



COPOLYMERISATION DE LA *N* ACRYLOYL (L) ALANINE AVEC L'ACRYLAMIDE

M. CAMAIL,¹ J. C. MAESANO,¹ A. MARGAILLAN,¹ J. P. PAUTASSO² et J. L. VERNET^{1*}

¹Equipe d'accueil "Matériaux à Finalités Spécifiques", Laboratoire de Chimie Appliquée Université de Toulon et du Var, B.P. 132, 83957 La Garde Cedex, France

²Service Technique des Systèmes Navals, Paris 00303 Armées, France

(Reçu le 7 avril 1993; accepte le 28 mai 1993)

Résumé—La synthèse de la *N* acryloyl (L) alanine (NALA), a été réalisée à partir de l'acide aminé (alanine) correspondant. Le composé chiral ainsi obtenu a été caractérisé par RMN (¹H et ¹³C), i.r., microanalyse et polarimétrie. La copolymérisation du sel de sodium de NALA (NALANa, monomère A) et de l'acrylamide (AM, monomère B) a été étudiée en utilisant le persulfate de potassium comme initiateur, pour des compositions du mélange variant de 5 à 100% de A. Les compositions des copolymères obtenus ont été systématiquement déterminées par RMN ¹³C et microanalyse. Pour des taux de conversion de l'ordre de 10%, les rapports de réactivité des deux comonomères A et B ont été déterminés: $r_A = 0.64$, $r_B = 0.64$. La courbe de composition obtenue passe par un eutectique à 50%.

INTRODUCTION

Les copolymères à base d'acrylamide donnent des solutions aqueuses dont les propriétés très particulières trouvent de nombreuses applications. Parmi les plus classiques [1, 2], citons la récupération assistée du pétrole [3] et la floculation dans les processus de purification des eaux [4], la confection de dispositifs absorbant l'humidité, la réduction de traînée hydrodynamique par des solutions diluées [5]. Par synthèse de copolymères portant des chaînes latérales, des composés d'intérêt biomédical sont obtenus [6]; dans cette même famille un grand nombre de copolymères [7] montre, en solution aqueuse, des propriétés rhéologiques très particulières.

Notre but est de synthétiser des composés qui permettent d'obtenir une efficacité réductrice de traînée hydrodynamique maximale. Il est bien établi [8] que le paramètre structural influant principalement sur l'efficacité réductrice de traînée est le nombre de chaînons de la chaîne principale, c'est la raison pour laquelle nous cherchons à synthétiser des polymères dont la masse ne soit pas inférieure à un million. Mais le rôle de la structure secondaire du polymère n'a pas jusqu'à présent été précisé, bien que certains auteurs [9] pensent qu'il est très important. Dans le but de le mettre en évidence expérimentalement, nous synthétisons des copolymères dans lesquels la présence d'une chaîne latérale chirale doit créer une structure secondaire ordonnée, ordre dont nous évaluerons l'incidence sur les propriétés réductrices de traînée.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation des monomères

La *N* acryloyl (L) alanine a été préparée [10, 11] par substitution électrophile de l'alanine (Sigma Chimie) sur le

chlorure d'acryloyle (Aldrich Chimie): 0.782 mol d'alanine est solubilisée dans 400 ml d'eau en présence de 1.665 mol de NaOH. Le mélange est refroidi à 5–10°C dans un bain de glace. Le chlorure d'acryloyle est ajouté, goutte à goutte, au mélange réactionnel vigoureusement agité (1 hr 30 min). La réaction est exothermique, la température doit rester inférieure à 10°C. L'agitation est maintenue pendant 1 hr 30 min. L'acidification du mélange obtenu permet la précipitation de NALA avec des rendements de l'ordre de 70%. Le précipité est purifié dans un premier temps dans l'eau, puis dans l'acétate d'éthyle avant utilisation ($F = 163^\circ\text{C}$ et $[\alpha]^{25} = -102.5^\circ\text{C}$).

Anal. Calc. pour $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_3$: C: 50.35%; H: 6.29%; N: 9.79%. Expt: C: 50.43%; H: 6.25%; N: 9.81%. i.r.: N—H: (3308 cm^{-1}) Large; C=C—H: (3075 cm^{-1}); aliphatique C—H: (2992 cm^{-1}); C=O amide: (1653 cm^{-1}) (1553 cm^{-1}); C=O acide: (1732 cm^{-1}). RMN ¹³C: CH_3ala : (17.4 ppm); CHala : (47.8 ppm); CH_2 éthylénique: (125.9 ppm); CH éthylénique: (131.5 ppm); C=O acide: (164.6 ppm); C=O amide: (174.3 ppm). RMN ¹H: CH_3ala : (1.31 ppm); CHala : (4.31 ppm); CH_2 éthylénique: (5.62 ppm); CH éthylénique: (6.26 ppm); COOH acide: (8.41 ppm).

