

Modification chimique de polymères en milieu CO₂ supercritique

Greffage de groupes isocyanato-isopropyle sur une chaîne de poly(éthylène-co-alcool vinylique)

G. Friedmann*, Y. Guilbert, J.M. Catala

Institut Charles Sadron, CNRS, 6 rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cédex, France

Reçu le 13 novembre 1998; accepté le 8 décembre 1998

Résumé

Le greffage de groupes isocyanato-isopropyle sur les groupes hydroxyl du poly(éthylène-co-vinylalcool), ou EVOH, est réalisé en milieu CO₂ supercritique. Selon les conditions expérimentales et le degré de modification, il est possible de conserver la structure cristalline de l'EVOH tout en diminuant son hydrophilie, de limiter la réaction à un traitement de surface et de localiser le greffage aux seuls groupes hydroxyle de la phase amorphe. © 1999 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Abstract

Grafting of isocyanato-isopropyl groups onto semicrystalline poly(ethylene-co-vinylalcohol) has been realized in supercritical CO₂. This technique allows a selective reaction with the OH groups of the amorphous phase. According to the extent of the modification, it is possible to maintain the crystallinity of the polymer and to reduce its hydrophily. Because of the low solubility of CO₂ in the initial polymer, the grafting reaction may be limited to the surface of the material. © 1999 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Les fluides dans l'état supercritique (FSC) possèdent des propriétés, intermédiaires entre celles d'un gaz et celles d'un liquide, modulables par l'intermédiaire du seul paramètre pression tout en maintenant la température réactionnelle constante. Leur intérêt, croissant dans toute réaction qui fait intervenir la notion de transport, de diffusion, ainsi que la notion de 'pro-

priété critique' telle que l'accroissement brutale de la solubilité pour une faible variation de la pression, explique leur utilisation de plus en plus intensive pour la synthèse de polymères.

Parmi les fluides supercritiques, le gaz carbonique occupe une place privilégiée: son point critique est parmi les plus bas ($T_C = 31,1^\circ\text{C}$, $P_C = 72,8 \text{ atm}$) [1], c'est un solvant non polluant facile à éliminer ou à recycler, il est lui-même soluble dans la plupart des polymères.

De nombreux travaux ont été entrepris en présence de CO₂ supercritique, comme les réactions de polym-

* Corresponding author. Fax: +33-88-41-40-99.

Tableau 1
Solubilité de CO₂ dans l'EVOH

Essai	Temps (h)	Pression (atm)	T (°C)	% CO ₂ en poids	Forme
1	24	75	100	0,15	Granulat
2	24	100	120	0,2	Granulat
3	72	100	100	0,75	Granulat
4	72	110	170	0,45	Granulat
5	24	80	190	1,05	Granulat
6	24	75	100	1,00	Film

érisation et dépolymérisation [2], les réactions radicalaires [3], les polymérisations en émulsion [4–6], la synthèse d'alliages de polymères [7–9]. Dans ce dernier cas le CO₂ agit en tant que plastifiant temporaire facilitant l'absorption de l'additif, aussi bien dans les polymères amorphes que vitreux.

Bien que les FSC, et notamment le CO₂, aient été largement utilisés en chimie [10] pour des réactions d'isomérisation [11], pour la synthèse de dérivés organométalliques [12,13], pour des réactions enzymatiques [14], pour la synthèse de céramiques à base d'oxydes métalliques [15], pour ne citer que quelques applications, les réactions chimiques sur polymères sont très peu étudiées jusqu'à ce jour. On citera principalement les travaux de Yalpani [16] sur la synthèse de polymères et biopolymères hydrosolubles comme les dérivés

glucosiques du chitosan, ou les dérivés phosphorylés de l'amylose et de l'alcool polyvinylique.

Les résultats que nous décrivons ici concernent la modification chimique du poly(éthylène-co-alcool cinylique) ou EVOH. C'est un copolymère statistique, non branché, dont la composition molaire correspond à 29% d'éthylène et 71% d'alcool. C'est un polymère insoluble dans tous les solvants organiques classiques en dehors du diméthylformamide (DMF) et du diméthylsulfoxyde (DMSO), qui sont des solvants toxiques et difficiles à éliminer.

