



## TERPOLYMÉRISATION RADICALAIRE DE L'ACRYLAMIDE, DE L'ACIDE ACRYLIQUE ET DE L'ACRYLAMIDE DE *N*-(1,1-DIMÉTHYL-3-OXOBUTYLE)

M. CAMAIL, H. ESSAOUDI, B. GEDOUX, A. MARGAILLAN et J. L. VERNET\*

Laboratoire de Chimie Appliquée, Institut des Sciences de l'Ingénieur, Université de Toulon et du Var  
B.P. 132, 83957 La Garde Cedex, France

(Reçu le 16 janvier 1997; version finale acceptée le 27 mai 1997)

**Résumé**—La synthèse de terpolymères à base d'acrylamide (AM, monomère 1), d'acide acrylique (AA, monomère 2) et d'acrylamide de *N*-(1,1-diméthyl 3-oxobutyle) (DAAM, monomère 3) a été réalisée en milieu aqueux à 30°C, en utilisant le persulfate de potassium comme amorceur. Les terpolymères obtenus ont été caractérisés par RMN <sup>1</sup>H, analyse élémentaire et par chromatographie d'exclusion stérique. Les copolymérisations radicalaires de AM/AA, AM/DAAM et AA/DAAM ont été effectuées. Les rapports de réactivité de ces couples ont été déterminés et sont respectivement  $r_{12}=0.63$ ;  $r_{21}=1.43$ ;  $r_{13}=1.07$ ;  $r_{31}=0.54$ ;  $r_{23}=1.46$ ;  $r_{32}=0.32$ . Ces valeurs ont permis de prévoir la composition de AM, AA et DAAM dans les terpolymères. La gamme de compositions permettant d'aboutir à des polymères solubles, à la fois dans l'eau et dans certains solvants organiques, a été définie.

**Abstract**—The synthesis of terpolymers from acrylamide (AM, monomer 1), acrylic acid (AA, monomer 2) and *N*-(1,1-dimethyl 3-oxobutyl) acrylamide (DAAM, monomer 3) has been carried out in a water solution, at 30°C using K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> as an initiator. The characterization of terpolymers has been obtained through <sup>1</sup>H NMR, microanalysis and gel permeation chromatography. Radical copolymerization of AM/AA, AM/DAAM and AA/DAAM were carried out in the same way as the terpolymerization described. The reactivity ratios for those couples have been assessed and are respectively  $r_{12}=0.63$ ;  $r_{21}=1.43$ ;  $r_{13}=1.07$ ;  $r_{31}=0.54$ ;  $r_{23}=1.46$ ;  $r_{32}=0.32$ . Those values enable to foresee the monomer compositions into terpolymers. The composition range allowing to obtain polymers both soluble in water and organic solvents has been identified. © 1998 Elsevier Science Ltd. All rights reserved

### INTRODUCTION

Les polymères à base d'acrylamide ont un champ d'application de plus en plus vaste dans le domaine industriel [1, 2]. Ces polymères sont souvent utilisés comme agents de floculation [3], dans la récupération du pétrole [4] ou encore comme réducteurs de la traînée hydrodynamique [5, 6]. C'est cette dernière application qui fait l'objet de cette étude. En effet, la traînée, conséquence de la résistance à l'avancement de corps immergés, peut être réduite par la présence en solution de polymères de hautes

masses moléculaires au voisinage de la paroi: c'est l'effet TOMS [7].

La synthèse des terpolymères hydrosolubles, de hautes masses moléculaires, à partir de l'acrylamide (AM), l'acide acrylique (AA) et de l'acrylamide de *N*-(1,1-diméthyl 3-oxobutyle) (DAAM, appelé couramment diacétone acrylamide) a été réalisée.

