorure de fumaroyle ^[28]

La polycondensation entre le 2,6-di(chlorocarbonyl)pyridine et des PEGs de taille variable dans l'acétone en présence de triéthylamine sous argon à 50°C (Figure I-9) a également été étudiée mais les résultats obtenus montrent une condensation limitée à 6 unités qui correspond pour le PEG 1000 à une M_n de 7 030 g.mol⁻¹, bien qu'aucune cyclisation n'ait été détectée d'après les analyses RMN 1H.

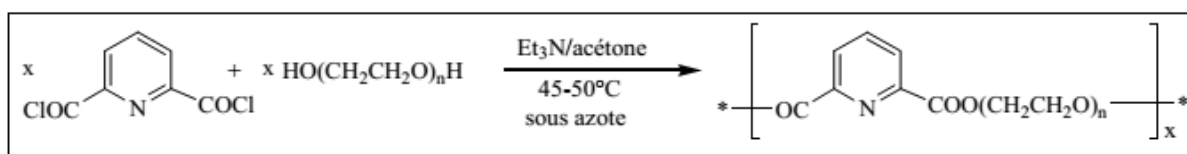


Figure I-9 : Polycondensation entre le 2,6-di(chlorocarbonyl)pyridine et des PEGs de taille Variable.

D'autres polyesters à squelette pyridinique ont été synthétisés par polycondensation avec des diols aromatiques ^[30, 31] et présentent des M_n limitées à 8 300 g.mol⁻¹.

La polycondensation interrassiale à partir de dichlorures d'acides permet également d'effectuer des synthèses dans des conditions douces. Elle consiste en la polycondensation de deux monomères multifonctionnels, initialement dissous dans des phases non miscibles (eau et solvant organique). Certaines de ces réactions nécessitent un catalyseur qui sert d'agent de transfert de phase : généralement, c'est un sel d'ammonium, sel de sulfonium ou de phosphonium ^[32-35]. Une réaction très rapide se produit en formant un film au niveau de l'interface et le polymère précipite. Cette méthode, très utilisée pour la synthèse de polyamides, a également été appliquée à la synthèse de polyesters et a permis une synthèse chimio sélective de polyesters linéaires possédant une fonctionnalité acide carboxylique latérale ^[36]. Néanmoins, Farah et al. ^[32] ont montré que la polycondensation inter faciale conduit à des polyesters (Figure I-10) de M_n limitée correspondant à des oligomères avec un DPn compris entre 5 et 10, préjudiciable à leur stabilité thermique et à leurs propriétés cristallines. Aucune réaction de transestérification n'est observée même après traitement thermique d'après les analyses RMN 1H et SEC.

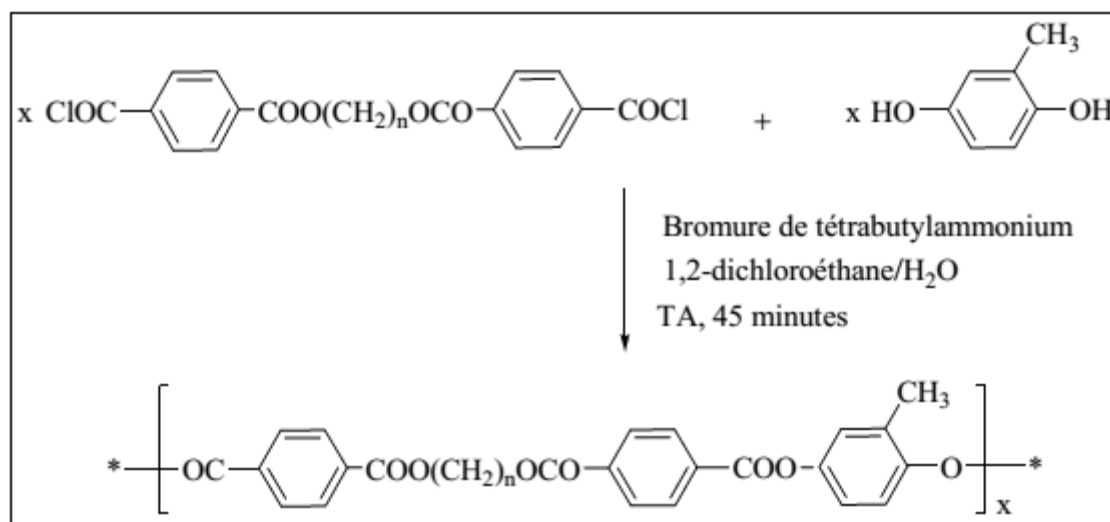


Figure I-10 : Exemple de polycondensation interfaciale entre le dérivé dichlorure d'acide du 1,10-bis(4-(carboxy)benzoyloxy)décane et la méthylhydroquinone à température ambiante ^[32]

I.2.2. En diester

L'activation préalable du diacide en diester permet la synthèse de polyesters par une polytransestérification. Cette réaction est généralement conduite à haute température et/ou sous pression réduite en masse ^[05, 20, 37]. Elle est particulièrement indiquée à partir de dialcools aliphatiques primaires ou secondaires ^[38, 39]. Ainsi, des polyesters de masse molaire moyenne viscosimétrique élevée ($M_v = 24\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ont été obtenus à partir de poly(éthylène glycol)s de taille variable ^[39] et de *n*-alkoxyisophtalates (Figure I-11) en utilisant le catalyseur diacétate de dibutylétain, à haute température (200°C). Il a été mis en évidence que la masse molaire moyenne viscosimétrique est directement proportionnelle à la longueur de la chaîne PEG. D'autre part, la polycondensation est d'autant plus facilitée que le groupement *n*-alkoxy est peu encombrant.

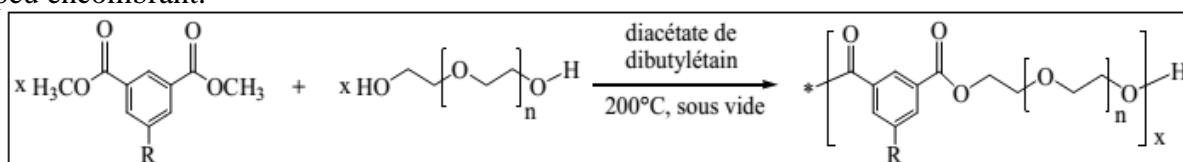


Figure I-11 : Synthèse de polyesters par transestérification en masse à partir de Poly(éthylène glycol)s et de *n*-alkoxyisophtalates de méthyle ^[39]

Il est également possible de mener des polytransestérifications en présence d'un catalyseur, l'isopropylate de titane (IV), qui semble particulièrement efficace ^[40] mais toujours à haute température (165°C à 250°C). Un grand nombre de polyesters ont été synthétisés à partir du 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylate de diéthyle et de diols à squelette aromatique ou aliphatique possédant jusqu'à 12 unités $-\text{CH}_2-$ (Figure I-12).

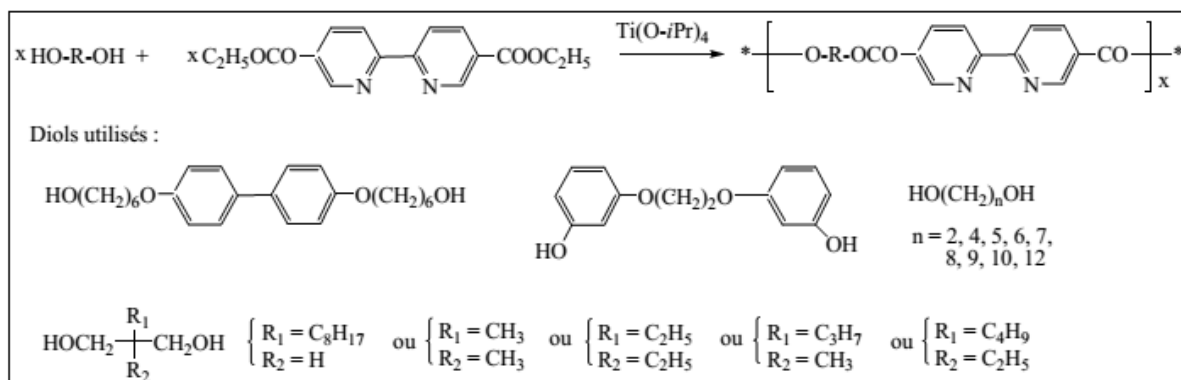


Figure I-12 : Synthèse de polyesters par transestérification en masse à partir de poly(éthylène glycol)s.

L'utilisation de tétrabutylate de titane comme catalyseur pour la polytransestérification de PEGs a conduit à des polymères avec alternance de segments flexibles et de segments rigides de M_n de l'ordre de $50\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ dont la vitesse de dégradation dépend de l'importance des segments rigides (Figure I-13)^[38].