L'EVOH est un produit partiellement cristallin couramment utilisé dans l'industrie des emballages plastiques alimentaires pour ses propriétés barrière à l'oxygène. Des travaux antérieurs [17] ont montré que la reprise d'eau, localisée dans la partie amorphe, et la perte de cristallinité sont les causes de sa perméabilité

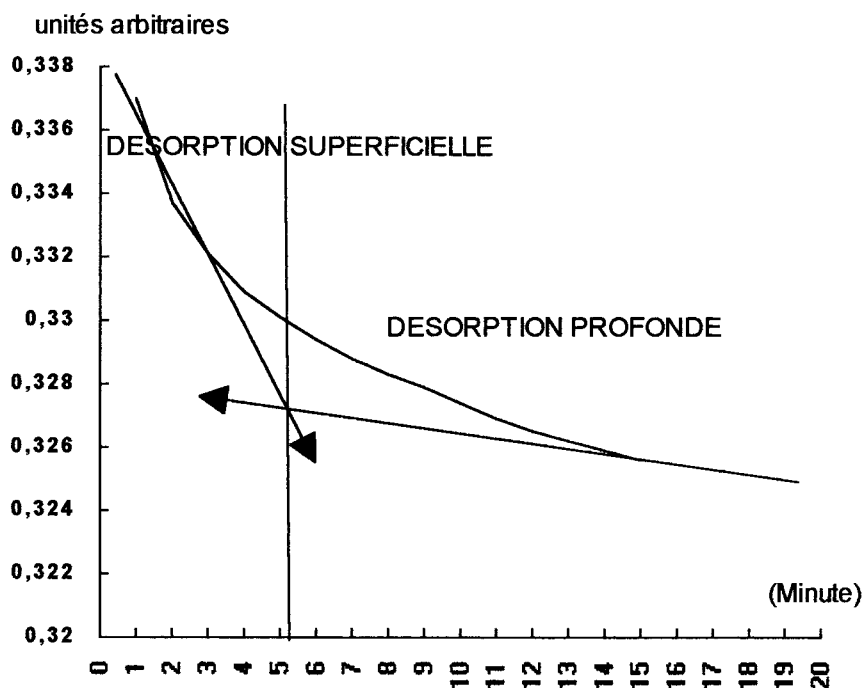


Fig. 1. Cinétique de désorption du CO₂.

à l'oxygène. Toutes les modifications chimiques pour augmenter l'hydrophobie de la partie amorphe, sans altérer le taux de cristallinité, ont été réalisées jusqu'à ce jour, soit en milieu solvant (DMF, DMSO), soit en milieu fondu [17]. Dans tous les cas il résulte une diminution sensible de la structure cristalline, voire sa disparition complète selon le taux de greffage ($\geq 5\%$), au détriment des propriétés barrières [17].

Sachant [8,9] qu'une phase amorphe est un meilleur solvant du CO_2 qu'une phase cristalline, le CO_2 super-critique constitue ainsi une méthode de choix pour réaliser le greffage de groupes hydrophobes sur les seuls groupes hydroxyle de la phase amorphe, sans altérer la phase cristalline. Cette solubilité sélective, associée aux faibles coefficients de perméabilité au gaz carbonique P_{CO_2} [18,19] des séquences polyéthylène (PE) et polyvinylalcool (PVA), respectivement égaux à $0,36 \times 10^{-10}$ et $0,012 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cm (Hg)}^{-1}$, permet alors d'envisager une modification chimique limitée, d'une part, aux groupes OH de la phase amorphe et d'autre part, localisée à la surface du film.

2. Resultats

2.1. Détermination du taux d'absorption de CO_2

La solubilité du CO_2 dans l'EVOH non greffé (Tableau 1) varie entre 0,2 et 1% en poids après traitement durant 24/72 h pour des pressions comprises entre 75 et 110 atm, et des températures de 100–190°C. Le maximum d'absorption est obtenu pour 190°C, température supérieure au point de fusion de l'EVOH ($T_f = 187^\circ\text{C}$). Cette faible absorption, conforme aux coefficients de perméabilité P_{CO_2} ci-dessus, est tout à fait favorable pour des réactions chimiques localisées à la surface du polymère: la quantité de CO_2 absorbée est sensiblement proportionnelle à la surface de contact $\text{CO}_2/\text{substrat}$, pour un traitement identique (cf. essais 1 et 6).

