

SÉPARATION D'UN COPOLYMIÈRE GREFFÉ DE L'HOMOPOLYMIÈRE CORRESPONDANT PAR FORMATION DE GELS RÉVERSIBLES PERFECTIONNEMENTS ET APPLICATIONS AUX RÉSINES ABS

J. L. LOCATELLI et G. RIESS

Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse 3, rue A. Werner 68093 Mulhouse Cedex, France

(Reçu le 7 septembre 1973)

Résumé—Dans un mélange comportant du copolymère greffé A-B en présence des homopolymères A et B, on peut séparer par exemple l'homopolymère B, correspondant aux greffons, par la méthode des gels réversibles. Cette rétification réversible est obtenue en fixant de façon sélective des groupes COONa sur le polymère A. Des perfectionnements de cette méthode de séparation sont proposés dans le cas des résines ABS obtenues par greffage d'un copolymère styrène-acrylonitrile (SAN) sur le polybutadiène. On décrit ainsi un mode de carboxylation du polybutadiène par l'acide thioglycolique, qui permet un traitement postérieur à la réaction de greffage. On réalise la séparation à deux taux de carboxylation différents pour le polybutadiène. On montre la très grande efficacité de la méthode et on confirme qu'au cours de cette séparation n'intervient pas de fractionnement en composition du copolymère greffé.

Un des problèmes les plus importants dans l'étude des copolymères séquencés et greffés est la séparation des homopolymères, présents en quantités variables suivant les méthodes de synthèse. On est donc généralement en présence d'un système comportant du copolymère A-B à côté des homopolymères A et B qu'il s'agit de séparer.

Les méthodes de séparation existant dans ce domaine, telles que l'extraction sélective ou la précipitation fractionnée, sont souvent insuffisantes par suite du manque de différences nettes entre les propriétés des polymères à séparer et aussi en raison de l'enchevêtrement possible des différentes espèces [1-3].

En vue de faciliter une telle séparation, il faut exalter la différence de solubilité des polymères en présence, par exemple en provoquant volontairement l'insolubilisation par rétification d'une partie de ces polymères. Dans ces conditions la fraction soluble peut être séparée plus facilement.

Le principe d'une telle méthode a été suggéré par Fuchs et Schmieder [4] pour la séparation de deux homopolymères: le polyacétate de vinyle hydrolysé en présence de PVC. La rétification est effectuée dans ce cas en faisant réagir les groupements hydroxy avec l'hexaméthylène diisocyanate. Comme le PVC ne réagit pas avec le diisocyanate il n'est en principe pas incorporé au gel, et la séparation devrait pouvoir s'effectuer. Expérimentalement on trouve cependant que le gel contient encore 14 pour cent de PVC enchevêtré par le gel très gonflé et qu'il est pratiquement impossible de le séparer par extraction.

En vue d'éliminer ces conséquences de l'enchevêtrement dans le gel, nous avons été amenés à utiliser un mode de *rétification réversible*, c'est-à-dire qui permette de passer, autant de fois qu'il le faudra d'une forme rétifiée à une forme soluble et vice versa [5].

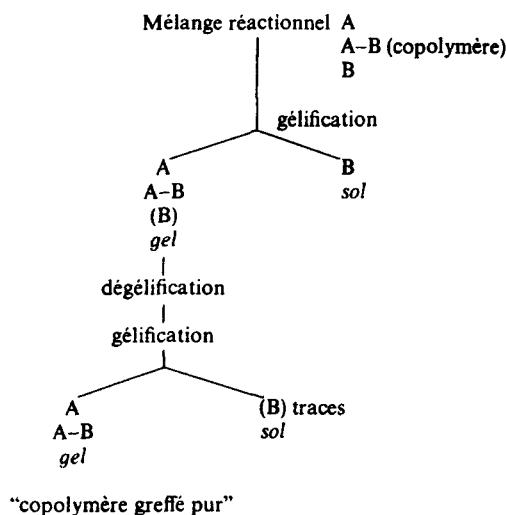
Notons également qu'un procédé de séparation similaire, mais moins élaboré a été proposé par Magat et al. [6]. Cette méthode, basée sur la formation de liaisons salines et ne présentant pas les caractères de réversibilité, a été appliquée en vue de la séparation de copolymères greffés à base de nylon 66 et d'acide polyacrylique.

I. PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Dans le système homopolymères A et B, en présence de copolymère A-B, on peut rétifier par exemple de façon réversible le polymère A et la séquence A du copolymère. Dans ces conditions l'homopolymère B restera soluble et il pourra être séparé du gel constitué par toutes les espèces rétifiables. Si A-B est un copolymère greffé on pourra ainsi extraire l'homopolymère B correspondant aux greffons.

Après la première séparation en deux phases, on procédera à la redissolution du gel renfermant encore de l'homopolymère B, afin de libérer ce dernier. On reformera ensuite le gel pour pouvoir séparer à nouveau les deux phases. On poursuivra ainsi jusqu'à obtention du copolymère A-B exempt d'homopolymère B correspondant aux greffons.

Ces opérations peuvent être schématisées comme suit:



Cette technique est donc très intéressante lorsque un des homopolymères (B) est présent en proportions importantes et si par exemple le polymère A a été complètement greffé. L'intérêt de la méthode subsiste cependant dans les autres cas étant donné que la séparation du mélange A et A-B peut se trouver facilitée lorsqu'on a éliminé déjà un des homopolymères.

La condition essentielle de cette technique de séparation est la réversibilité des gels. Celle-ci peut être obtenue par voie d'association et notamment par association dipolaire de groupes carboxylates: COONa, COOLi... fixés sur le polymère [5].

II. APPLICATION AUX RESINES ABS

Cette méthode a été mise au point notamment en vue de la séparation des homopolymères dans le cas des résines ABS [7] qui sont obtenues en polymérisant du styrène et de l'acrylonitrile en présence de polybutadiène. On obtient ainsi une certaine proportion de copolymère greffé poly(But-g-SAN) à côté du copolymère statistique acrylonitrile-styrène (SAN) non fixé sur le polybutadiène (SAN libre) et éventuellement du polybutadiène (But) n'ayant pas réagi. Le SAN libre constitue l'impureté la plus gênante car la plus largement représentée.

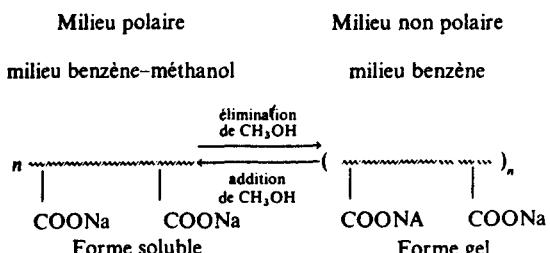
Des gels réversibles peuvent être obtenus dans ce cas en utilisant comme substrat de greffage un polybutadiène comportant des groupements carboxyliques introduits par copolymérisation avec l'acide acrylique ou méthacrylique [7].

Par salification des groupes COOH on provoque une insolubilisation quasi totale des polymères porteurs de ces groupements, c'est-à-dire du copolymère greffé et du polybutadiène non transformé; le SAN libre passe contre la phase sol.

Après séparation de ce dernier, le gel formé peut être défaits par simple addition de CH₃OH qui est un agent solvatant pour les groupes COONa. En repassant ainsi à une forme soluble il est possible de libérer les chaînes SAN libre enchevêtrées dans le gel.

Avec le mélange benzène-CH₃OH, les cycles gélification-dégélification peuvent être répétés, le méthanol pouvant être éliminé aisément par simple distillation azéotropique à température ordinaire, sous vide partiel.

Le principe de la réticulation réversible peut donc être schématisé comme suit:



Avec cette méthode des gels réversibles, des séparations sol-gel permettent d'isoler rapidement le copolymère greffé du SAN non fixé sur polybutadiène.

L'efficacité de la méthode a été montrée en utilisant un SAN radioactif comme traceur [7]. Après 3 séparations successives sol-gel, le copolymère greffé ne contient plus que des proportions de SAN non greffé nettement inférieures à 1 pour cent.