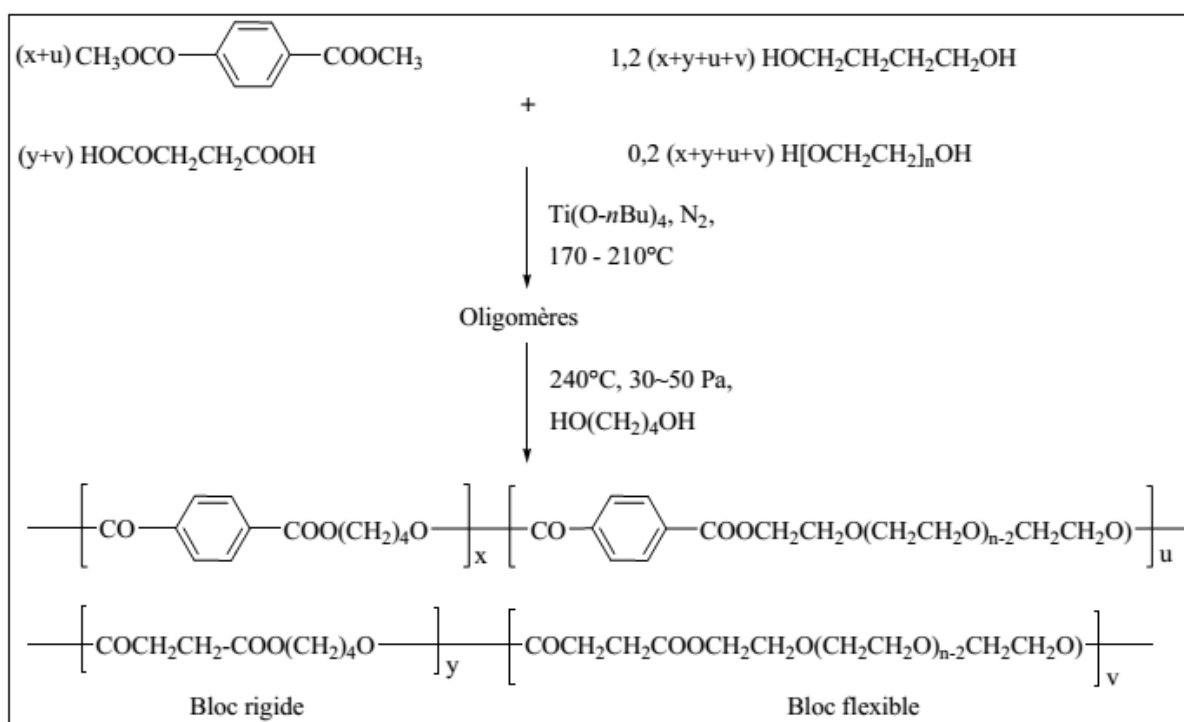


Figure I-13 : Synthèse de poly(butylène téréphtalate-*co*-succinate)-*b*-poly(éthylène glycol) par polytransestérification en utilisant le $\text{Ti(O-}n\text{Bu)}_4$ comme catalyseur, à température élevée ($u, v = 1$)^[38]

La polytransestérification, dans les exemples rapportés jusqu'ici, nécessite des conditions de température élevée mais peut être réalisée sous pression atmosphérique^[05]. Nondek et *al.*^[40] ont réussi à synthétiser des polyesters à partir du bis(2-hydroxyéthyl)téréphtalate à 105°C .

Cette réaction s'effectue en deux étapes à partir de l'acide benzène-1,3-dicarboxylique (5) et de l'éthylène glycol (Figure I-14). La conversion de la réaction (i) (Figure I-14) dépend de la nature du catalyseur. Une comparaison de l'efficacité des catalyseurs a permis d'établir

le classement suivant : $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2, 2\text{H}_2\text{O} \approx \text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2, 4\text{H}_2\text{O} \approx \text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2, 3\text{H}_2\text{O}$

$< \text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2, 2\text{H}_2\text{O} < \text{Ti}(\text{O}-n\text{Bu})_4 < \text{Sn}(\text{CO}_2)_2$. Cette activité catalytique est indépendante de la nature de l'anion mais dépend de la nature du cation ^[41] et est vraisemblablement liée à la stabilité du complexe se formant entre l'acide carboxylique aromatique et le glycolate métallique, bien qu'aucune constante de stabilité n'ait pu être calculée.

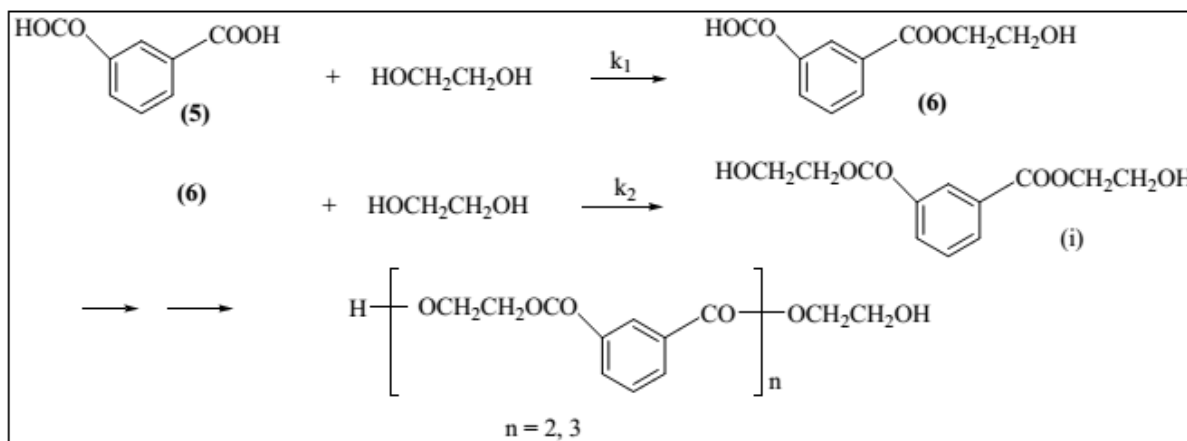


Figure I-14 : Polyestérification de l'éthylène glycol et de l'acide benzène-1,3-Dicarboxylique ^[40]

I.3. Activation « in situ » du monomère diacide :

La deuxième voie de synthèse utilisée pour l'obtention de polyesters consiste à faire réagir directement un diacide et un dialcool. Cette polycondensation directe s'effectue en présence d'un agent activant qui s'associe avec le diacide pour augmenter sa réactivité. Dans ce cas, le diacide est activé « *in situ* ». Cette stratégie ne nécessite donc pas la synthèse préalable d'un dérivé diester ou dichlorure d'acide particulièrement sensible à l'hydrolyse ^[42] et a donc fait l'objet d'un grand nombre d'études ^[19]. Les agents activateurs utilisés sont nombreux mais les plus courants font partie des catégories suivantes :

- les alkylcarbodiimides,
- le chlorure de picryle,
- les chlorures d'arylsulfonyle ou de thionyle,
- les dérivés du phosphore.

I.3.1. Activation par les alkylcarbodiimides

Les carbodiimides sont utilisés pour synthétiser des amides et des esters ^[43, 44]. Dans ce type de réaction, les carbodiimides jouent le rôle d'un agent déshydratant. Le choix du carbodiimide utilisé dépend de sa stabilité, fonction de la nature des substituants R sur la molécule ($\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{R}$). Ainsi la stabilité des carbodiimides aliphatiques augmente avec le

taux de branchement du squelette hydrocarboné des substituants R tandis que les carbodiimides aromatiques possédant des groupements électroattracteurs sur le cycle aromatique sont les moins stables. Le mécanisme rapporté Figure I-15 met en évidence que la réaction d'estérification est irréversible et s'accompagne de la formation d'un produit secondaire : l'urée.

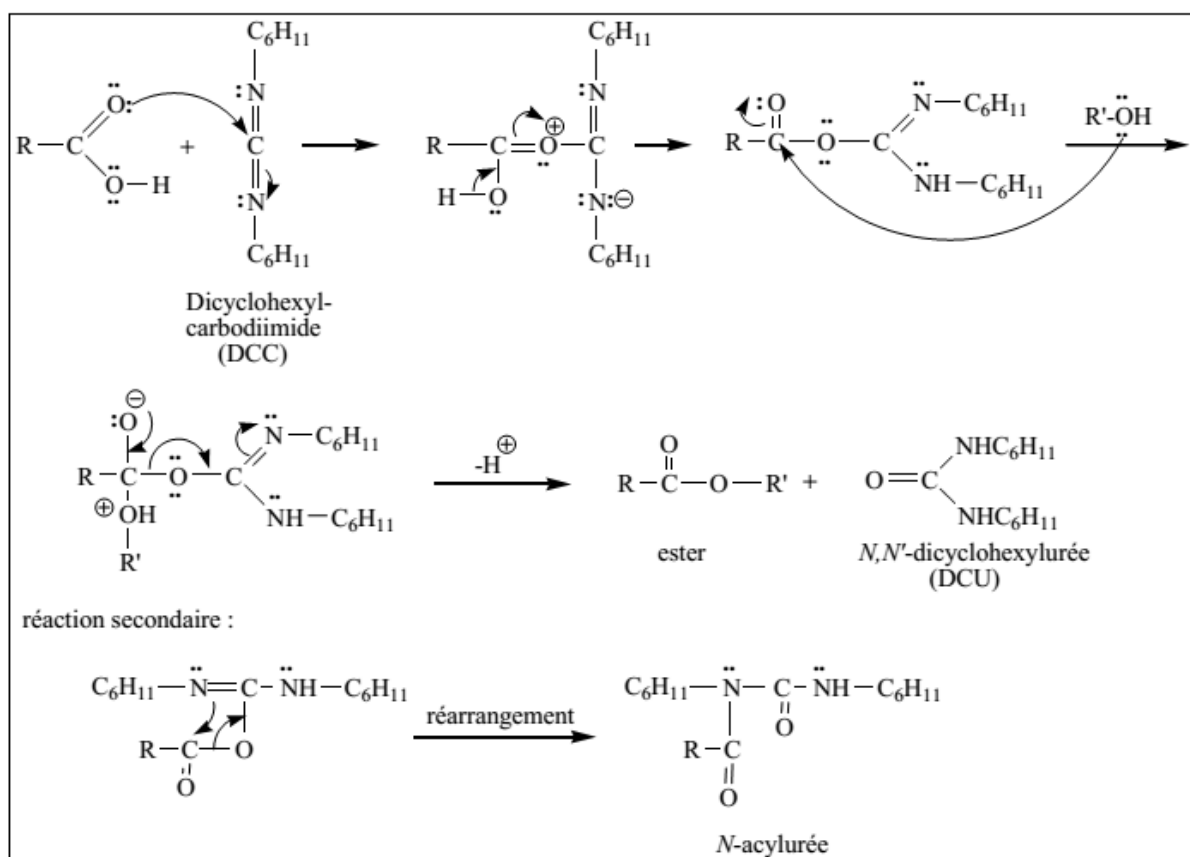


Figure I-15 : Mécanisme de la réaction entre un acide et un alcool en présence de DCC ^[43]

La réaction secondaire (Figure I-15) qui convertit les fonctions acide en fonctions *N*-acylurée non réactives doit être éliminée pour permettre la polycondensation de diacides et de dialcools. Dans le cas contraire, seuls des polyesters de faible M_n sont obtenus. Ainsi, la polyesterification entre l'acide adipique HOOC-(CH₂)₄-COOH et le triéthylèneglycol dans le dioxane à 60°C en présence de DCC a conduit à des polycondensats de faible masse ($M_n = 700 \text{ g.mol}^{-1}$). La réaction secondaire de conversion des fonctions acide carboxylique en fonctions *N*-acylurée non réactives peut être évitée par l'utilisation de la 4-(*N,N*-diméthylamino)pyridine (DMAP)^[42] et d'un acide (exemple : l'acide *p*-toluènesulfonique)^[42].