La Fig. 1 correspond à la cinétique de désorption, après retour à la pression ambiante, en fonction du temps. On peut remarquer que celle-ci est rapide en début de désorption (durant 5–6 min) pour se prolonger au-delà de 20–25 min selon l'épaisseur de l'échantillon. Ce phénomène correspond à une phase de désorption 'superficielle' rapide et une phase de désorption 'profonde' lente, due respectivement au relargage des molécules de CO_2 de surface et des molécules de CO_2 au sein de la matrice.

Pour les conditions expérimentales définies selon le tableau 1, le rapport des deux types de molécule est compris entre 2,5–3 en faveur des molécules 'superficielles' (71–75% en poids). Ce résultat, conforme au faible coefficient de perméabilité P_{CO_2} de l'EVOH, con-

firme la possibilité de limiter la réaction de greffage à la surface du polymère.

2.2. Réaction de greffage: formation de la liaison carbamate

L'isocyanate d'isopropyle réagit avec les fonctions alcool de l'EVOH en présence d'un catalyseur à base d'étain [20–23] tel que le dilaurate de di-n-butyl étain, selon le schéma 1.

Les fonctions alcool sont progressivement remplacées par les greffons isopropylcarbamate pour former le poly(éthylène-co-isopropylcarbamate d'éthylène). C'est un polymère qui absorbe 35–40% en poids de CO_2 après un traitement pendant 24 h à 100°C et 105 atm. L'analyse par DSC (Fig. 2) montre un composé amorphe pour une $T_G = 53,5^\circ\text{C}$ (courbe 4).

Le poly(éthylène-co-isopropylcarbamate d'éthylène) est caractérisé par son spectre ^1H RMN avec les signaux des protons carbamate N—H à 4,85 ppm, ester CH—O—CO à 3,75 ppm, méthyle du groupe isopropyle à 1,10 ppm et un massif non résolu entre 1,2 et 1,8 ppm dû au proton CH tertiaire du groupe isopropyle et aux protons ($\text{CH}_2\text{—CH}_2$) et ($\text{CH}_2\text{—CH}$) des séquences respectives éthylène et éthylène greffé.

L'analyse élémentaire—C, 57,94% (th. 58,24); H, 9,19% (th. 9,00); O, 22,43% (th. 22,78); N, 10,44% (th. 9,97)—confirme la nature du polymère.

Pour les faibles taux de greffage ($\leq 10\%$), le produit conserve la structure cristalline ainsi que l'atteste la DSC (courbes 2 et 3, Fig. 2), contrairement aux essais

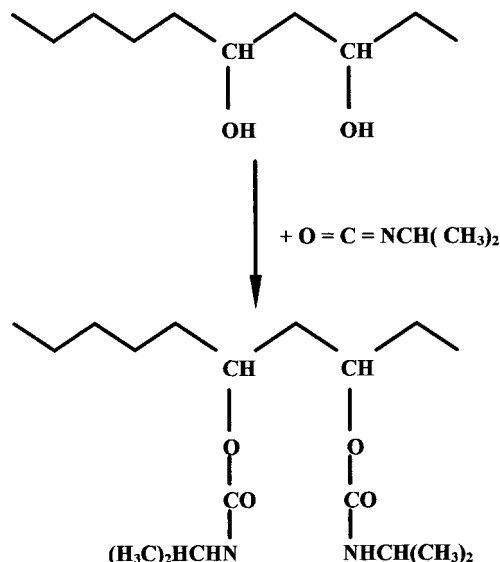


Schéma 1. Formation de la liaison carbamate.