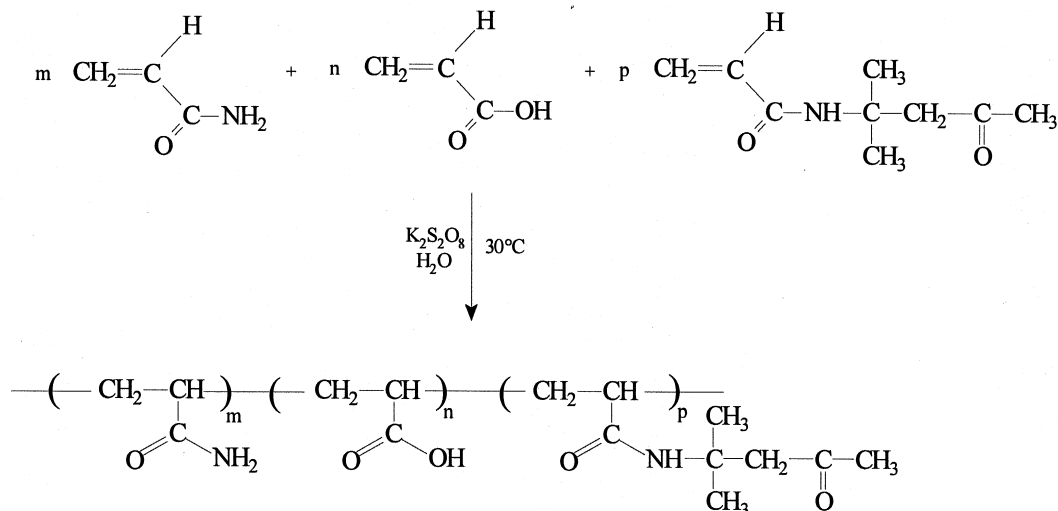
Dans le but d'incorporer ces composés macromoléculaires dans un revêtement, il est nécessaire qu'ils présentent une solubilité suffisante dans les solvants organiques. Cette propriété est dépendante de la composition des terpolymères. Pour cette raison, nous avons déterminé les rapports de réactivité des systèmes à deux composants AM/AA, AM/DAAM et AA/DAAM.

\*À qui toute correspondance doit être adressée.

## PARTIE EXPERIMENTALE

## Synthèse de poly (AM-co-AA-co-DAAM)

Le schéma réactionnel est le suivant:



Les monomères sont purifiés: l'acrylamide (Aldrich) est recristallisé dans l'acétone; l'acide acrylique (Aldrich Chimie) est distillé sous atmosphère inerte à pression réduite et la diacétone acrylamide (Aldrich Chimie) est recristallisée dans l'éther éthylique.

Les réactions de polymérisation sont effectuées en milieu aqueux à 30°C. La concentration initiale totale en monomères est de 4 mol/l. Le persulfate de potassium, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Aldrich Chimie) est utilisé comme amorceur à un taux de 0.1 mol/l. Les synthèses sont réalisées dans un ballon de 250 ml équipé d'une agitation magnétique et d'un contrôle de température.

Les mélanges sont alors dégazés par bullage d'azote, puis portés à 30°C. Les solutions récupérées, visqueuses, sont diluées dans l'eau déionisée. Les polymères sont précipités dans 3 volumes d'acétone et séchés à l'étuve pendant 48 h.

Pour chaque composition des terpolymères, les conversions ont été limitées à 10% afin de permettre l'étude de rapports de réactivité. Les compositions initiales et finales sont répertoriées dans le Tableau 1.

## Synthèse des copolymères AM/AA, AM/DAAM et AA/DAAM

Ces copolymères ont été préparés comme précédemment

selon le même mode opératoire que pour les terpolymères. En vue de déterminer les rapports de réactivité, les conversions sont limitées aux environs de 10% pour rester dans le domaine de validité de l'équation de Mayo-Lewis [8].

## Caractérisation des terpolymères

**Analyse par RMN <sup>1</sup>H.** Chaque terpolymère est caractérisé par RMN <sup>1</sup>H à 50°C, à l'aide d'un spectromètre BRUCKER AC 200. La concentration en polymère est de l'ordre de 5% dans D<sub>2</sub>O ou DMSO d<sub>6</sub>. Un spectre est donné, à titre d'exemple du terpolymère AM/AA/DAAM — P24, par la Fig. 1.