III. PERFECTIONNEMENTS DE LA METHODE DE SEPARATION

Cette technique de séparation nécessite la fixation de groupes carboxyliques sur le polybutadiène dans le cas des ABS, par exemple par copolymérisation en émulsion du butadiène et de l'acide acrylique ou méthacrylique [7]. Cette méthode présente cependant l'inconvénient de restreindre le domaine d'application de ce mode de séparation. Les caractéristiques du polybutadiène utilisable dans le greffage sont fixées en effet par la copolymérisation en émulsion du butadiène et de l'acide acrylique. Par ailleurs, du fait que la carboxylation est préalable au greffage, la méthode de séparation ne peut être qu'une méthode préparative et non analytique. En effet par cette méthode, seuls des échantillons d'ABS carboxylés avant greffage peuvent être analysés.

Pour pallier ces inconvénients, nous avons été amenés à perfectionner la méthode de séparation en recherchant un mode de carboxylation qui soit postérieur à la réaction de greffage.

En plus nous avons essayé de confirmer qu'au cours de cette séparation n'intervient pas de fractionnement en composition du copolymère greffé.

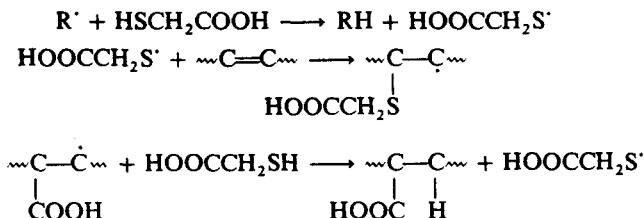
(1) Carboxylation du polybutadiène

Pour pouvoir procéder à la carboxylation du polybutadiène après greffage nous avons fait appel à une

méthode qui consiste à fixer des groupements carboxyliques sur un polybutadiène par action de l'acide thioglycolique en présence d'AIBN sous vide à 60°. Cette opération peut être effectuée en présence de benzène ou de THF comme milieu solvant en présence d'azobisisobutyronitrile (AIBN).

La carboxylation est réalisée en tube scellé sous vide ou sous atmosphère d'azote, pour éviter toute dégradation possible du polybutadiène par l'acide thioglycolique.

La principe de cette réaction peut être schématisé comme suit:



La réaction d'attaque du polybutadiène peut également se faire par arrachage d'un hydrogène en α de la double liaison.

Après réaction, le polymère carboxylé est précipité au méthanol où toute trace d'acide thioglycolique restant est éliminée par lavage. L'efficacité de l'opération peut être testée en déterminant le taux de gel obtenu après salification des groupes COOH par le méthanoate de sodium (5).

Les résultats de ces essais sont résumés dans le Tableau 1.

Nous observons que pour l'essai C et D on peut arriver à des taux de COOH de même ordre de grandeur que ceux obtenus par la copolymérisation de l'acide méthacrylique et du butadiène ($0,8 \cdot 10^{-3}$ COOH/g) [5]. Ces essais C et D conduisent à des taux de gel de 98 pour cent, contre 89 pour cent au maximum pour les copolymères à base d'acide méthacrylique. Ceci est le fait d'une répartition plus homogène des groupements COOH et par conséquent à taux de

COOH égal, le nombre de ponts créés est supérieur par cette méthode que par copolymérisation.

Cependant comme l'essai C conduit à un gel trop dense, qui est difficilement réversible, nous avons opéré de préférence dans les conditions de l'essai D, qui à plus faible taux de COOH conduit à des taux de gel satisfaisants.

Nous disposons d'une méthode qui permet: d'obtenir une distribution plus régulière des COOH sur le polybutadiène et donc d'augmenter le taux de gel pour

un faible taux de COOH; une carboxylation de tous les types de polybutadiène; une carboxylation postérieure à la réaction de greffage, donc directement applicable aux ABS dans les conditions décrites précédemment [7].

Il faut noter enfin que le taux de COOH nécessaire à une bonne gélification est variable suivant la masse moléculaire du polybutadiène: un polybutadiène de masse élevée nécessitant un taux de COOH moindre qu'un polybutadiène de masse faible. Un avantage supplémentaire de la réaction de carboxylation par l'acide thioglycolique est donc la possibilité de pouvoir ajuster très facilement la teneur en groupes COOH en fonction de la nature et de la masse moléculaire du polybutadiène.