I.3.2. Activation par le chlorure de picryle :

L'utilisation du chlorure de picryle en tant qu'agent activant de la réaction d'estérification entre un acide et un alcool a été testée la première fois par Takimo et *al.* ^[46]. La réaction se déroule dans un milieu réactionnel basique, dans des conditions très douces, c'est-à-dire à température ambiante et à pression atmosphérique. Le bilan réactionnel de la réaction est présenté Figure I-16

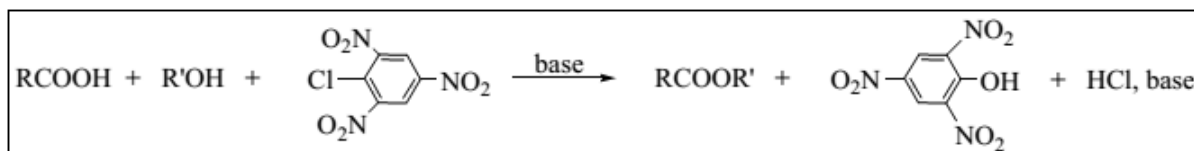


Figure I-16 : Estérification directe entre un acide et un alcool en utilisant le chlorure de picryle en présence d'une base ^[56]

En 1982, Tanaka et *al.* ^[03, 47, 58] Ont utilisé cette méthode avec succès pour synthétiser des polyesters ainsi que des polyamides. Pour expliquer l'activation « *in situ* » du chlorure de picryle, deux mécanismes ont été proposés :

- soit l'acide de départ a été transformé sous forme de chlorure d'acide par réaction de RCOOH avec un complexe chlorure de picryle-base,
- soit RCOOH a été transformé sous forme d'ester de picryle.

I.3.3. Activation par le chlorure de thionyle

Le chlorure de thionyle est, en général, utilisé pour transformer un acide en dérivé plus actif, le chlorure d'acide ^[25,36]. Depuis les années quatre-vingt, le chlorure de thionyle a été utilisé comme un agent de condensation pour la polyestérification ^[49, 50] et la polyamidification directes ^[51]. Ainsi, des polyesters aromatiques ont été synthétisés par Higashi et *al.* ^[49]. Les comonomères diacide et dialcool sont mis à réagir en présence d'un excès de chlorure de thionyle dans la pyridine. Des études sur modèle ont mis en évidence que le chlorure de thionyle ne réagit pas avec les fonctions acide du monomère mais avec la pyridine pour former le chlorure de 1-chlorosulfinyle de pyridinium **(I)** ou **(II)** qui est ensuite converti en **(III)** par une nouvelle addition de pyridine. **(III)** (ou **(I)** ou **(II)**) réagit avec le monomère diacide pour former un anhydrique sulfinique **(IV)** suffisamment réactif pour générer un ester par action d'un alcool (Figure I-17).

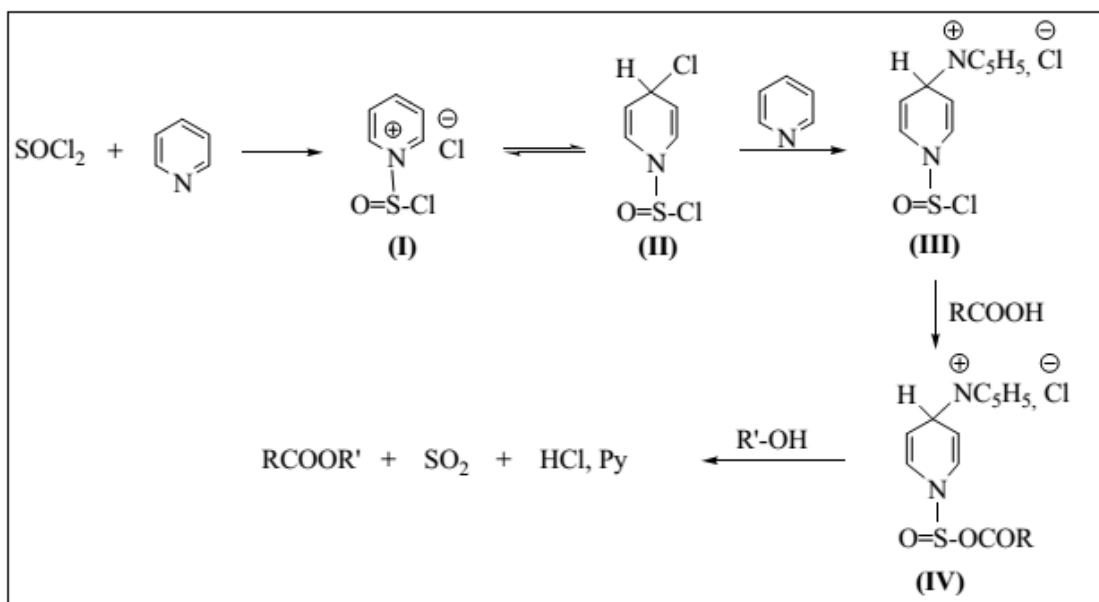


Figure I-17 : Mécanisme d'estérification directe entre une fonction acide et une fonction alcool en utilisant SOCl_2 dans la pyridine ^[49]

Plusieurs polyesters aromatiques à partir de l'acide isophtalique et/ou de l'acide téréphtalique et de bisphénols ont été obtenus avec un bon rendement et une masse molaire moyenne en poids (M_w) élevée de l'ordre de $100\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Par contre, aucun polymère n'a été obtenu dans le cas de dialcools aliphatiques ^[49] (par exemple, le cyclohexane-1,4-diol). D'autre part, Higashi et *al.* ^[49] ont aussi étudié l'influence de la nature des dérivés pyridiniques sur le rendement de la réaction. Ils ont montré que la pyridine et la β -picoline (3-méthylpyridine) ont donné un bon rendement ($\approx 90\%$) tandis que dans le cas de l' α -picoline et de la γ -picoline, le rendement de la réaction était nul, en raison, soit de la moindre réactivité de l'intermédiaire (IV), soit de son non formation due à des effets électroniques ^[49].

I.3.4. Activation par les chlorures d'arylsulfonyle

La polycondensation par les chlorures d'arylsulfonyle a été étudiée par Higashi et *al.* ^[52-54] et concerne la synthèse de polyesters aromatiques à partir de diacides aromatiques et de diphénoles. Le bilan réactionnel est présenté dans la Figure I-18(a).

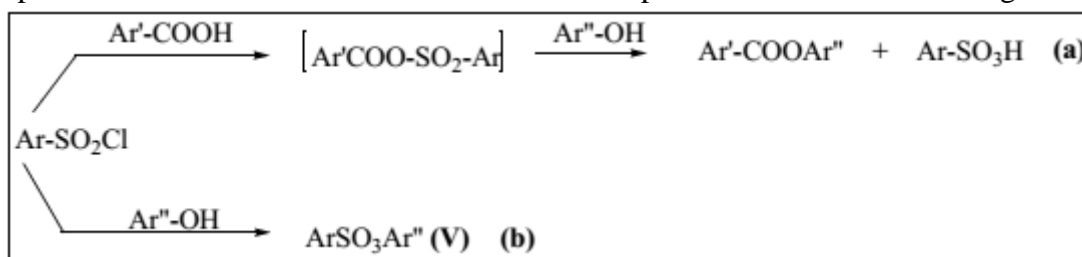


Figure I-18 : Bilan réactionnel de l'estérification entre un acide aromatique et un phénol en présence de chlorure d'arylsulfonyle, agent activant ^[52-54]

I.3.5. Activation par les dérivés du phosphore

L'utilisation de dérivés phosphorés en tant qu'agent activant en polycondensation dans des années 70 et a tout d'abord concerné la synthèse de polyamides dans des conditions douces ^[56]. Ainsi, un polyamide aromatique de haut poids moléculaire a été obtenu quantitativement à température ambiante en présence de triphénylphosphine (TPP) et de composés polyhalogénés dans la pyridine (rapport molaire de TPP/composé polyhalogéné/monomère : 1,2/1,5/1,0) ^[55]. Cette réaction a ensuite été appliquée à la synthèse de polyesters ^[57-58]. Il est à noter que peu de publications concernent la synthèse de polyesters par activation par des dérivés du phosphore dans des conditions douces à partir de diacides dicarboxyliques et de diols : la nucléophilie des groupements hydroxy est insuffisante pour former la liaison ester par phosphorylation contrairement aux groupements amine.

L'activation du système acide/alcool par la TPP en présence de pyridine et d'hexachloroéthane à température ambiante a permis d'obtenir un polyester selon le mécanisme rapporté Figure I-19^[57]. En effet, Ogata *et al.* ^[58] ont synthétisé un polyester à partir de bisphénol A et d'acide 2,5-pyridine dicarboxylique selon cette méthode. Le polyester obtenu a une viscosité inhérente de l'ordre de 0,19 g.dL⁻¹ (solution de polymère de concentration 10 g.L⁻¹ dans le *m*-crésol à 30°C).