L'acrylamide (AM) est recristallisée deux fois dans l'acétone et séchée sous vide à température ambiante ($F = 84^\circ\text{C}$). Le persulfate de potassium est purifié deux fois dans l'eau désionisée avant utilisation.

Tableau 1. Copolymérisation de A avec l'acrylamide B; f sont les fractions molaires du mélange réactionnel, F les fractions molaires dans les copolymères

$f_A:f_B$	Conversion (%)	%C %N	F_A (mol%)*	F_B (mol%)*
5:95	9.3	2.773	7.9	7.70
10:90	11.0	3.151	22.5	20.3
25:75	10.9	3.390	31.8	29.7
40:60	6.3	3.739	45.4	42.0
60:40	10.7	4.115	60.0	58.1
75:25	9.0	4.508	75.3	70.8
100:0	100	5.146 ^c	100 ^c	100 ^c

Les %C et %N sont expérimentaux sauf^c qui a été calculé, ils permettent de déterminer les F^a , les F^b sont déterminés par RMN ¹³C

*A qui toute correspondance doit être adressée.

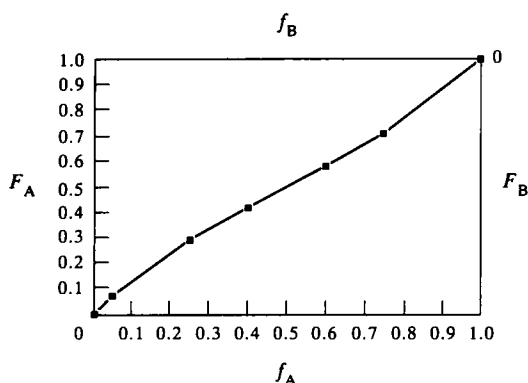


Fig. 1. Variation de la fraction molaire instantanée du copolymère avec la fraction initiale. —, Courbe calculée; ■, points expérimentaux du couple A/B.

Préparation du poly(NALANA) et des poly(NALANA-co-AM)

L'homopolymérisation de NALANA (monomère A) et les copolymérisations avec AM (monomère B) ont été réalisées en milieu aqueux à 40°C. La quantité totale de monomère est pour chaque réaction de 0.5 mol. La proportion du persulfate de potassium utilisé comme initiateur a été fixée à 0.1 mol%. Les synthèses ont été réalisées dans un ballon de 1000 ml équipé d'une agitation magnétique et d'un contrôle de température.

La *N* acryloyl (L) alanine est dissoute dans une solution de NaOH. Le pH de la solution est ajusté de manière à ce que la *N* acryloyl (L) alanine soit entièrement sous sa forme saline. L'initiateur est ajouté au mélange réactionnel. Le dégazage est effectué par 8 à 10 cycles de vide et de refroidissement dans l'azote liquide. Certaines de ces réactions sont limitées à environ 10% de conversion afin de réaliser l'étude des rapports de réactivité.

Les mélanges réactionnels ainsi obtenus sont dilués dans l'eau désionisée. Les polymères sont précipités dans l'acétone. Ils sont ensuite purifiés par réprecipitation dans l'acétone et séchés à l'étuve pendant 48 hr. Les taux de

Tableau 2. Déplacements chimiques en RMN du ^{13}C des copolymères

Carbone	Déplacement chimique (ppm)
1,2	36.1
3,4	42.7
5	180
6	51.4
7	18.1
8	176.1

conversion sont déterminés gravimétriquement. Le Tableau 1 donne les paramètres réactionnels de la copolymérisation.

i.r.: Homopolymère A: N—H: (3455 cm^{-1}) Large; C—H: (2975 cm^{-1}); C=O amide: (1650 cm^{-1}); C=O acide: (1700 cm^{-1}); Copolymère A/B: N—H: (3455 cm^{-1}) Large; AM: C=O amide: (1672 cm^{-1}); A: C=O acide: (1700 cm^{-1}).

Analyse élémentaire

Les teneurs en carbone et en azote des copolymères A/B ont été déterminées par le centre de microanalyse du C.N.R.S. de Vernaison. Ces composés étant extrêmement hygroscopiques, leur déshydratation n'est jamais totale: il est cependant possible de déterminer les fractions molaires F_A et F_B à partir du seul rapport (%C/%N). Les résultats sont regroupés dans le Tableau 1.

Résonance magnétique nucléaire du ^{13}C

Les spectres RMN du ^{13}C des copolymères A-B ont été obtenus à partir d'un spectromètre Bruker AC200 avec une fréquence de 50.3 MHz. Ils ont été réalisés sur des solutions de polymères à 10% en poids, dans des tubes de 10 mm de diamètre. La détermination, par RMN du ^{13}C , des compositions des copolymères est développée ultérieurement (Tableau 1).