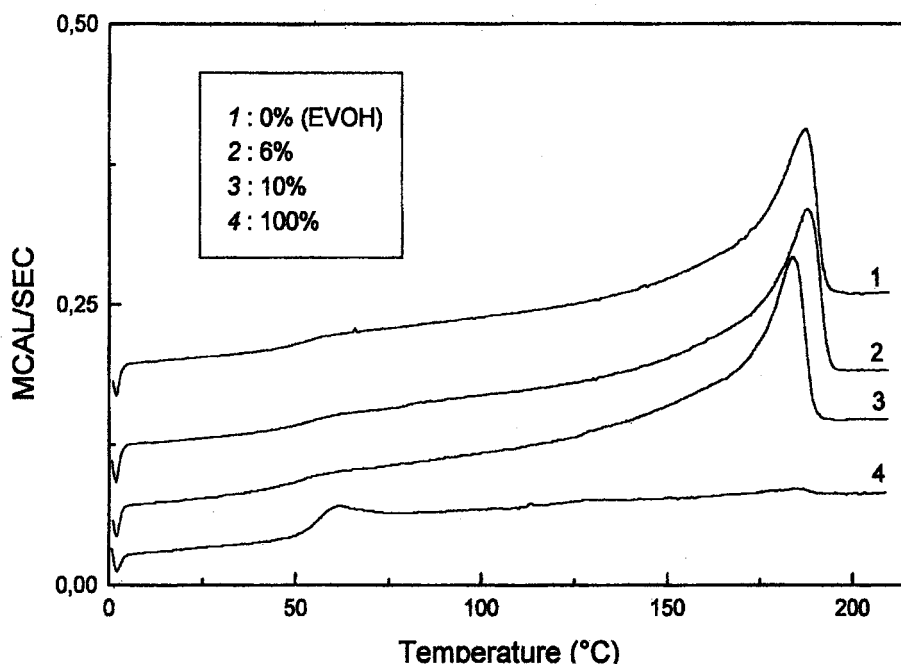


Fig. 2. Courbes de DSC en fonction du taux de greffage.

de greffage réalisés en solution [17], où toute cristallinité disparaît pour des taux $\geq 5\%$.

Compte tenu de sa nature superficielle, la réaction nécessite, selon la forme de l'échantillon (film ou granulat), quelques heures à plusieurs jours pour le remplacement de toutes les fonctions alcool. Les essais ont été réalisés soit sur des films de 100–250 μm d'épaisseur, soit sur des granulats cylindriques d'un diamètre moyen d 3 mm pour une hauteur moyenne de 2,5 mm. Dans ce dernier cas on constate très nettement que la réaction progresse de la surface vers le coeur du matériau (clichés 2 et 3). Ces clichés correspondent à des films obtenus par pressage à chaud durant 3 min à 130°C et 160 atm, donc en-dessous de la température de fusion de l'EVOH, du substrat après réaction avec l'isopropyle isocyanate.

Le cliché 1 montre que la réaction de greffage, sur un film d'EVOH de 100 μm d'épaisseur à 100°C et 110 atm durant 24 h, est quantitative. Le film obtenu par pressage dans les conditions ci-dessus est homogène. Les clichés 2 et 3 correspondent à des réactions de greffage effectuées, dans des conditions expérimentales identiques, sur des granulats pendant 24 et 72 h: les taux de greffage sont limités à 54 et 85%, respectivement.

Ces clichés confirment le caractère superficiel et hétérogène de la réaction: les parties totalement greffées, migrant vers la couronne du film, sont facilement séparées et analysées.

2.3. Reprise d'eau

L'échantillon greffé avec 10% de groupes isopropylcarbamate est placé durant 30 jours dans une enceinte maintenue à 20–21°C et une humidité relative $R_H = 100\%$. Il en résulte une reprise d'eau de 11,9% en poids contre 13,2% pour l'EVOH de référence, ce qui correspond à un accroissement de 8,4% du caractère hydrophobe du matériau.

3. Partie expérimentale

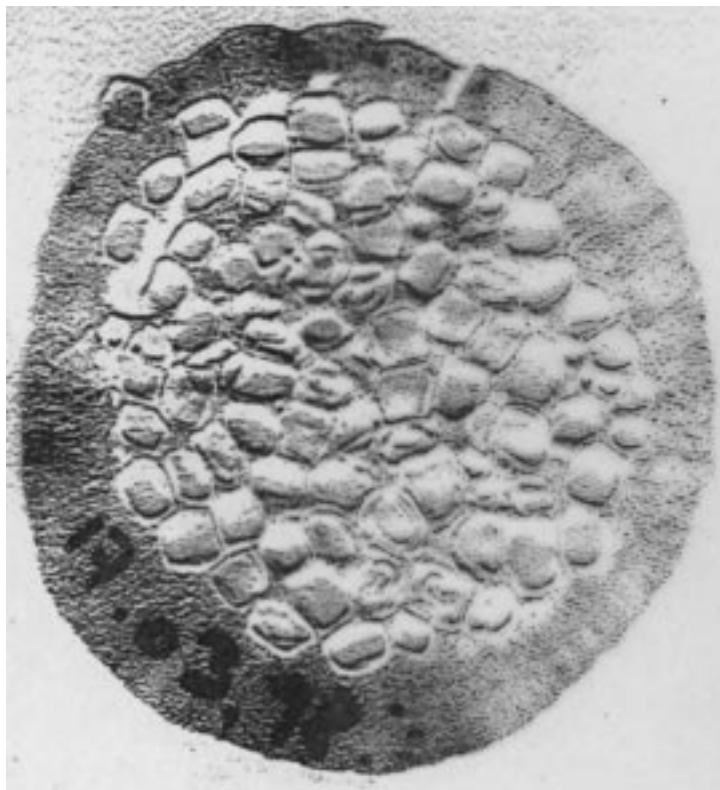
3.1. Synthèse du poly(éthylène-co-isopropylcarbamate d'éthylène)