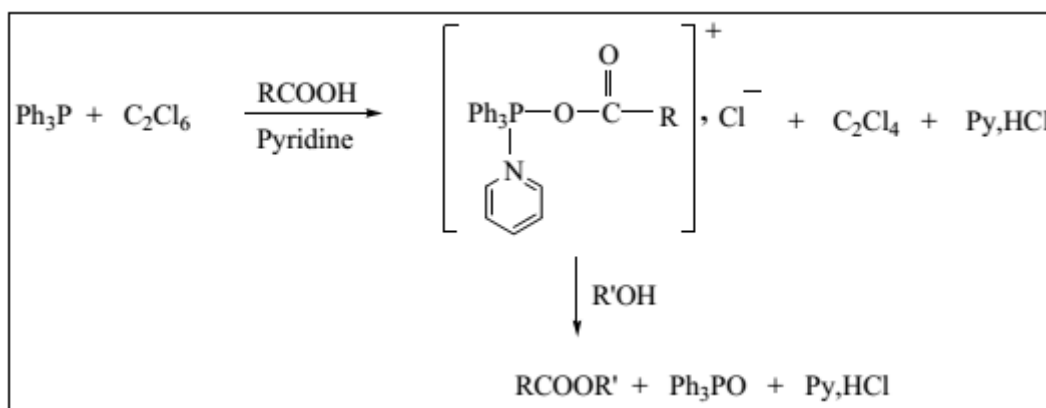


Figure I-19 : Mécanisme de la polyestérification activée par TPP, en présence de C₂Cl₆ (rapport molaire TPP/composé polyhalogéné/monomère : 1,2/1,5/1,0) et de pyridine à température ambiante ^[57]

Ces conditions opératoires ont également été utilisées pour synthétiser un polyester à partir de TPA et de fluoroalkylhydroquinones, mais les auteurs rapportent l'obtention, outre d'une fraction insoluble, d'un mélange d'oligomères de $M_n = 600 \text{ g.mol}^{-1}$ sans plus de précisions sur la nature linéaire ou cyclique de ces polyesters de faible masse molaire (Figure I-20) ^[59].

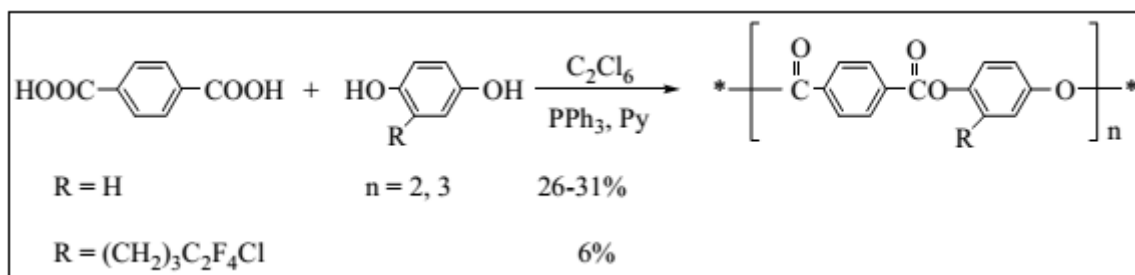


Figure I-20 : Polyestérification entre TPA et des fluoroalkylhydroquinones activée par la TPP en présence de C_2Cl_6 (rapport molaire TPP/composé polyhalogéné/monomère : 1,2/1,5/1,0) et de pyridine à température ambiante

Par contre, la polymérisation de l'acide 2,5-dibutoxytéréphtalique et d'un diol à squelette 3,3'-bipyridine (Figure I-21) ^[46], présentant des propriétés chromophore conjugué en vue d'obtenir un polymère émettant dans le bleu, a conduit à un polyester de $M_n = 9\ 400\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, d'indice de polymolécularité $I_p = 2$ possédant un $\text{DP}_n = 12$. Cette M_n , considérée faible par les auteurs, serait due à la faible solubilité du polymère obtenu dans le THF. Les conditions opératoires sont légèrement différentes, c'est-à-dire que la réaction est réalisée en présence de TPP, d'azodicarboxylate de diéthyle (DEAD) (rapport molaire TPP/DEAD/monomère : 2,2/2,2/1) dans le THF à température ambiante. Cette réaction est apparentée à une réaction de Mitsunobu^[111] qui n'avait, jusqu'à présent, été appliquée en polycondensation qu'à la synthèse de polyimides^[85-86].

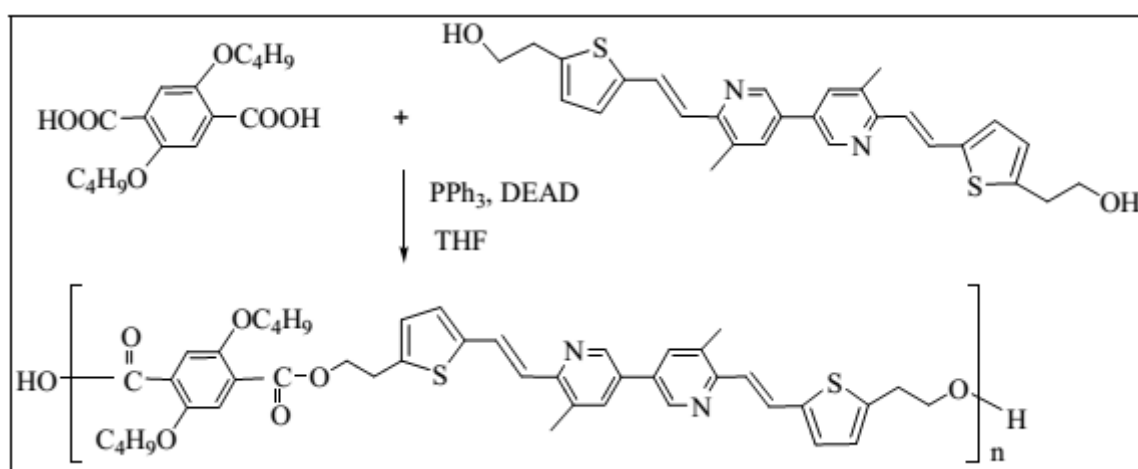


Figure I-21 : Polyestérification entre un diacide aromatique et un dialcool conjugué activée par la TPP en présence de DEAD dans le THF selon une réaction de type Mitsunobu^[60]

D'autres dérivés du phosphore ont été utilisés tel l'oxychlorure de phosphore mais il nécessite l'utilisation conjointe de sels métalliques comme le chlorure de potassium ou le chlorure de lithium pour éviter des réactions secondaires ^[63]. L'ajout d'un sel permet une complexation sélective avec les réactifs conduisant à une mono substitution sélective de l'oxychlorure de phosphore (Figure I-22).

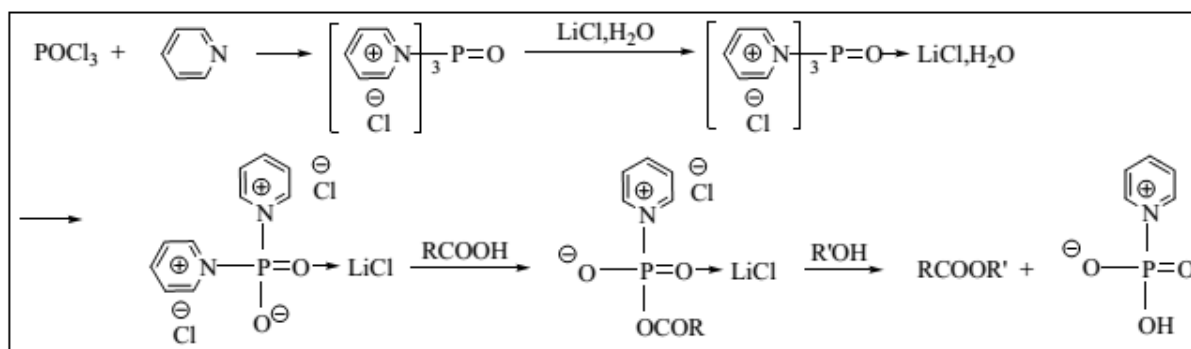


Figure I-22 : Mécanisme de polyestérification en présence de l'oxychlorure de phosphore et de LiCl, H₂O^[63]

Ainsi, un polyester à partir d'un mélange équimolaire des diacides acide isophthalique et acide téréphtalique et de 2,2-bis(4-hydroxyphényl)propane en présence de l'oxychlorure de phosphore et LiCl, H₂O a été obtenu après 3h à 120°C dans la pyridine et présente une Mw de 71 000 g.mol⁻¹.

Toujours dans le but de trouver un bon système d'activation, une combinaison d'un chlorure d'arylsulfonyle, le chlorure de tosylo (TsCl), et d'un dérivé du phosphore, l'oxyde de triphénylphosphine, dans la pyridine a été utilisée dans la polycondensation entre IPA/TPA (50/50) et des bisphénols^[64]. Le mécanisme d'activation du système proposé est le suivant (Figure I-23) :

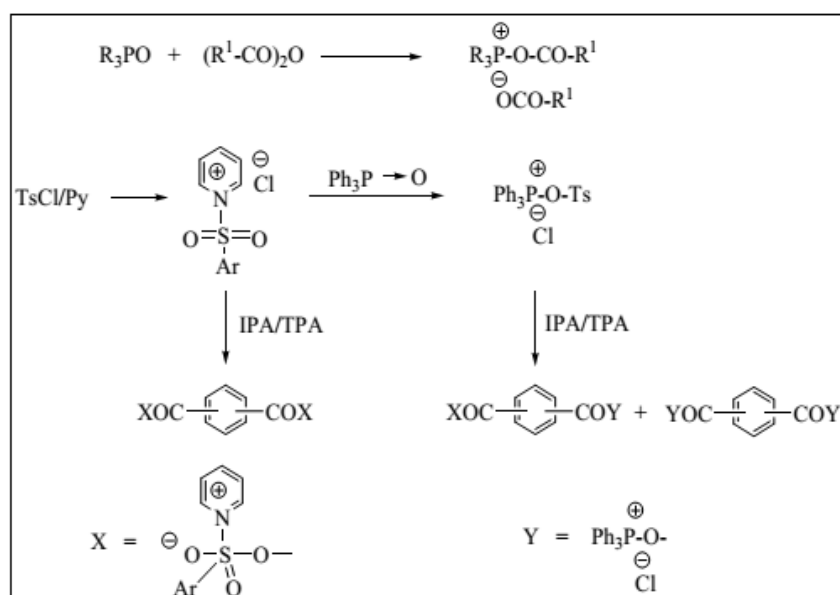


Figure I-23 : Mécanisme d'activation d'une polyestérification à partir du système TsCl/ oxyde de triphénylphosphine /pyridine^[64]

