

Sur une Méthode d'Obtention de Polymères en Poudre par Précipitation

ADOLPHE CHAPIRO et GIANCARLO PALMA,* *Laboratoire de Chimie des Radiations, C.N.R.S., Bellevue (Seine et Oise), France*

Synopsis

Many polymers can be obtained in powder form by precipitation from dilute solutions under well-defined conditions. For this purpose the precipitant is first added gradually until a permanent cloudiness is reached. At this point a large excess of precipitant is suddenly poured into the solution. Many examples are given. Very fine powders have also been obtained from gummy or rubberlike polymers by carrying out the precipitation at a temperature below the glass transition point of the polymer.

Il est souvent utile, sinon indispensable, de pouvoir obtenir au laboratoire des polymères sous forme de poudre fine. En effet, cela permet de mieux purifier les échantillons d'une préparation; de plus, de tels polymères séchent rapidement; enfin, lorsqu'on veut soumettre un polymère à une extraction sélective par solvants on ne peut atteindre une bonne séparation que lorsque l'échantillon présente un rapport surface sur volume très élevé. Plusieurs méthodes permettant l'obtention de polymères en poudre sont décrites dans la littérature et sont couramment employées dans les laboratoires. Citons en particulier l'addition goutte à goutte de la solution de polymère à un grand excès de précipitant soumis à une agitation vigoureuse ou encore la méthode mettant en jeu la sublimation sous vide d'un solvant convenable comme le benzène ("freeze-drying"). Or, nous avons trouvé au cours d'une étude sur l'extraction sélective de copolymères greffés¹ que l'on pouvait obtenir des poudres fines à partir d'un grand nombre de polymères différents en effectuant, dans des conditions particulières, une précipitation classique par addition du précipitant à une solution du polymère. Ces poudres se séparaient par décantation en quelques minutes; elles pouvaient être filtrées et séchaient rapidement sous vide.

Les conditions particulières à respecter au cours de cette précipitation sont les suivantes.

(1) La solution doit avoir une concentration de 1 à 1,5 g de polymère par 100 cm³ de solvant. Avec des solutions plus concentrées il se forme généralement une masse compacte de polymère; avec des solutions trop diluées la précipitation se fait mal.

* Adresse actuelle: Laboratorio Edison, Istituto di Chimica-Fisica, Padova, Italia.

(2) A cette solution de 1-1,5% on ajoute progressivement le précipitant avec agitation jusqu'à l'obtention d'un louche persistant. A ce moment on verse en une fois et avec forte agitation un grand excès de précipitant (représentant deux à trois fois le volume nécessaire pour atteindre le point de louche). On constate alors que le polymère précipite en poudre fine et se décante spontanément en quelques minutes.

Remarquons que pour certains systèmes on peut continuer à ajouter progressivement le précipitant au delà du "point de louche" sans nuire au résultat. Cependant avec le polystyrène et les copolymères riches en polystyrène cette façon de procéder conduit à un polymère en masse compacte.

Si l'on ajoute brutalement un grand excès de précipitant à la solution initiale sans passer par le "point de louche" on obtient un mélange de polymère en poudre et de grumeaux compacts.

Le Tableau I donne quelques exemples d'application de cette méthode.

Cette méthode a également permis d'obtenir des poudres avec des poly-

TABLEAU I
Conditions de Précipitation de différents Polymères

Polymère ou copolymère	Couple solvant-précipitant	Forme du précipité
Poly(méthacrylate de méthyle)	Tétrahydrofuranne-méthanol	Poudre
"	Acétone-méthanol	"
Poly(chlorure de vinyle)	Tétrahydrofuranne-méthanol	"
"	Cyclohexanone-méthanol	"
"	Tétrahydrofuranne-(eau + acétone)	"
Copolymère greffé: chlorure de vinyle-méthacrylate de méthyle	Tétrahydrofuranne-méthanol	"
"	Cyclohexanone-méthanol	"
"	Tétrahydrofuranne-(eau + acétone)	"
Polystyrène	Toluène-éther de pétrole	Masse compacte
"	Toluène-méthanol	Poudre
"	Tétrahydrofuranne-éther de pétrole	Masse compacte
"	Tétrahydrofuranne-méthanol	Poudre
"	Tétrachlorure de carbone-éther de pétrole	"
"	Tétrachlorure de carbone-méthanol	"
Copolymère greffé: chlorure de vinyle-styrène	Tétrahydrofuranne-méthanol	"
"	Tétrahydrofuranne-éther de pétrole	"
"	Tétrahydrofuranne-(eau + acétone)	"
"	Tétrahydrofuranne-eau	Masse compacte
Polyacrylonitrile	Diméthylformamide-méthanol	Poudre

mères qui ont tendance à former des gommages et même avec le caoutchouc. Cependant, avec ces produits les grains de poudre une fois formés ont tendance à s'agglomérer et on perd ainsi le bénéfice de la méthode. Nous avons alors trouvé que l'on pouvait obtenir de très bons résultats en effectuant la précipitation à basse température et en respectant quelques précautions. Nous donnons ci-dessous (Tableaux II-IV) quelques exemples des conditions particulières à employer pour obtenir des poudres à partir de solutions de poly(acrylate de méthyle), de poly(acétate de vinyle) et de caoutchouc.