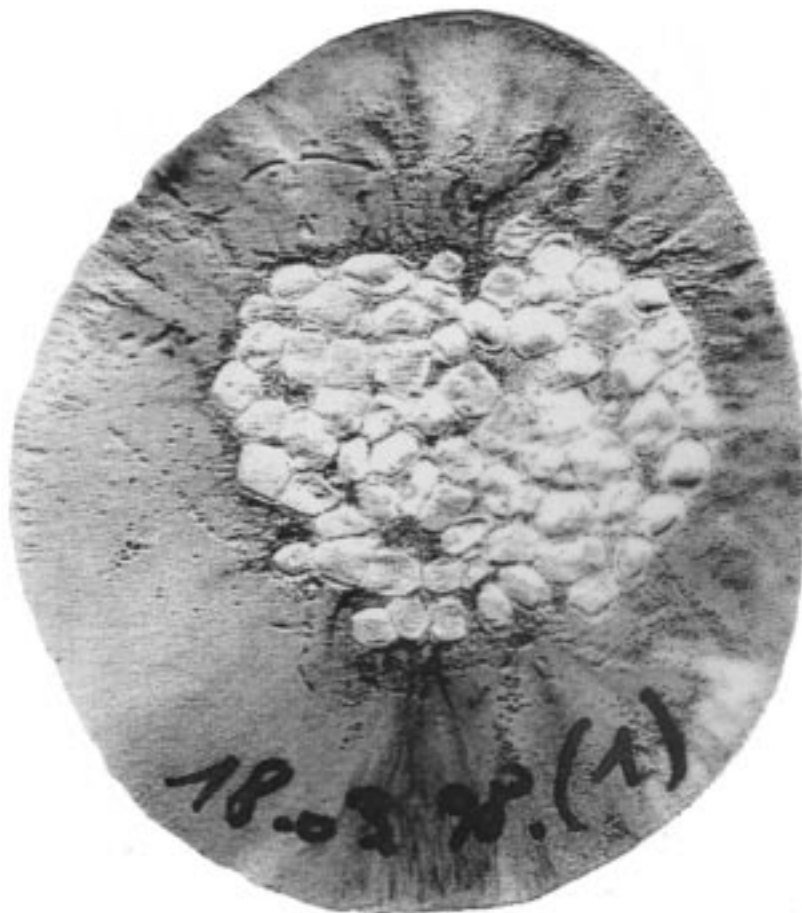
1,69 g d'EVOH sec (film de 100 μm d'épaisseur) et 2,60 g d'isocyanate d'isopropyle (excès de 100% par rapport aux groupes hydroxyle) sont mis dans un autoclave, préalablement purgé au CO_2 , en présence de 0,05 ml de dilaurate de di-n-butyl étain. Après introduction de 75 g de CO_2 , l'ensemble est chauffé à 100°C sous une pression de 102 atm, durant 24 h. Après retour à température et pression ambiantes, on récupère un produit solide entièrement soluble dans le chloroforme avec un rendement quantitatif.

L'analyse élémentaire—C, 57,9% (th. 58,23); H, 9,19% (th. 8,99); N, 10,44% (th. 9,96); O, 22,43% (th. 22,75). ^1H RMN (dans CDCl_3): N—H, 4,85 ppm;



Clichés 1–3. Greffage sur film et granulats.