**Analyse élémentaire.** Cette technique a permis la mesure des teneurs en carbone et en azote de chaque polymère. Cette analyse a été réalisée au centre de microanalyse du CNRS à Vernaison. Les compositions des terpolymères AM/AA/DAAM sont répertoriées dans le Tableau 1.

**Chromatographie d'exclusion stérique — diffusion de la lumière.** Ces deux techniques couplées permettent d'obtenir les masses moléculaires moyennes en poids des polymères. L'appareillage utilisé comprend en série un système Waters 501 et un appareil DDL (DAWN-F). L'éluant est une solution aqueuse 0.05 N d'acétate de sodium.

Tableau 1. Copolymérisations AM/AA, AM/DAAM et AA/DAAM — Conditions et résultats expérimentaux

Couple de monomère	<i>f<sub>A</sub></i> / <i>f<sub>B</sub></i>	Taux de conversion %	%C/%N	<i>F<sub>A</sub></i> / <i>F<sub>B</sub></i>
AM/AA	10/90	3.8%	34.7	7/93
	40/60	2.8%	5.3	32/68
	60/40	3.5%	8.1	49/51
	90/10	1.5%	3.0	86/14
AM/DAAM	10/90	1.2%	6.8	17/83
	40/60	0.5%	5.2	48/52
	60/40	4.4%	4.2	65/35
	90/10	6.4%	2.9	93/7
AA/DAAM	10/90	3.6%	8.3	9/81
	40/60	1.5%	9.2	37/63
	60/40	4.6%	12.1	61/39
	90/10	6.5%	37.7	87/13