(2) Problème du fractionnement en composition du polymère greffé

Lorsqu'on analyse un greffé ABS pur après séparation, il faut être certain que sa composition est identique à celle du greffé présent dans le mélange initial

Tableau 1. Carboxylation du polybutadiène par l'acide thioglycolique

Essais	Masse de polybutadiène cariflex BR 1202		Durée de réaction (hr)	Masse d'acide thioglycolique (g)	COOH/g de polymère	Taux de gel (%)
	en g dans 200 cm ³ de benzène	Masse d'AIBN (mg)				
A	4,08	50	4,5	1	$0,37 \cdot 10^{-3}$	84,5
B	4,20	50	4,5	1	$0,29 \cdot 10^{-3}$	74,7
C	4,20	104	6	1	$0,97 \cdot 10^{-3}$	98,0
D	4,78	100	3	1	$0,55 \cdot 10^{-3}$	98,0

Réactions effectuées à 60° sous vide. Durée 3 hr pour 10 pour cent d'AIBN dissocié.

avant séparation. A cet effet il faut s'assurer de l'absence d'un fractionnement en composition du grafted ABS au cours des étapes de la séparation.

Le travail de Llauro [5, 7] démontre au moyen de traceurs radioactifs que si au cours de la séparation une fraction du copolymère greffé échappe à la phase gel du fait d'une gélification insuffisante de cette phase, la composition de cette fraction de grafted ABS est identique à celle du copolymère greffé qui gélifie. Il est donc légitime de considérer que le produit isolé dans la phase gel a même composition que le copolymère greffé présent dans le mélange initial.

Toutefois, lorsque le copolymère à isoler est fortement greffé et si le polybutadiène est carboxylé de façon imparfaite, un léger fractionnement en composition peut intervenir au cours de la première étape de gélification.

Cet inconvénient qui peut se présenter aux très forts taux de greffage peut être évité par la méthode de carboxylation subséquente à l'acide thioglycolique. Cette

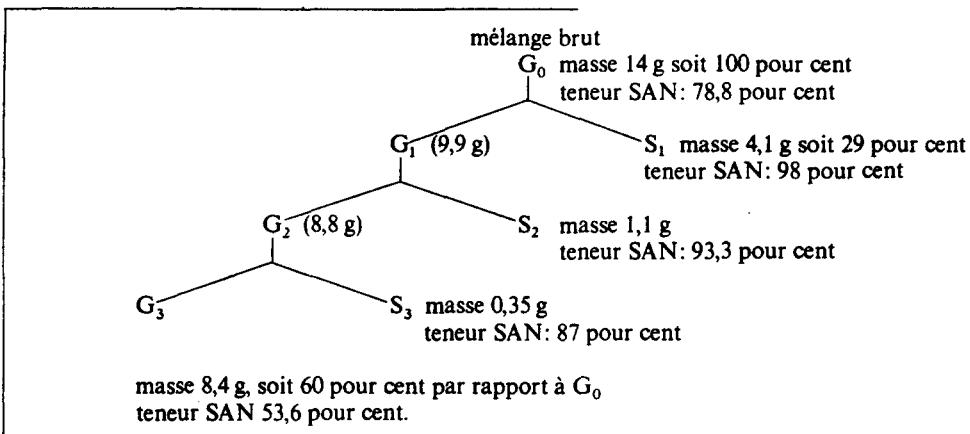
séparation, en limitant le taux de gel par fixation d'une teneur moindre en groupes carboxy.

La résine ABS est préparée en solution benzénique dans les conditions suivantes: 6 g de polybutadiène Diène 35 NFA (55 pour cent 1-4 *trans*, 35 pour cent 1-4 *cis*, 10 pour cent 1-2 vinyl, $M_w = 270\,000$), 75 g de benzène, 57 g de styrène, 18 g d'acrylonitrile, 312 mg de Bz_2O_2 ($0,86 \cdot 10^{-2}$ mole/l). Température: 70°; durée: 4 hr.