Les polycondensats obtenus par ce système d'activation atteignent une M_n de l'ordre de 75000 g.mol⁻¹ pour des températures supérieures à 100°C. L'oxyde de triphénylphosphine semble plus efficace que d'autres dérivés du phosphore comme le triphénylphosphate, l'hexaméthylphosphoramidate, en raison des substituants électro attracteurs sur l'atome de phosphore qui diminueraient la densité électronique sur le phosphore et, donc, augmenteraient

son électrophilie favorable à la réaction. D'autre part, des polyesters ont aussi été synthétisés par la polycondensation directe en présence de diphénylchlorophosphate et de LiCl dans la pyridine. Le bilan réactionnel est présenté Figure I-24 :

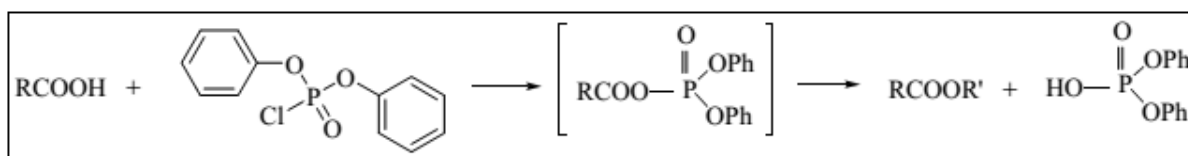


Figure I-24 : Bilan réactionnel de l'estérification en présence de diphénylchlorophosphate et de LiCl dans la pyridine ^[65]

I.4. Polyestérification directe entre un diacide et un dialcool en présence d'un catalyseur

La synthèse directe de polyesters à partir de diacides dicarboxyliques et de dialcools dans des conditions douces est un sujet en plein essor. La première voie explorée a concerné l'activation « *in situ* » du diacide dicarboxylique. La deuxième voie, plus récente, s'oriente vers le développement de procédés de synthèse simples qui prennent en compte une nouvelle préoccupation : l'environnement. Pour cette raison, la polycondensation directe à partir de quantités équimolaires de diacides et de dialcools en présence d'une faible quantité de catalyseur a reçu une attention particulière depuis quelques années. Nous présentons par la suite les différents catalyseurs qui ont été utilisés pour la synthèse directe des polyesters.

D'autre part, le cahier des charges d'une méthode de polycondensation « idéale » est le suivant :

- 1) faible température de réaction
- 2) absence de solvant organique
- 3) rendement quantitatif
- 4) non-toxicité du catalyseur après utilisation
- 5) recyclage du catalyseur et ré-utilisation possible

Ici, également, quelques exemples seront donnés.

I.4.1. Utilisation d'alkoxydes métalliques

Les alkoxydes métalliques jouent un rôle important pour la transestérification mais également pour l'estérification et la polyestérification directes^[90]. En 1947, Rehberg et *al.* ^[91] ont utilisé avec succès l'isopropylate d'aluminium pour la transestérification d'alcools oléfiniques et d'acrylate de méthyle. Les alkoxydes de métal de transition sont également efficaces pour ce type de réaction, et plus particulièrement les alkoxydes de titane ^[66-68]. Les polyestérifications utilisant ce type de catalyseur sont, en général, réalisées à haute température et sous pression réduite. Ainsi, des polyesters obtenus à partir d'un mélange

d'acides IPA/TPA et de butylène-1,4-glycol ont été obtenus en présence du catalyseur $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ (Figure I-25)^[69]. La masse molaire moyenne M_n du polyester est $23\,400\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

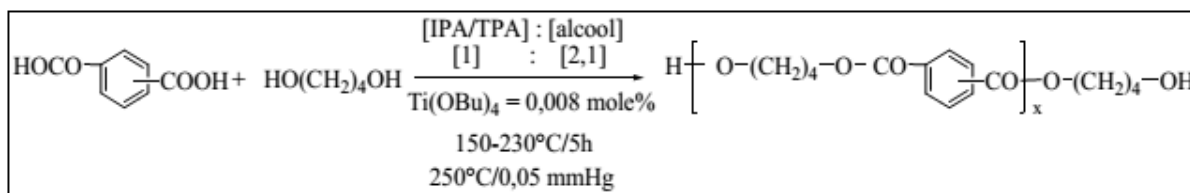


Figure I-25 : Polyestérification entre un mélange d'IPA/TPA et le butylène-1,4-glycol en présence de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ^[68]

Récemment, des polyesters aliphatiques avec une $M_n = 59\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ont été préparés par polycondensation directe de l'acide succinique et de diols en présence d'un catalyseur $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ou $\text{Ge}(\text{OBu})_4$ mais à plus de 200°C et sous une pression de $0,5\text{ mmHg}$ ^[69]. Les travaux se sont donc orientés vers l'utilisation de nouveaux catalyseurs utilisables dans des conditions plus douces.

I.4.2. Utilisation des sels de hafnium (IV) et de zirconium (IV)

Ishihara et al.^[70-71] ont étudié l'activité de différents catalyseurs vis-à-vis de l'estérification directe d'un acide et d'un alcool. Cette étude sur modèle a mis en évidence que les deux catalyseurs les plus efficaces sont le sel de hafnium $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ et, dans une moindre mesure, le sel de zirconium $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$, qui ont, par ailleurs, la propriété de présenter une faible toxicité^[53]. Ces catalyseurs sont moins sensibles à l'hydrolyse que les alkoxydes métalliques (IV) et de coût moindre. Pour démontrer l'efficacité des sels de hafnium en tant que catalyseurs d'estérification,

Dans la plupart des cas, la polycondensation est quantitative. Seule la polycondensation entre un diacide aromatique et un dialcool aromatique n'a pu être menée à bien en raison de l'insolubilité du diacide dans l'*o*-xylène et de la plus faible nucléophilie du diol aromatique.

I.4.3. Utilisation des dérivés de distannoxane

Les catalyseurs distannoxane (Figure I-26) se sont non seulement révélés efficaces pour la transestérification mais aussi pour l'estérification directe d'un acide et d'un diol^[71-72]. En effet, en présence de 10 % de catalyseur, un ester est obtenu avec un bon rendement à partir d'un acide aliphatique et d'un alcool primaire^[72].

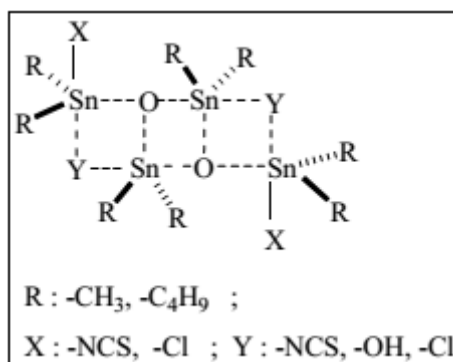


Figure I-26 : Structure de dérivés de distannoxane^[71]

Le mécanisme de la réaction (Figure I-27) suggère que le catalyseur distannoxane réagit tout d'abord avec l'acide plutôt qu'avec l'alcool. L'alkoxydistannoxane (II) serait obtenu par un échange de ligand de (III). L'équilibre thermodynamique favorise (III). Cependant, la formation de l'ester à partir de (III) et de l'alcool n'est pas possible parce que la réactivité du groupe carbonyle de (III) vis-à-vis de l'attaque nucléophile de l'alcool est diminuée en présence de l'étain. D'autre part, la capacité de l'alcool à se coordiner avec l'étain est plus faible que celle du groupe carbonyle. De plus, la nucléophilie du groupe alkoxy de (II) est suffisamment augmentée par la liaison électropositive avec l'étain pour lui permettre l'attaque du groupe carbonyle. La réaction est donc favorisée vers (II). L'avantage des estérifications catalysées par les distannoxanes est que la réaction est irréversible. L'élimination de l'eau formée au cours de la réaction est inutile.

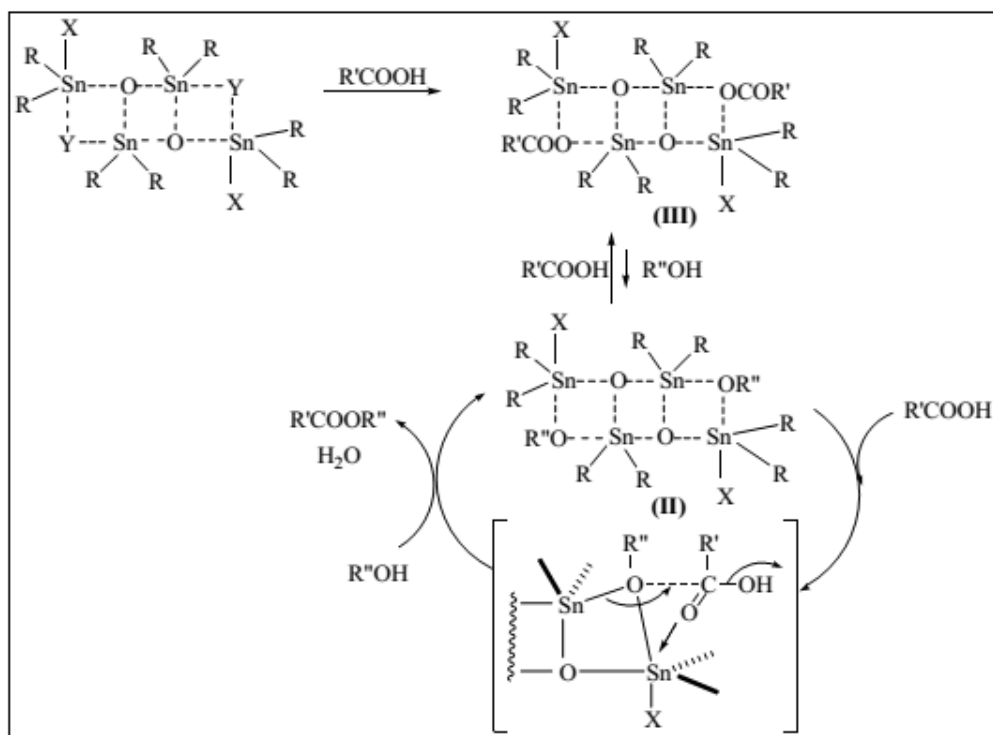


Figure I-27 : Mécanisme d'activation de la réaction entre un acide et un alcool par le distannoxane^[72]

Ce mode opératoire d'estérification à reflux sous pression atmosphérique a été appliqué à la synthèse de polyesters aliphatiques (Figure I-28) [73]. La polycondensation de l'acide succinique et du butane-1,4-diol en présence du catalyseur 1-chloro-3-hydroxy-1,1,3,3- tétrabutyldistannoxane (CHTD) a conduit à des polyesters de Mw comprise entre 92 500 et 176 000 g.mol⁻¹ et de viscosité inhérente supérieure par rapport aux polyesters obtenus à partir de catalyseurs bien connus pour être efficaces en polyestérification tels que Ti(O-*i*Pr)₄, Al(O-*i*Pr)₃, Sn et SnCl₂ [99-100]. Il a également été démontré que même l'utilisation d'une quantité très faible de catalyseur CHDT (10⁻⁴ % en mole) suffit pour obtenir un polycondensat prouvant ainsi l'efficacité de ce catalyseur.