Mesures polarimétriques

Les analyses polarimétriques ont été réalisées dans l'eau à l'aide d'un polarimètre Bergson (cellule: 0.3 dm; rayon sonde: vert). Cet appareil permet la mesure des angles au millième de degré.

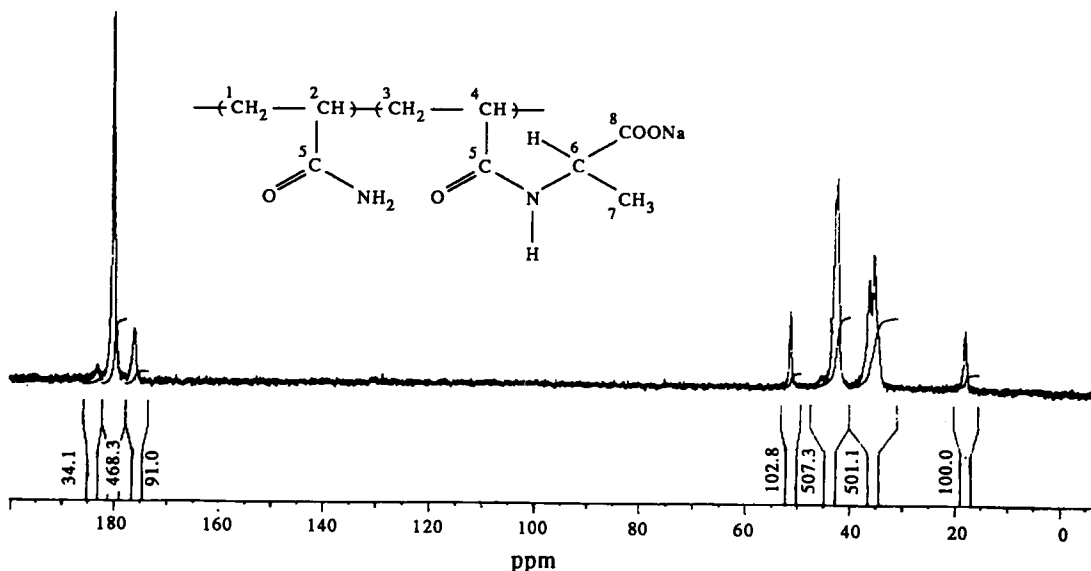


Fig. 2. Spectre RMN ^{13}C du copolymère A/B.

Tableau 3. Microstructures des copolymères (F_A/F_B). Les valeurs statistiques correspondantes sont données entre parenthèses

F_A (mol%)	F_B (mol%)	A-A (mol%)	B-B (mol%)	A-B (mol%)	μ_A	μ_B
7.70	92.3	0.3 (0.6)	84.8 (85.2)	14.9 (14.2)	1.1	8.6
20.3	79.7	2.1 (4.1)	61.5 (63.52)	36.5 (32.4)	1.2	3.5
29.7	70.3	5.1 (8.8)	45.7 (49.4)	49.2 (41.8)	1.3	2.5
42.0	58.0	12.1 (17.6)	28.1 (33.6)	59.7 (48.7)	1.4	1.9
58.1	41.9	28.3 (33.8)	12.1 (17.6)	59.7 (48.7)	1.8	1.5
70.8	29.2	46.5 (50.1)	4.9 (8.5)	48.6 (41.3)	2.5	1.3

RESULTATS ET DISCUSSION

Etude des rapports de réactivité

Les rapports de réactivité du couple A/B ont été déterminés à partir des compositions obtenues à partir de l'analyse RMN du ^{13}C . Les méthodes de linéarisation de l'équation de Mayo-Lewis [12] (1) telles que Fineman-Ross [13] et Kelen-Tüdös [14] permettent le calcul des rapports de réactivité pour un faible taux de conversion.

$$F_A = 1 - F_B = \frac{r_A f_A^2 + f_A f_B}{r_A f_A^2 + 2f_A f_B + r_B f_B^2} \quad (1)$$

Où f_A et f_B sont les fractions molaires des monomères A et B, et F_A et F_B sont les fractions molaires correspondantes dans le copolymère. Les rapports de réactivité obtenus par la méthode de Fineman-Ross ($r_A = 0.636$ et $r_B = 0.638$; avec la méthode réindéxée $r_A = 0.643$ et $r_B = 0.649$) sont en excellent accord avec ceux obtenus par la méthode de Kelen-Tüdös ($r_A = 0.641$ et $r_B = 0.644$).