Dans ces conditions le taux de conversion est de 30,2 pour cent et la résine ABS a une teneur de 78,8 pour cent de SAN.

Deux échantillons sont prélevés, soumis à des conditions de carboxylation différentes, puis à un cycle classique de séparation de manière à isoler le copolymère greffé pur.

Essai GR 1—efficacité élevée. Conditions de carboxylation: 150 mg AIBN, 2 g d'acide thioglycolique. Température 65°; durée: 3 hr. Les résultats de la séparation se présentent comme suit:



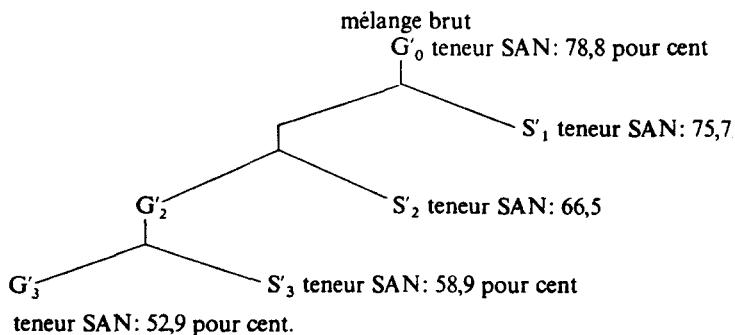
méthode permet en effet d'augmenter le taux de COOH fixé en fonction du taux de greffage.

Pour lever cette incertitude quant au fractionnement en composition du copolymère greffé, nous avons soumis deux échantillons d'une même résine ABS à des séparations d'efficacités différentes: l'une en évitant que du copolymère greffé échappe à la gélification grâce à une carboxylation très poussée du polybutadiène; l'autre en diminuant volontairement l'efficacité de la

Dans cet exemple on peut noter la très grande efficacité du fractionnement, les fractions S₁ et S₂ étant constituées pratiquement par du SAN pur.

Dans ces conditions on peut calculer que le mélange initial a un taux de greffage (masse SAN greffé/masse totale de SAN polymérisé) de 31 pour cent [6].

Essai GR 2—efficacité faible. Conditions de carboxylation: 75 mg AIBN, 1 g d'acide thioglycolique. Température 60°; durée: 3 hr. Les résultats de cette séparation se présentent dans ce cas comme suit:



D'après ces schémas de séparation on peut observer qu'en raison de la carboxylation imparfaite, une partie du copolymère greffé échappe à la gélification dans l'essai GR 2, la fraction soluble S', contient en effet 24,3 pour cent de polybutadiène. Cette gélification imparfaite, entraînant une efficacité moindre du fractionnement, ne provoque cependant pas un fractionnement en composition du copolymère greffé, les fractions G₃ et G'₃, qui sont du copolymère greffé pur, ont en effet, aux erreurs de l'expérience près, les mêmes teneurs en SAN (53,6 et 52,9 pour cent SAN).

On confirme ainsi, avec un ABS préparé à partir d'un polybutadiène relativement monodispersé en masse moléculaire, les résultats obtenus précédemment dans le cas d'un greffage effectué sur un tronc poly(butadiène-co-acide méthacrylique) beaucoup plus polydispersé en composition et en masse moléculaire.

Le fractionnement en composition du copolymère greffé semble évité par carboxylation subséquente à l'acide thioglycolique, si le taux de carboxy par chaîne varie dans le même sens que le nombre de greffons par chaîne. La réaction de greffage de même que la carboxylation sont des réactions radicalaires amorcées par transfert de chaîne et on peut donc admettre qu'aussi bien le nombre de greffons, que le nombre de groupes COOH suivent le type de distribution donné par exemple par Tung [8] ou Pavlinec [9].

CONCLUSION

Cette étude a permis de confirmer d'une part l'absence de fractionnement en composition du copolymère greffé et d'autre part la très bonne efficacité de

la méthode de séparation par gels réversibles, dans laquelle la carboxylation du polybutadiène est effectuée par l'acide thioglycolique.