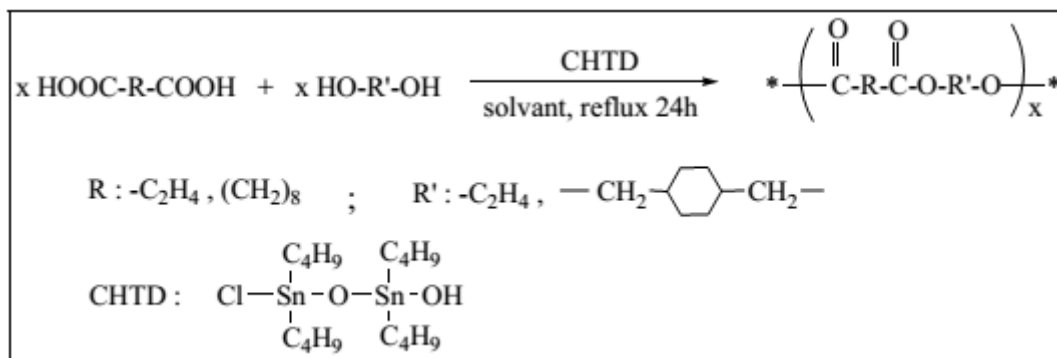


Figure I-28 : Synthèse directe de polyesters aliphatiques en utilisant un catalyseur distannoxane [73]

I.4.4. Utilisation de triflate de lanthanide

Récemment, Takasu et al. [20] ont synthétisé des polyesters aliphatiques à partir de dérivés d'acides succiniques et de diols HO-(CH₂)_n-OH avec n = 2, 3 et 4 par polycondensation directe en utilisant ce catalyseur sous pression réduite (3 mmHg) à des températures comprises entre 35 et 180°C (Figure I-29).

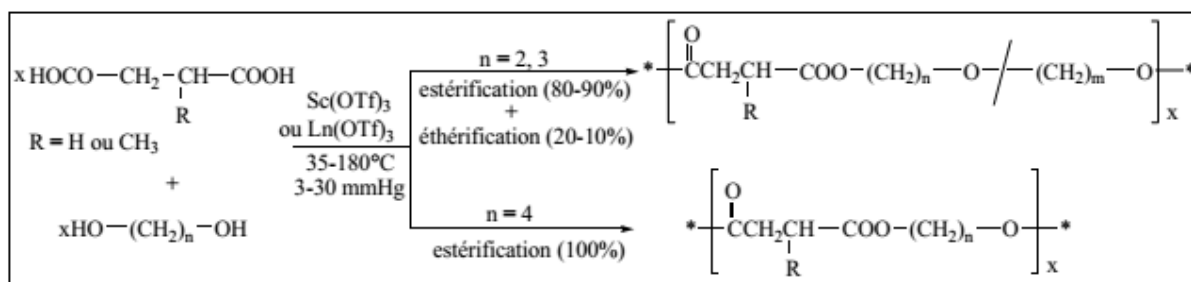


Figure I-29 : Polycondensation directe partir d'un diacide et d'un dialcool catalysée par Sc(OTf)₃ ou Ln(OTf)₃ [20]

L'analyse RMN 1H des polyesters a mis en évidence l'existence d'une réaction secondaire de polyéthérification à hauteur de 10 à 20 % dans le cas des diols de n = 2 et 3 qui rompt la stœchiométrie de la réaction et entraîne la formation d'oligo(ester-éther)s de masse limitée à 6 500 g.mol⁻¹. La masse molaire des polyesters obtenus à partir de butane-1,4-diol (n = 4) dépend de la température de la réaction. À 180°C, pendant 10h, en présence de 0,1 % en

mole de $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, la polycondensation conduit à un polymère de M_n de $30\,700\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec $I_p = 1,4$. Cette étude a également montré que d'autres triflates de lanthanides (par exemple $\text{Y}(\text{OTf})_3$, $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, $\text{Sm}(\text{OTf})_3$...) ont la même efficacité vis-à-vis de la polycondensation. Plus récemment, ces auteurs ont utilisé le $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ et le trifluorométhanesulfonimide de scandium $\text{Sc}(\text{NTf}_2)_3$ avec succès pour la polycondensation directe à température ambiante qui permet d'éviter la réaction concurrente de polyétherification et d'élargir la gamme des monomères diols et diacides d'activité biologique notamment. À 35°C , en présence de catalyseur ($\text{Sc}(\text{OTf})_3$ ou $\text{Sc}(\text{NTf}_2)_3$) et sous pression réduite (0,3-30 mmHg), les polycondensats synthétisés à partir de l'acide méthylsuccinique et de diols $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ avec $n = 3$ et 4 possèdent une M_n de l'ordre de $12\,200\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. D'autre part, l'activité catalytique de $\text{Sc}(\text{NTf}_2)_3$ est supérieure à celle de $\text{Sc}(\text{OTf})_3$. En effet, la quantité nécessaire de $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ pour la réaction est 1 % en mole alors qu'elle n'est que de 0,3 % en mole dans le cas de $\text{Sc}(\text{NTf}_2)_3$. L'avantage essentiel de ces catalyseurs est leur régénération possible. Le mélange réactionnel est dissous dans le chloroforme et puis extrait par l'eau. Cette procédure permet d'obtenir environ 95 % du $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ et 92 % du $\text{Sc}(\text{NTf}_2)_3$.

I-5 Applications des polyesters :

L'amélioration de la qualité de la vie quotidienne constitue depuis toujours une des préoccupations majeures de l'homme. C'est dans ce cadre que s'inscrit la recherche perpétuelle de nouveaux matériaux plus performants et mieux adaptés aux exigences de l'époque. Cette recherche a ainsi permis la découverte des matières plastiques durant le premier quart du 20^{ème} siècle. A l'heure actuelle, les matières plastiques sont requises pour de très nombreuses applications à un point tel que nous ne pourrions imaginer la vie de tous les jours sans celles-ci ! Ces matières polymères sont utilisées dans des domaines de la vie quotidienne aussi divers que les secteurs de l'automobile, l'emballage, le bâtiment ou encore la cosmétique mais aussi dans des secteurs plus pointus : biomédical, pharmaceutique, optoélectronique ou aéronautique.

Bien que relativement récente, l'industrie des matières plastiques continue donc à représenter un domaine en pleine expansion (figure 1) avec une croissance moyenne annuelle, calculée sur ces 25 dernières années, de l'ordre de 7 %

I-5-1 Propriétés physiques

Les polyesters aliphatiques trouvent une multitude d'applications dont chacune requiert des propriétés différentes du matériau. Les propriétés physiques et les propriétés de dégradation des polyesters aliphatiques dépendent de plusieurs paramètres comme la composition et la structure de l'unité monomère, la masse molaire, la cristallinité mais également la présence de groupements fonctionnels sur la chaîne polymère. Nous avons rassemblé dans le Tableau 2 quelques caractéristiques principales des polyesters les plus couramment utilisés.

	Composition (%)		T _g (°C)	T _f (°C)	M _n (g/mol)
	EA	LA			
PEA	100	0	-46	49	1278
PLEA1	45	55	40	159	9644
PLEA-2	25	75	45	190	15780
PLA	0	100	62	300	32928

Tableau 1: poids moléculaire, la température de fusion (T_f) et température de transition vitreuse (T_g) des polyesters

Les propriétés du polylactide dépendent de la stéréochimie du motif unitaire. Alors que le poly(L-LA) et le poly(D-LA) sont des matériaux durs et semi-cristallins, le poly(D,L-LA) est un matériau amorphe, ce qui explique les différences observées en ce qui concerne les propriétés de dégradation des matériaux correspondants. La poly(ε-CL) est un matériau résistant et flexible dont la température de transition vitreuse (T_g) bien inférieure à la

température ambiante, ce qui lui confère des propriétés d'élastomère et une perméabilité aux espèces de faible masse molaire à la température du corps. Ce polymère est donc un candidat idéal pour des applications de vectorisation et de libération contrôlée de médicaments.

La poly(*p*-dioxanone) est un matériau solide et flexible. Des sutures préparées à partir de ce matériau seul présentent une bonne ténacité et une bonne flexibilité. Ainsi, chaque matériau présente des propriétés physiques intéressantes mais souvent limitées pour des applications spécifiques. C'est pourquoi il est souvent utile d'associer ces polymères entre eux (copolymères ou mélanges) ou bien avec des polymères d'autres familles, afin de moduler à convenance les propriétés du matériau. Par cette méthode, il est possible de contrôler les paramètres tels que la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion (T_m), la cristallinité ou la vitesse de dégradation/biodégradation [45,46]. Par exemple, Albertsson et coll. ont récemment préparé des copolymères à blocs à base de TMC, L-LA et DXO dans le but d'obtenir des matériaux aux propriétés d'élasticité adéquates pour une utilisation dans le domaine de l'ingénierie tissulaire [47].

Par ailleurs, chaque macromolécule formée contient généralement un bout de chaîne provenant de la réaction de terminaison la nature des groupements fonctionnels terminaux peut être ajustée et adaptée en fonction des applications visées.