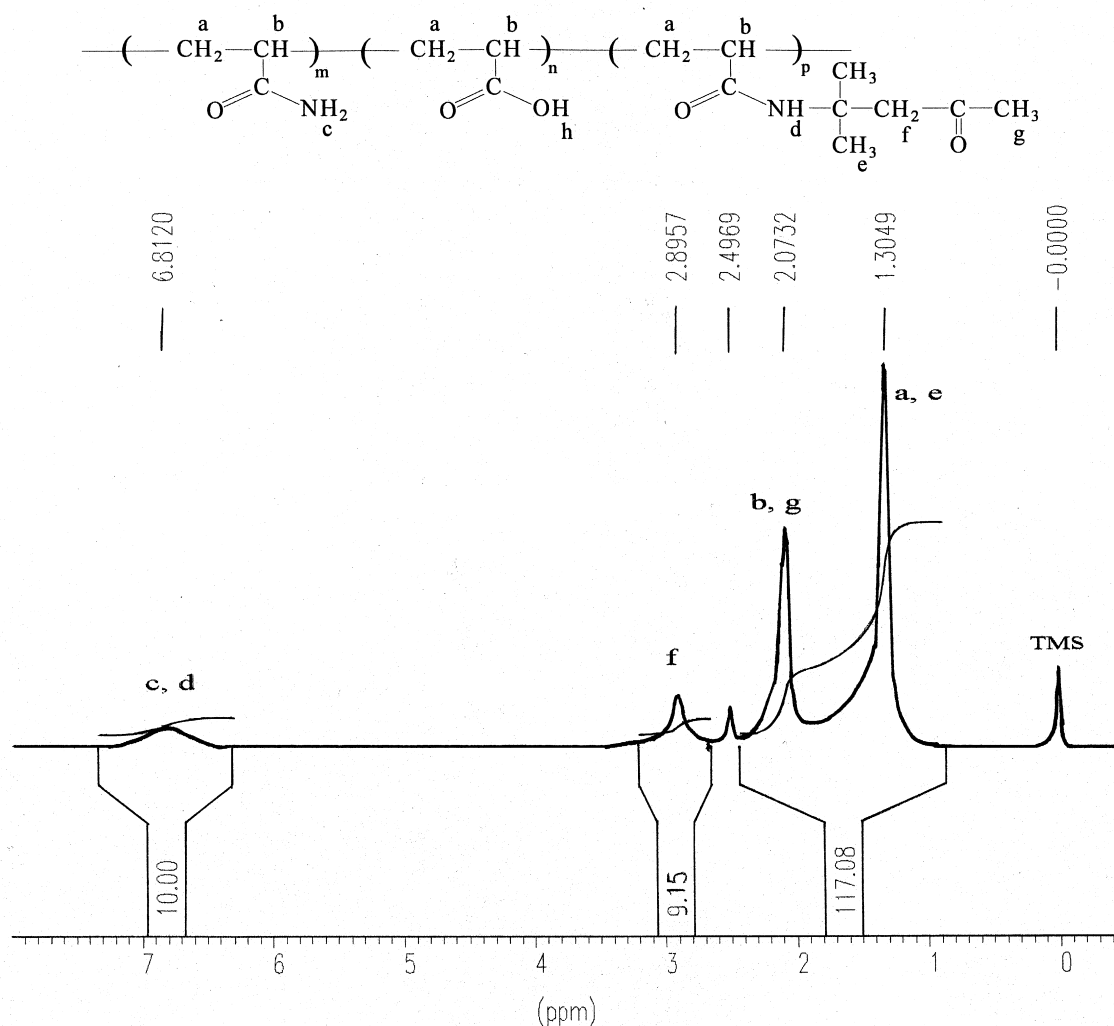


Fig. 1. Spectre RMN  $^1\text{H}$  du terpolymère P24: dans DMSO  $\text{d}_6$  à  $50^\circ\text{C}$ .

*Test de solubilité.* Ces essais sont effectués dans l'eau et dans les solvants organiques de formulations tels que le méthoxyéthanol à une concentration massique de 100 g/l. Les résultats de ces tests sont donnés dans le Tableau 3.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### Etude des rapports de réactivité dans les copolymérisations

Les compositions des copolymères AM/AA, AM/DAAM et AA/DAAM ont été déterminées à partir de l'analyse élémentaire du carbone et de l'azote. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 1. Les valeurs des rapports de réactivité de ces trois couples de monomères ont été obtenues par une méthode non linéaire utilisant l'optimiseur d'un tableur [9]. Cet outil permet d'atteindre les rapports de réactivité en minimisant la somme des carrés des écarts entre les compositions expérimentales et calculées à partir de l'équation de Mayo-Lewis (équation (1)):

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

où  $f_A$ ,  $f_B$  sont les fractions molaires des monomères dans le mélange initial;  $F_A$  et  $F_B$  sont les fractions molaires correspondantes dans les copolymères formés.  $r_A$  et  $r_B$  sont les rapports de réactivité des monomères.

Les valeurs des rapports de réactivité obtenues sont données dans le Tableau 2. Ces résultats montrent que les rapports de réactivité de l'acide acrylique sont supérieurs à un. Par conséquent, lors de la réaction de copolymérisation, ce monomère est plus réactif vis-à-vis du centre actif que l'acrylamide ou la diacétone acrylamide. Ce résultat est en accord avec les résultats donnés dans la littérature [10, 11].

### Etude de la réactivité dans la terpolymérisation

La composition en AM, AA et DAAM des terpolymères est obtenue à partir de la RMN  $^1\text{H}$ . Les résultats de ces analyses sont répertoriés dans le Tableau 3. De même, la Fig. 2 représente le dia-

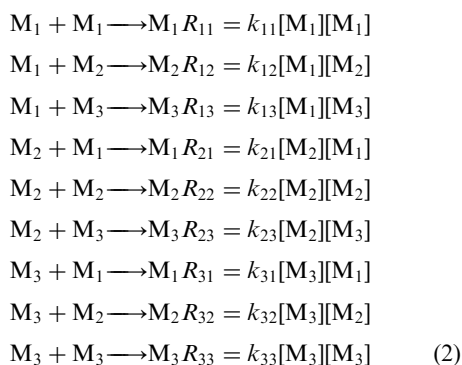
Tableau 2. Copolymérisations AM/AA, AM/DAAM et AA/DAAM — Rapports de réactivité des monomères