Notons enfin que ce principe de séparation peut être appliqué à d'autres systèmes, à condition de pouvoir fixer sélectivement, avant ou après greffage, sur le polymère tronc ou le polymère formant les greffons, des groupes pouvant donner des associats ioniques (COONa, SO₃Na...) [10].

Remerciements—Les auteurs tiennent à remercier vivement la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine qui a attribué une bourse d'étude à l'un d'eux (J. L. L.) et qui a subventionné ces recherches.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. Danon, M. Magat et C. Wippler, *J. Polym. Sci.* **34**, 517 (1959).
2. J. Sebban-Danon, *J. Chim. phys.* **58**, 246 (1961).
3. D. Metz et R. Mesrobian, *J. Polym. Sci.* **16**, 345 (1955).
4. O. Fuchs et W. Schmieder, *Polymer Fractionation*, (Edited by M. J. R. Cantow), p. 353. Academic Press (1967).
- 5(a). M. F. Llauro-Darricades, A. Banderet et G. Riess, *Makromol. Chem.* **174**, 105, 117 (1973). (b) M. F. Llauro-Darricades. Thèse. Strasbourg (1970).
6. E. E. Magat, I. K. Miller, D. Tanner et J. Zimmerman, *J. Polym. Sci.* **C4**, 615 (1963).
7. M. F. Llauro-Darricades, A. Banderet et G. Riess, *Makromol. Chem.* (sous presse).
8. L. H. Tung et R. M. Wiley, *ACS Polym. Preprints* **13**(2), 1060 (1972).
9. J. Pavlinec, M. Lazar et Z. Manasek, *J. Polym. Sci.* **C16**, 1113 (1967).
10. E. Agouri, Communication privée.

Abstract—From a mixture containing a graft copolymer A-B in the presence of homopolymers A and B, it is possible to separate for instance the homopolymer B, corresponding to the grafts, by the reversible gel technique. The reversible crosslinking is achieved by fixing selectively COONa groups on polymer A. Improvements of this separation method are proposed in the case of ABS resins, obtained by grafting styrene-acrylonitrile (SAN) copolymers on polybutadiene. Carboxylation of the polybutadiene part can be achieved, after grafting, by treatment with thioglycolic acid. The separation is performed for two different carboxy contents of the polybutadiene. The high efficiency of the separation is shown. It is also confirmed that there is no fractionation in composition of the graft copolymer during this separation.

Sommario—Per mezzo del metodo di separazione con geli reversibili, è possibile separare, per esempio, l'omopolimero B corrispondente agli innesti da una miscela contenente un copolimero ad innesto A-B in presenza degli omopolimeri A e B. Il legamento incrociato è ottenuto fissando selettivamente dei gruppi COONa sul polimero A. Si propongono dei miglioramenti di tale metodo di separazione nel caso delle resine ABS, ottenuti mediante innesto su polibutadiene di copolimeri di stireno-acrilonitrile (SAN). Dopo l'innesto, si può ottenere la carbossilazione del polibutadiene mediante trattamento con acido tioglicolico. La separazione viene eseguita per due differenti contenuti carbossilici del polibutadiene. Si mostra l'alta efficienza della separazione. Si ha pure la conferma che, durante tale separazione, non vi è alcun frazionamento nella composizione del copolimero ad innesto.

Zusammenfassung—Bei einer Mischung von Ppropscopolymeren A-B, in Gegenwart von Homopolymeren A und B, kann zum Beispiel das Homopolymere B, das den Pfröpfplingen entspricht, mit Hilfe der reversiblen Vernetzung abgetrennt werden. Diese reversible Vernetzung kann zu Stande kommen, indem man selektiv COONa Gruppen auf das Polymere A fixiert. Vervollkommenungen dieser Trennungsmethode sind für ABS Copolymeren, die durch Copolymerisation von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart von Polybutadien entstehen, vorgeschlagen. Nach der Ppropfung kann der Polybutadienanteil selektiv durch Thioglycolsäure carboxiliert werden. Die Trennung wird bei zwei verschiedenen Carboxylgehalten des Polybutadiens vorgenommen. Man zeigt die grosse Trennleistung dieser Methode und man bestätigt dass keine Fraktionierung des Copolymeren nach seiner Zusammensetzung eintritt.