Des groupements fonctionnels peuvent également être introduit le long de la chaîne polymère, ce qui permet à nouveau de contrôler les propriétés physiques du matériau et offre un large éventail de possibilités pour de nouvelles fonctionnalisations et la synthèse d'architectures plus élaborées de type peigne ou brosse. Une méthode simple pour accéder à ce type de polymères fonctionnalisés est l'utilisation de monomères eux-mêmes fonctionnalisés.

I-5-1 Applications en usage thérapeutique

1) Parmi les applications les plus courantes des polyesters aliphatiques dégradables et biorésorbables, on trouve les sutures chirurgicales, les dispositifs de fixation orthopédiques et certains dispositifs pour les soins dentaires.

Les dispositifs de fixation orthopédiques sont essentiellement des vis, broches et plaques, utilisées en chirurgie réparatrice des os, articulations, muscles et tendons.

Enfin, les polyesters aliphatiques dégradables ont trouvé plusieurs applications dans le domaine des soins dentaires, notamment pour le traitement des lésions parodontales (Tableau I-5). Des films de polymères sont utilisés comme membranes résorbables dont le rôle est de stimuler la régénération des tissus et/ou de l'os.

Resolut®	Poly(TMC(33%)- co-GL(67%))	W.L. Gore	8-10 semaines
Atrisorb®	Poly(D,L-LA)	Atrix Lab.	9-12 mois

Tableau 2 : Exemples de membranes résorbables disponibles commercialement pour le traitement des parodontites ^[50]



Figure I-30 : Application du gel Atrisorb sur une lésion ^[51]

2) Le domaine de la libération contrôlée est également un domaine très important d'application des polyesters dégradables [52]. Les avantages des systèmes de libération contrôlée résident dans l'amélioration de l'efficacité biologique et pharmaceutique des principes actifs, le prolongement de leur activité biologique et la diminution de leur fréquence d'administration.

Depuis une vingtaine d'années, le poly (L-LA) et ses copolymères avec le D lactide, le glycolide et l' ϵ -caprolactone sont utilisés pour la vectorisation et la libération contrôlée de principes actifs. Les systèmes disponibles commercialement se présentent essentiellement sous forme de microparticules ou d'implants.

3) les applications des polyesters aliphatiques biodégradables et les systèmes déjà commerciaux, il ne faut pas oublier de citer les applications dans le domaine de l'agriculture, pour lequel les applications les plus avancées concernent les films de paillage, et les applications dans la vie quotidienne comme substituts à certains « plastiques » de commodité. Dans ce domaine, l'offre la plus aboutie concerne l'emballage. On peut citer l'exemple d'Ecoflex®, une résine polyester dégradabile transparente qui possède des propriétés de barrière à l'oxygène et à l'eau, mise au point par BASF et dont l'application la plus courante est le laminage sur des supports dégradables, permettant ainsi un contact de l'emballage avec des denrées liquides ou grasses. D'autres matériaux à base de polyesters sont également utilisés comme emballages dégradables et composables destinés notamment au conditionnement de produits agroalimentaires.

I-5-3 Biodégradabilité des polymères.

I-5-3-1 Les paramètres de la dégradabilité

La biodégradabilité d'un matériau consiste en sa minéralisation totale par le métabolisme des micro-organismes, non seulement du polymère de base, mais aussi des additifs inclus. Plusieurs paramètres peuvent être suivis, dans de conditions expérimentales définies [53].

I-5-3-2 La perte de masse

L'évolution de la masse moléculaire moyenne M_n et M_v est mesurée par chromatographie GPC en fonction du temps. A défaut on peut suivre l'évolution de la masse viscosimétrique M_v

I-5-3-3 L'évolution des propriétés thermiques et mécaniques :

L'évolution des propriétés thermiques (T_g , T_f , ...) et mécaniques telles que la résistance à la traction, l'allongement à la rupture, etc.... sont des mesures indirectes de la biodégradabilité par rapport aux propriétés d'origine du matériau.

I-5-3-4 La consommation en oxygène

C'est une méthode directe de mesure de l'activité biologique en présence du matériau. Elle nécessite néanmoins de bien connaître les mécanismes biochimique impliqués afin de différencier les consommations en oxygène liées à la biodégradation du matériau de celles liées à d'autres processus (oxydation chimique, etc.....)

I-5-3-5 L'émission de CO₂ :

Cette autre méthode directe de mesure de l'activité biologique est sans doute la plus utilisée à l'heure actuelle. Produit lors de la minéralisation du matériau, le CO₂ est en effet assez facilement détectable par spectroscopie infrarouge ou par chromatographie. Il est toute fois important de souligner que la totalité du carbone provenant du polymère n'est pas transformée en CO₂.

I-5-4 Applications du polyester dans le textile (fibre) :

Définissons tout d'abord le terme de fibre textile : une fibre textile est une matière fibreuse, d'origine naturelle ou chimique, pouvant être filée ou consolidée et qui constitue la base des étoffes et structures textiles. Les fibres chimiques ont été créées sur le modèle des fibres naturelles pour pallier un éventuel manque d'approvisionnement, à un coût stable.

Nous allons nous concentrer sur : le polyester, fibre synthétique d'origine chimique et le coton, fibre naturelle d'origine végétale.

Chapitre I : les différentes voies de synthèses des polyesters

Le polyester représente 70% des fibres chimiques employées dans la confection de vêtements tandis que le coton, depuis le XIX^{ème} siècle est la fibre textile la plus utilisée dans le monde. Il constitue, grâce aux progrès de l'industrialisation et de l'agronomie, la première fibre textile du monde avec 35,3 millions de tonnes par an, ce qui représente environ 46% de la consommation mondiale. De 2010 à 2012, la production mondiale de coton s'élève 27,3 millions de tonnes.

I-5-4-1 L'histoire de la fibre

Le coton, plante semi-tropicale est utilisé depuis des milliers d'années. On cultive aujourd'hui le coton dans plusieurs pays : Chine, Mali, Sénégal, Grèce, Turquie, Etats-Unis d'Amérique

Mais il est particulièrement entré dans l'histoire le jour où Gandhi a instauré le boycott des produits textiles anglais, et où le Khâdi, la toile de coton filée et tissée à la main, a retrouvé ses lettres de noblesse.

En France, la fibre polyester est apparue en 1954 sous la marque Tergal, créée par la firme Rhodiacéta. Le polyester est un polymère textile, sa chaîne carbonée est donc linéaire ou très faiblement ramifiée. C'est une condition nécessaire pour que ce polymère soit filable.

I-5-4-2 Fabrication de la fibre

Le principe de fabrication, pour les usages textiles, consiste à obtenir un produit filable, comme un gel, composé de très longues molécules, elles-mêmes constituées par l'enchaînement bout à bout de nombreuses molécules élémentaires (monomères). Ce produit filable va passer à travers des filières, pour sortir sous forme de fils, puis être tissé ou tricoté par exemple.

Le polyester est parfois produit sous forme de fibre creuse, plus souple, apportant du gonflant au produit. Il permet ainsi une meilleure circulation de l'air entre les fibres. L'air contenu dans les fibres permet à celles-ci de se comporter comme un amortisseur, et donne une sensation de légèreté. Il existe plusieurs polyesters, qui se différencient par leur squelette carboné mais qui contiennent tous la fonction $-OC-O-$.

I-5-4-3 Teintures

Pour sa teinture, le polyester nécessite l'emploi à basse température provoque le gonflement des fibres de polyester lors de la teinture et permet ainsi la pénétration des colorants. Pour améliorer la teinture, on réduit la cristallinité du polymère pour faciliter la pénétration du colorant, mais on peut aussi faire apparaître dans la structure des sites chromophiles qui vont attirer certaines classes de colorants.

I-5-4-4 les avantages et les inconvénients des fibres

Dans le prêt-à-porter, le coton est la fibre la plus répandue. Qu'il soit pur ou mélangé, il présente les mêmes qualités. En effet, le coton présente une quantité d'avantages : il s'agit d'une fibre hypoallergénique, il ne provoque donc que peu de réactions, raison pour laquelle on l'utilise beaucoup pour les habits pour bébés et enfants. Il est également respirant, absorbant et souple ce qui le rend confortable. Enfin, il n'est pas propice à la macération, il se prête donc bien à la confection de sous-vêtements.

La teinture a tendance à se délayer au cours du temps. Sa propriété absorbante est intéressante pour le linge de bain, mais en matière d'habillement, il retiendra la transpiration ; le polyester n'absorbe pas l'humidité et a un toucher assez rêche, contrairement au coton qui a un toucher doux. De plus, le polyester présente une haute résistance à la traction, une résistance à l'abrasion élevée, une résistance aux microorganismes et insectes excellente. Son élasticité et sa résistance à la lumière sont très bonnes, et il n'est pas attaqué par les mites et les moisissures. L'entretien du polyester est facile alors que celui du coton délicat, c'est une fibre fragile qui rétrécit au lavage, donc qui nécessite un lavage soigneux. Le polyester a également un faible pouvoir adiathermique.

Conclusion

Cette étude bibliographique concernant les différentes voies de synthèse de polyesters à partir de monomères diacide et dialcool dans des conditions douces rapportées dans la littérature a permis de répertorier les différentes stratégies qui peuvent être mises en œuvre, à savoir :

- polycondensation entre le dialcool et une forme activée du diacide en diester ou dichlorure,
- polycondensation directe entre le dialcool et le diacide en présence d'un agent activant,
- polycondensation directe entre le dialcool et le diacide en présence d'un catalyseur.

Les résultats obtenus dépendent plus particulièrement de la nature aliphatique ou aromatique des comonomères. Ainsi, la nature aromatique d'au moins un des deux comonomères permet d'atteindre des polyesters de M_n élevée. Néanmoins, il ne semble pas qu'il y ait de règle générale permettant de prévoir, à partir de la structure des comonomères, leur comportement en polycondensation, Dans un premier temps, lors de la synthèse, de dérivés polyhalogénés très toxiques pour l'environnement. La réaction activée par le chlorure de picryle. Enfin, la polycondensation directe en présence d'un catalyseur a également été effectuée.