Couples de monomères					
AM/AA		AM/DAAM		AA/DAAM	
$r_{12}$	$r_{21}$	$r_{13}$	$r_{31}$	$r_{23}$	$r_{32}$
$0.63 \pm 0.01$	$1.43 \pm 0.05$	$1.07 \pm 0.03$	$0.54 \pm 0.01$	$1.46 \pm 0.09$	$0.32 \pm 0.02$
$r_{12}^*r_{21} = 0.9009$		$r_{13}^*r_{31} = 0.5778$		$r_{23}^*r_{32} = 0.4672$	

gramme ternaire des compositions des terpolymères à 30°C.

Ces résultats montrent une évolution de ces compositions vers un enrichissement en acide acrylique et ceci à faible taux de conversion. En effet, les polymères synthétisés, présentent toujours un taux supérieur à 50% en ce monomère. Pour expliquer ce résultat, nous avons procédé au traitement mathématique de la terpolymérisation [12, 13]. C'est un processus complexe, car on doit tenir compte de neuf réactions de propagation,

Réaction Vitesse



et de six rapports de réactivité des monomères:

$$\begin{aligned}
 r_{12} &= k_{11}/k_{12}, \quad r_{13} = k_{11}/k_{13}, \quad r_{23} = k_{22}/k_{23}, \\
 r_{21} &= k_{22}/k_{21}, \quad r_{31} = k_{33}/k_{31}, \quad r_{32} = k_{33}/k_{32} \quad (3)
 \end{aligned}$$

Les vitesses d'incorporation des 3 monomères sont données par les relations suivantes:

$$\begin{aligned}
 -d[M_1]/dt &= R_{11} + R_{21} + R_{31}, \\
 -d[M_2]/dt &= R_{12} + R_{22} + R_{32}, \\
 -d[M_3]/dt &= R_{13} + R_{23} + R_{33} \quad (4)
 \end{aligned}$$

Les concentrations radicalaires à l'état stationnaire  $[M_1]$ ,  $[M_2]$  et  $[M_3]$  peuvent être exprimées sous la forme:

$$\begin{aligned}
 R_{12} + R_{13} &= R_{21} + R_{31}, \quad R_{21} + R_{23} = R_{12} + R_{32}, \\
 R_{31} + R_{32} &= R_{13} + R_{23} \quad (5)
 \end{aligned}$$

La combinaison des équations (3)–(5) avec les expressions de vitesse  $R_{xy}$  (équation (2)) permet d'écrire la composition du terpolymère sous la forme suivante:

$$\begin{aligned}
 d[M_1]:d[M_2]:d[M_3] &= [M_1]\{[M_1]/r_{31}r_{21} \\
 &+ [M_2]/r_{21}r_{32} + [M_3]/r_{31}r_{23}\} \{ [M_1] + [M_2]/r_{12} \\
 &+ [M_3]/r_{13} \} : [M_2] \{ [M_1]/r_{12}r_{31} + [M_2]/r_{12}r_{32} \\
 &+ [M_3]/r_{32}r_{13} \} \{ [M_2] + [M_1]/r_{21} \\
 &+ [M_3]/r_{23} \} : [M_3] \{ [M_1]/r_{13}r_{21} + [M_2]/r_{23}r_{12} \\
 &+ [M_3]/r_{13}r_{23} \} \{ [M_3] + [M_1]/r_{31} + [M_2]/r_{32} \} \quad (6)
 \end{aligned}$$

$d[M_x]$  représente la variation de la concentration en monomère  $M_x$  au temps  $t$ ,  $[M_x]$  sont les concentrations des différents monomères  $M_x$  au temps  $t$  qui sont égales aux concentrations de départ à faible taux de conversion.