Poly(acrylate de méthyle)

TABLEAU II
Conditions de Précipitation du Poly(acrylate de méthyle)

Couple solvant-précipitant	Température, °C.	Forme du précipité
Acrylate de méthyle-méthanol	≈ -50	Poudre
Acrylate de méthyle-éther de pétrole	"	Masse gommeuse
Toluène-éther de pétrole	-78	"
Toluène-méthanol	"	Poudre
Chloroforme-méthanol	≈ -60	"
Chloroforme-éther de pétrole	"	"
Tétrahydrofuranne-méthanol	"	"
Tétrahydrofuranne-éther de pétrole	"	Granules
Acétone-méthanol	"	Poudre

Ces essais ont été faits en maintenant le vase renfermant la solution dans un mélange de méthanol et de neige carbonique. Dans le cas de l'acrylate de méthyle (P.F. = -50°C) et du chloroforme (P.F. = -63°C) il fallait éviter la cristallisation du solvant. La concentration de toutes ces solutions était inférieure à 1 g/100 cm³ car les solutions plus concentrées étaient trop visqueuses aux basses températures. On évitait dans une certaine mesure l'effet gênant de la viscosité du milieu en ajoutant à la solution une petite quantité de précipitant avant de la refroidir. Lorsque le point de louche était atteint il était indispensable d'ajouter immédiatement un grand excès de précipitant (trois à quatre fois le volume utilisé pour atteindre le point de louche) sinon il y avait formation de grumeaux. Après précipitation, la poudre était filtrée à froid et lavée avec du précipitant. Toute élévation de la température avant l'élimination complète du solvant conduisait à une agglomération des grains de poudre.

Poly(acétate de vinyle)

Dans le cas du couple tétrachlorure de carbone-éther de pétrole, la concentration de la solution ne dépassait pas 0,6 g/100 cm³. La précipitation était faite en agitant la solution dans un mélange d'eau et de glace à 0°C. Une très petite quantité de précipitant était suffisante pour atteindre le

TABLEAU III
Conditions de Précipitation du Poly(acétate de vinyle)

Couple solvant-précipitant	Forme du précipité
Acétone-eau	Masse gommeuse
Méthanol-eau	"
Toluène-éther de pétrole	"
Diehloro(1,2)éthane-éther de pétrole	"
Chloroforme-éther de pétrole	"
Tétrachlorure de carbone-éther de pétrole	Poudre*

* Avec tendance à se coller sur les parois et à s'agglomérer.

"point de louche" aussi l'addition de l'éther de pétrole était-elle faite en une seule fois. On employait un grand excès de précipitant refroidi à 0°C.

Caoutchouc naturel (Crêpe)

TABLEAU IV
Conditions de Précipitation du Caoutchouc naturel (Crêpe)

Couple solvant-précipitant	Forme du précipité
Ether de pétrole-méthanol	Masse gommeuse
Ether de pétrole-acétone	"
Toluène-méthanol	"
Tétrachlorure de carbone-méthanol	"
Tétrahydrofuranne-acétone	"
Tétrahydrofuranne-méthanol	Poudre

La précipitation était faite à -78°C. Le méthanol était ajouté goutte à goutte à la solution dans le tétrahydrofuranne jusqu'au "point de louche," puis on versait en une seule fois un excès de précipitant. Ce mélange était ensuite conservé à -78°C jusqu'à décantation de la poudre. Sans cette précaution les grains de poudre s'aggloméraient.

Nous pensons que cette méthode est très générale et qu'elle peut être appliquée à la plupart des polymères. Dans le cas où le polymère est caoutchoutique ou gommeux à la température ordinaire il suffit d'opérer à une température inférieure à la température de transition vitreuse.

Référence

1. A. Chapiro et G. Palma, à paraître.

Résumé

On a trouvé qu'il était possible d'obtenir de nombreux polymères en poudre fine en effectuant une précipitation à partir de solutions diluées dans des conditions bien définies. Pour cela on ajoute d'abord très progressivement le précipitant jusqu'à louche persistant puis on ajoute brusquement et en une seule fois un grand excès de précipitant. De nombreux exemples sont présentés. On a également réussi à obtenir une poudre fine à partir de polymères gommeux ou caoutchoutiques en effectuant la précipitation à une température inférieure à leur point de transition vitreuse.

Zusammenfassung

Viele Polymere können durch Fällung aus verdünnter Lösung unter gut definierten Bedingungen in Pulverform erhalten werden. Zu diesem Zweck wird das Fällungsmittel zuerst allmählich bis zur Erreichung einer bleibenden Trübung zugesetzt. An diesem Punkt wird plötzlich ein grosser Überschuss an Fällungsmittel in die Lösung gegossen. Viele Beispiele werden angeführt. Auch aus klebrigen oder gummiartigen Polymeren wurden durch Fällung bei einer Temperatur unterhalb des Glasumwandelungspunktes des Polymeren sehr feine Pulver erhalten.

Received February 23, 1965

Prod. No. 1354