Chapitre I : les différentes voies de synthèses des polyesters

- [01] Yu S. C. ; Hou S. ; Chan W. K. *Macromolecules*, **33**, 3259 (2000)
- [02] Ignatova M. ; Manolova N. ; Rashkov I. ; Sepulchre M. ; Spassky N. *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 2695 (1995)
- [03] Tanaka H. ; Wu G. C. ; Iwanaga Y. ; Sanui K. ; Ogata N. *Polym. J.*, **14**, 331 (1982)
- [04] Chandrsekhar S. ; Sultana S. S. ; Narsihmulu C. ; Yadav J. S. ; Gree R. ; Guillemin J. C. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 8335 (2002)
- [05] Carothers W. H. ; Dorough G. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 711 (1930)
- [06] Odian G. “*Principles of Polymerization*”, McGraw-Hill Book Company, 40 (1970)
- [08] Fontanille M. ; Gnanou Y. “*Chimie et Physico-Chimie des Polymères*”, Dunod, Paris, 198 (2002)
- [09] Okada M. *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 87 (2002)
- [10] Brode G. L. ; Koleske J. V. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A6**, 1109 (1972)
- [11] Johns D. B. ; Lenz R. W. ; Luecke A. “*Ring opening Polymerisation*”, Ivin K. J. ; Saegusa T., Elsevier Applied Science, London, 461 (1984)
- [12] Albertsson A.-C. ; Varma I. K. *Biomacromolecules*, **4**, 1466 (2003)
- [13] Kimura K. ; Kohama S.-I. ; Yamashita Y. *Macromolecules*, **28**, 255 (1995)
- [14] Kimura K. ; Endo S. ; Kato, Y. ; Inaba T. ; Yamashita, Y. *Macromolecules*, **36**, 5043 (2003)
- [15] Montembault V. ; Soutif J.-C. ; Brosse J.-C. ; Hindré F. ; Le Jeune J. J. *React. Funct. Polym.*, **32**, 43 (1997)
- [16] Matzner M. ; Kurkjy R. P. ; Cotter R. J. *Chem. Rev.*, **64**, 645 (1964)
- [17] Ferruti P. ; Penco M. ; D'Addato P. ; Ranucci E. ; Deghenghi R. *Biomaterials*, **16**, 14238 (1995)
- [18] Allmendinger M. ; Eberhardt R. ; Luinstra G. ; Rieger B. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5646 (2002)
- [19] Maréchal E. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **4**, 713 (1987)
- [20] Takasu A. ; Oishi Y. ; Iio Y. ; Inai Y. ; Hirabayashi T. *Macromolecules*, **36**, 1772 (2003)
- [21] Kobayashi S. ; Uyama H. ; Kimura S. *Chem. Rev.*, **101**, 3793 (2001)
- [22] Uyama H ; Inada K. ; Kobayashi S. *Polymer J.*, **32**, 440 (2000)
- [23] Kobayashi S. ; Uyama H ; Suda S. ; Namekawa S. *Chem.Lett.*, 105 (1997)
- [24] Uyama H ; Yagushi S. ; Kobayashi S. *Polym. J.*, **31**, 380 (1999)
- [25] Kricheldorf H.. ; Rabenstein M. ; Maskos M. ; Schmidt M. *Macromolecules*, **34**, 713 (2001)

Chapitre I : les différentes voies de synthèses des polyesters

- [26] Tan B. ; Woods H. M. ; Licence P. ; Howdle S. M. ; Cooper A. I. *Macromolecules*, **38**, 1691 (2005)
- [27] Person D. V. ; Fitch J. W. ; Cassidy P. E. ; Kono K. ; Reddy V. S. ; *React. Funct. Polym.*, **30**, 141 (1996)
- [28] Jo S. ; Shin H. ; Shung A. K. ; Fisher J. P. ; Mikos A. G. *Macromolecules*, **34**, 2839 (2001)
- [29] Zalipsky S. *Adv. Drug Delivery Rev.*, **16**, 157 (1995)
- [30] Dieckmann F. ; Pospiech D. ; Uhlmann P. ; Böhme F. *Polymer*, **38**, 5887 (1997)
- [31] Tamami B. ; Yeganeh H. ; Kohmareh G. A. *Eur. Polym. J.*, **40**, 1651 (2004)
- [32] Farah A. A. ; Calli G. ; Chiellini E. ; Gallot B. *Polym. J.*, **26**, 728 (1994)
- [33] Bucio E. ; Fitch J. W. ; Venumbaka S. R. ; Cassidy P. E. *Polymer*, **46**, 3971 (2005)
- [34] Tagle L. H. ; Diaz F. R. ; Campbell W. *Eur. Polym. J.*, **29**, 1069 (1993)
- [35] Liou G. S. ; Kakimoto M. A. ; Imaï I. *Polym. J.*, **26**, 722 (1994)
- [36] Wang C. ; Nakamura S. *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* **33**, 2157 (1995)
- [37] Kricheldorf H. R. ; Masri M. A. ; Lomadze N. ; Schwarz G. *Macromolecules*, **38**, 9085 (2005)
- [38] Zhang Y. ; Feng Z. ; Feng Q. ; Cui F. *Eur. Polym. J.*, **40**, 1297 (2004)
- [39] Danprasert K. ; Kumar R. ; H-Cheng M. ; Gupta P. ; Shakil N. A. ; Prasad A. K. ; Parmar V. S. ; Kumar J. ; Samuelson L. A. ; Watterson A. C. *Eur. Polym. J.*, **39**, 1983 (2003)
- [40] Nondek L. ; Malek J. *Makromol.Chem.*, **178**, 2211 (1977)
- [41] Habib O. M. O. ; Malek J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **41**, 2724 (1976)
- [42] Moore J. S. ; Stupp S. *Macromolecules*, **23**, 65 (1990)
- [43] Hendrickson J. B. ; Cram D. J. ; Hammond G. S. *Organic Chemistry*, Int. Student Ed. 3rd Ed., McGraw-Hill (1970)
- [44] Mikolajczyk M. ; Kielbasinski P. *Tetrahedron*, **37**, 233 (1981)
- [45] Solomons G. T. W. “*Organic Chemistry*”, John Wiley & Sons, 6th Ed. (1996)
- [46] Takimono S. ; Inanaga J. ; Katsuki T. ; Yamaguchi M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1470 (1981)
- [47] Tanaka H. ; Iwanaga Y. ; Wu G. C. ; Sanui K. ; Ogata N. *Polym. J.*, **14**, 643 (1982)
- [48] Tanaka H. ; Wu G. C. ; Iwanaga Y. ; Sanui K. ; Ogata N. *Polym. J.*, **14**, 635 (1982)
- [49] Higashi F. ; Mashimo T. ; Takahashi I. *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, **24**, 97 (1986)
- [50] Elias H. G. ; Warner R. J. *Macromol. Chem.*, **182**, 681 (1981)
- [51] Higashi F. ; Nishi T. *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.* **4**, 701 (1986)

Chapitre I : les différentes voies de synthèses des polyesters

- [52] Higashi F. ; Akiyama N. ; Takahashi I. *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, **22**, 1653 (1984)
- [53] Higashi F. ; Ozawa M. ; Chang T. C. *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1361 (1985)
- [54] Higashi F. ; Ong C. H. ; Kim J. H. *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem. Ed.*, **37**, 2371 (1999)
- [55] Wu G. C. ; Tanaka H. , Sanui K. ; Ogata N. *J. Polym. Sci. : Polym. Lett. Ed.*, **19**, 343 (1981)
- [56] Higashi F. ; Taguchi, Kokubo N. ; Ohta H. *J. Polym. Sci. : Polym. Lett. Ed.*, **19**, 2745 (1981)
- [57] Yasuda S. ; Wu G. C. ; Tanaka H. ; Sanui K. ; Ogata N. *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2609 (1983)
- [58] Ogata O. ; Sanui K. ; Tanaka H. ; Yasuda S. *Polym. J.*, **13**, 989 (1981)
- [59] Zhang L. ; Huang W. Y. *J. Fluorine Chem.*, **102**, 55 (2000)
- [60] Leclerc N. ; Pasareanu, Attias A. *J. Macromolecules*, **38**, 1531 (2005)
- [61] Kim T. D. ; Lee K. S. ; Lee G. U. ; Kim O. K. *Polymer*, **41**, 5237 (2000)
- [62] Lee K. S. ; Moon K. J. ; Woo H. Y. ; Shim H. K. *Adv. Mater.*, **9**, 978 (1997)
- [63] Higashi F. ; Fujiwara Y. C. ; Yamada Y. *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, **24**, 589 (1986)
- [64] Higashi F. ; Ikeda E. *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 1306 (2000)
- [65] Higashi F. ; Hoshio A. ; Kiyoshige J. *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, **21**, 3241 (1983)
- [66] Otera J. *Chem. Rev.*, **93**, 1449 (1993)
- [67] Rehberg C. E. ; Fisher C. H. *J. Org. Chem.*, **12**, 226 (1947)
- [68] Yamauchi K. ; Kanomata A. ; Inoue T. ; Long T. E. *Macromolecules*, **37**, 3519 (2004)
- [69] Mochizuki M. ; Mukai K. ; Yamada K. ; Ichise N. ; Murase S. ; Iwaya Y. *Macromolecules*, **30**, 7403 (1997)
- [70] Ishihara K. ; Ohara S. ; Yamamoto H. *Science*, **290**, 1140 (2000)
- [71] Otera J. *Acc. Chem. Res.*, **37**, 288 (2004)
- [72] Otera J. ; Dan-Oh N. ; Nozaki H. *J. Org. Chem.*, **56**, 5307 (1991)
- [73] Ishii M. ; Okazaki M. ; Shibasaki Y. ; Ueda M. *Biomacromolecules*, **2**, 1267 (2001)
- [74] Fradet A. ; Marechal E. *Adv. Polym. Sci.*, **43**, 51 (1982)
- [75] Ajioka M. ; Enomoto K. ; Suzuki K. ; Yamaguchi A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 2125 (1995)