Ces expressions permettront de prévoir la composition d'un terpolymère en utilisant les rapports de réactivité des systèmes à deux composants calculés

Tableau 3. Terpolymérisation AM/AA/DAAM — Conditions et résultats expérimentaux

Réf.	Composition* initiale	Composition finale*		Taux de conversion	$\bar{M}_p$ . ( $10^{-6}$ Da)	Solubilité** dans	
	AM/AA/DAAM	expérimentale AM/AA/DAAM	calculé à partir de Eq. [12]			H <sub>2</sub> O	ME
P15	15/50/35	14/66/20	7/85/8	4.0%	7.2	S	S
P16	25/35/40	21/64/15	15/75/10	9.8%	6.5	S	S
P17	35/50/15	25/65/10	16/80/4	6.9%	6.6	S	PS
P18	30/40/30	30/53/17	17/76/7	3.2%	5.8	S	S
P19	15/25/60	11/75/14	12/70/18	4.5%	6.0	S	S
P20	40/30/30	24/65/11	25/67/8	5.5%	7.5	S	PS
P21	15/70/15	8/86/6	6/91/3	8.6%	6.2	S	S
P22	25/25/50	17/71/12	19/67/15	5.2%	5.7	S	S
P23	15/35/50	8/77/15	9/78/13	5.5%	5.5	S	S
P24	37.5/25/37.5	22/62/16	25/58/17	7.8%	6.5	S	S
P25	50/25/25	25/67/8	34/59/7	4.6%	7.1	S	IS
P26	25/50/25	12/79/9	12/83/5	2%	5.0	S	S
P27	33/33/33	20/66/14	20/71/9	1.5%	4.2	S	S

\*Les compositions initiales et finales sont données en pourcentage molaire.

\*\*Solubilité dans l'eau et dans le méthoxyéthanol (ME) avec S = soluble, PS = peu soluble et IS = insoluble.