Clichés 1–3 (*continued*)



Clichés 1–3 (continued)

CH—O, 3,75 ppm; CH₃, 1,10 ppm; (CH₂—CH₂), (CH₂—CH) et CHMe₂, 1,2–1,8 ppm. $T_g = 53,5^\circ\text{C}$.

3.2. DSC

Les mesures ont été effectuées sur un appareil Perkin Elmer DSC 7, avec une montée en température de 10°C par minute.

3.3. Mesure de la reprise en eau pour $R_H = 100\%$

Un film de 3 cm sur 6 cm et $150\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, préalablement séché durant 5 jours à 70°C sous un vide de 2 mmHg, est placé dans une enceinte close avec un taux d'humidité relative $R_H = 100\%$, durant 30 jours et à une température comprise entre 20 et 21°C . La teneur en eau est déterminée par pesée.

4. Conclusion

L'ensemble de ces résultats montre d'une part, que la technique du CO₂ SC permet, dans des conditions expérimentales appropriées, une modification chimique sélective des seuls groupes hydroxyle de la phase amorphe d'un copolymère semi cristallin tel que l'EVOH, tout en conservant, selon le degré de modification, un taux de cristallinité identique au produit de départ.

D'autre part, il est possible d'envisager de la même façon une modification sélective des propriétés physiques de la phase amorphe, tout en conservant la spécificité de la phase cristalline. Il est alors possible de modifier la balance hydrophyle/hydrophobe de l'EVOH afin de diminuer la reprise d'eau pour $60 \leq R_H \leq 100\%$ et conserver ainsi ses propriétés barrière à l'oxygène. Une telle démarche est incompatible avec les méthodes de modification chimique du polymère en milieu solvant classique ou à l'état fondu.

References

- [1] Reid RD, Prausnitz JM, Sherwood TK. The properties of gas and liquids, 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1977.
- [2] Scholsky KM. *J Supercrit Fluids* 1993;6:103.
- [3] De Simone JM, Guan Z, Elsbernd CS. *Science* 1992;257:945.
- [4] Beckman EJ, Fulton JL, Matson DW, Smith RD. *Supercritical Fluid Science Technology* [special issue]. ACS Symposium Series 1989;406:184.
- [5] Beckman EJ, Smith RD. *J Supercrit Fluids* 1990;3:205.
- [6] Beckman EJ, Smith RD. *J Phys Chem* 1990;94:345.
- [7] Berens AR, Huvar GS, Korsmeyer RW, Kunig FW. *J Appl Polym Sci* 1992;46:231.
- [8] Watkins JJ, McCarthy TJ. *Macromolecules* 1995;28:4067.
- [9] Shieh TY, Su JH, Manivannan G, Lee PHC, Sawan SP, Spall WD. *J Appl Polym Sci* 1996;59:707.
- [10] Savage PE, Gopalan S, Mizan TI, Martino CJ, Brock EE. *AIChE J* 1995;41:1723.
- [11] Subramanian B, McHugh MA. *Ind Engng Chem Process Des Dev* 1986;25:1.
- [12] Hobling MJ, Howdle SM, Poliakoff M. *J Chem Soc, Chem Commun* 1990:1287.
- [13] Jobling MJ, Howdle SM, Healy MA, Poliakoff M. *J Chem Soc, Chem Commun* 1990:1762.
- [14] Russel AJ, Beckman EJ, Chaudary AK. *Chem Technol* 1994;33.
- [15] Pommier CK, Chhor K, Boquet JF, Bari M. *Mater Res Bull* 1990;25:213.
- [16] Yalpani M. *Polymer* 1993;34:1102.
- [17] Gandon C. Thèse, Université L. Pasteur, Strasbourg, France 1996.
- [18] Michaels AS, Bixler HJ. *J Polym Sci* 1961;50:413.
- [19] Simril VL, Herschberger A. *Mod Plastics* 1950;27(11):95.
- [20] Britain JW, Gemeinhardt PG. *J Appl Polym Sci* 1960;4:207.
- [21] Robbins J. *J Appl Polym Sci* 1965;9:821.
- [22] Rand L, Thir B, Reegen SL, Frish KC. *J Appl Polym Sci* 1965;9:1787.
- [23] Brosse C, El Hamdaoui A, Soutif JC, Brosse JC. *Eur Polym J* 1995;31:425.