La courbe de composition du couple A/B est donnée sur la Fig. 1. Elle a été calculée à l'aide des données obtenues par la méthode de Kelen-Tüdös. Les résultats obtenus sont comparables. De plus les points expérimentaux sont en très bon accord avec la courbe calculée.

Les rapports de réactivité calculés montre que la paire A/B a une forte tendance à la copolymérisation par alternance (r_A et $r_B < 1$). La courbe de composition passe par un azéotrope (2) où le copolymère a la même composition que celle du mélange de départ.

$$F_A = f_A = \frac{1 - r_B}{2 - r_A - r_B} = 0.502 \quad (2)$$

Structure macromoléculaire

Les structures des copolymères A/B et de l'homopolymère A ont été vérifiées par RMN ^{13}C et par analyse élémentaire (Fig. 2). Par RMN ^{13}C , la méthodologie a consisté à comparer les intensités des signaux des carbones 6 et 7 caractéristiques du monomère A à celle du carbone 5. Les fractions molaires des deux monomères s'en déduisent immédiatement.

L'attribution des pics a été réalisée à l'aide des spectres des homopolymères polyacrylamide et poly(*N* acryloyl (L) alanine) (Tableau 2).

Microstructure des copolymères A-B

Les propriétés des copolymères sont fonction de leur microstructure. Les séquences A-A, B-B, A-B sont calculées à partir de la méthode d'Igarashi [15]. Les longueurs moyennes des séquences μ_1 et μ_2 peuvent être déterminées à partir des équations (3) et (4) [16].

$$\mu_A = 1 + r_A * [F_A]/[F_B] \quad (3)$$

$$\mu_B = 1 + r_B * [F_B]/[F_A] \quad (4)$$

Dans lesquelles r_A et r_B sont respectivement les rapports de réactivité de A et B. Dans le Tableau 3 sont rassemblées les données structurales du couple A/B. Les valeurs des apparitions d'enchaînements A-B sont très supérieures à celles calculées pour une copolymérisation statistique: chaque monomère possède une tendance marquée à l'alternance. La faible variation de la longueur moyenne de la séquence μ_A confirme cette forte tendance à l'alternance.

Remerciements—Nous remercions le Service Technique des Systèmes Navals pour son soutien financier. Nous remercions Mr Waton du Service RMN de Vernaion pour son concours technique.

BIBLIOGRAPHIE

- Y. R. Meltzer. *Water Soluble Polymers: Recent Developments*. Noyes Data Corporation, Park Ridge (1979).
- C. A. Finch. (Ed.) *Chemistry and Technology of Water-Soluble Polymers*. Plenum Press, New York (1983).
- W. B. Gogarty. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **21**, 1581 (1983).
- T. Wada, H. Sekiya et S. Madri. *J. appl. Polym. Sci.* **20**, 3233 (1976).
- R. E. Smith et W. G. Tiederman. *Rheolog. Acta*. **30**(2), 103 (1991).
- A. Gallardo et J. San Roman. *Polymer* **34**(2), 394 (1993).
- C. L. McCormick et J. Salazar. *Polymer* **33**, 4384 (1992) et publications précédentes dans la même série.
- P. S. Virk. *Drag Reduction Fundamental*. Dans *Bio-technology of Marine Polysaccharides*, p. 150 Hemisphere, Washington (1985).
- P. G. DeGennes. *J. Chem. Phys.* **60**, 5030 (1975).
- R. K. Kulkarni et H. Morawetz. *J. Polym. Sci.* **54**, 491 (1961).
- Y. Iwakura, F. Toda et H. Suzuki. *J. Polym. Sci. Part A1* **5**, 1599 (1967).

12. F. R. Mayo et F. M. Lewis. *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1594 (1944).
13. M. Fineman et S. J. Ross. *J. Polym. Sci.* **5**, 259 (1980).
14. T. Kelen et F. Tüdös. *J. Macromolec. Sci.-Chem.* **A9**, 1 (1975).
15. S. Igarashi. *J. Polym. Sci.; Polym. Lett. Edn* **1**, 359 (1963).
16. C. W. Pyun. *J. Polym. Sci., Part. A-2* **8**, 1111 (1970).

Abstract—The synthesis of *N* acryloyl (L) alanine (NALA) has been carried out from (L) alanine. The chiral compound has been characterized by NMR (^1H and ^{13}C), i.r., microanalysis and polarimetry. The copolymerization of NALA salt (NALANa, monomer A) with acrylamide (AM, monomer B) was investigated using potassium persulphate as initiator; the range of the feed compositions for NALANa was 5–100%. The compositions of copolymers have been found through ^{13}C -NMR and microanalysis. The reactivity ratios were determined as $r_A = 0.64$, $r_B = 0.64$. Azeotropic composition is found for a molar ratio 1:1.