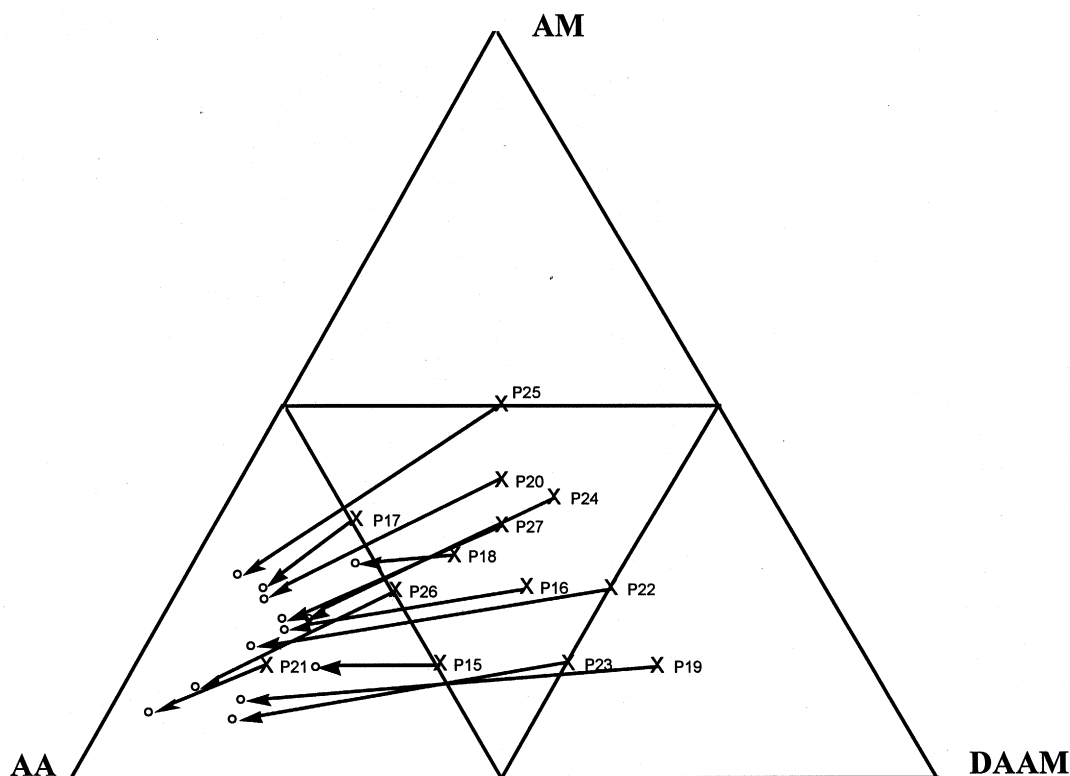


Fig. 2. Diagramme ternaire (AM/AA/DAAM) à 30°C. Les croix représentent les compositions des mélanges de départ. Les ronds représentent les compositions des polymères obtenus par analyse RMN  $^1\text{H}$ , à faible taux de conversion. Les flèches reliant les deux marques représentent les différentielles des compositions.

Tableau 4. Rapport de composition molaire AM/DAAM — Solubilité dans le ME

Terpolymère	P15	P16	P17	P18	P19	P20	P21	P22	P23	P24	P25	P26
Rapport AM/DAAM	0.7	1.4	2.5	1.76	0.78	2.18	1.33	1.42	0.53	1.18	3.12	1.33
Solubilité* ME	S	S	IS	S	S	PS	S	S	S	S	IS	S

\*Solubilité dans le méthoxyéthanol (ME) avec S = soluble, PS = peu soluble et IS = insoluble.

précédemment. Les compositions théoriques et expérimentales des terpolymères AM/AA/DAAM sont regroupées dans le Tableau 3.

D'après ces résultats, les compositions théoriques, prévues par equation (6), mettent également en évidence l'enrichissement des terpolymères en acide acrylique. Ce phénomène un peu marquée est observée pour les copolymères AM/AA et AA/DAAM. Toutefois l'accumulation des tendances à l'homopolymérisation de l'acide acrylique en présence simultanée de l'acrylamide et la diacétone acrylamide permet de comprendre la différentielle très marquée dans le cas des terpolymérisations.

Par ailleurs, les terpolymères obtenus sont de très haute masse moléculaire. Celle-ci varie entre 4 et  $7 \cdot 10^6$  Da. De même, les tests de solubilité montrent que ces terpolymères sont tous solubles dans l'eau déionisée. Dans le 2-méthoxyéthanol, la solubilité est conférée par la présence des motifs AM et DAAM (respectivement hydrophile et hydrophobe).

De l'ensemble des résultats (Tableau 4), on peut dire que les produits sont solubles dans le 2-méthoxyéthanol lorsque la compositions en acide acrylique est supérieur à 50% et que le rapport des compositions AM/DAAM est inférieur à 2.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. Meltzer, Y. R., *Water Soluble Polymers: Recent Developments*. Noyes Data Corporations, Park Ridge, NJ, U.S.A., 1979.
2. Finch, C. A. (ed.), *Chemistry and Technology of Water — Soluble Polymers*. Plenum Press, New York, 1983.
3. Wada, T. Sekiya, H. et Madri, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1976, **20**, 3233.
4. Gogarty, W. B., *J. Pet. Technol.*, 1983, **1581**.
5. McCormick, C. L. et Salazar, J., *Polymer*, 1992, **33**, 4384 (et publications précédents dans la même série).
6. Camail, M. Margaillan, A. Thuret, S. et Vernet, J. L., *Macromol. Chem. Phys.*, 1996, **197**, 2595.

7. Toms, B. A., *Proc. Int. Rheol. Cong.*, 1st, North Holland, Amsterdam, 1948, **135**.
8. Mayo, F. R. et Lewis, F. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1594.
9. Optimiseur, *Quattro Pro pour Windows*, BORLAND, 1993.
10. McCormick, C. L. et Chen, G. S., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Edn*, 1984, **22**, 2633–2647.
11. Cabaness, W. R. Yen-Chin-Lin, T. et Parkanyl, C., *J. Polym. Sci. A-1*, 1971, **9**, 2115–2170.
12. Mirabella, F. M., *Polymer*, 1977, **18**, 709, 925.
13. Alfery, T. et Goldfinger, G., *J. Chem. Phys.*, 1944, **12**, 115, 205, 332.