

Polymères de la méthacrylamide (*)

par

K. CRAUWELS et G. SMETS (Louvain)

RÉSUMÉ. — La polymérisation de la méthacrylamide fournit des polymères, dont la teneur en azote est fonction de la température à laquelle la réaction a été menée; au-dessus de 65°, le taux d'azote est trop faible, par suite de la mise en liberté d'ammoniacque. Cette réaction de désamination est catalysée par l'addition d'acide; l'énergie d'activation de cette réaction a été évaluée à 29 Kcal.

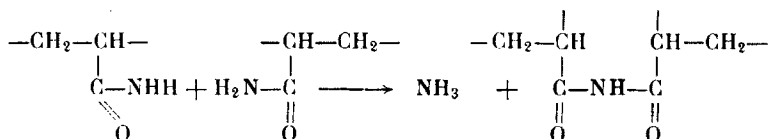
La constitution de ces polyméthacrylamides désaminées a été étudiée par comparaison avec des copolymères (acide-amide méthacryliques).

La différence des propriétés de solubilité, de même que l'allure totalement différente des courbes de titrage conductimétrique, excluent une constitution similaire. Une structure imidifiée, formée aux dépens des fonctions amides préexistantes, répond aux propriétés de ces polyméthacrylamides, partiellement appauvries en azote.

Les valeurs des paramètres r_1 et r_2 ont été déterminées dans le cas de la copolymérisation (acide méthacrylique-méthacrylamide); ils s'élèvent respectivement à 2 et $0,22 \pm 0,02$.

Les polyméthacrylamides, de même que les polyacrylamides, sont caractérisées par des propriétés de solubilité différentes, suivant le mode d'obtention de ces polymères, et suivant le traitement auquel ces polymères sont soumis.

En vue d'expliquer l'insolubilité croissante de la polyacrylamide, Staudinger et Urech ⁽¹⁾ ont admis la possibilité d'un pontage intermoléculaire, au départ de deux fonctions amides, avec formation d'une liaison imide, suivant le schéma :



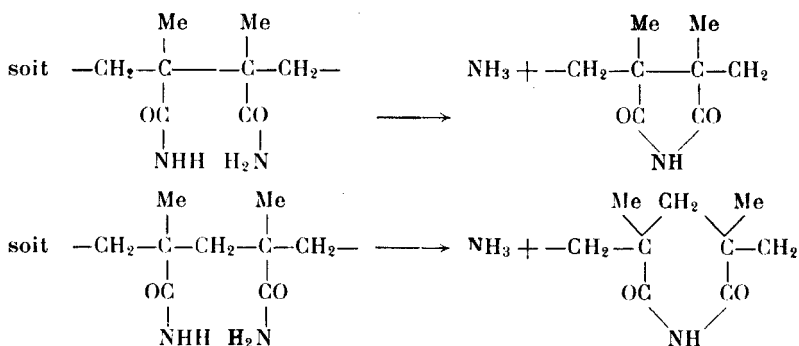
De telles condensations intermoléculaires doivent nécessairement s'accompagner d'une diminution du taux d'azote:

(*) Ce travail a été effectué dans le cadre du Centre d'Etudes des Hauts Polymères, Association de fait sous le patronage de l'I.R.S.I.A.

(¹) STAUDINGER-URECH, *Helvetica*, **42**, 1107-1133 (1929).

effectivement, alors que la teneur théorique de la polyméthacrylamide s'élève à 16,47 % d'azote, il est aisé d'obtenir des pourcentages de 12 %, voire même inférieurs. Se basant sur la polyfonctionnalité d'une telle polyamide, sans cependant exclure l'existence de quelques ponts intermoléculaires, un abaissement aussi considérable du taux d'azote entraînerait un nombre de cross-links inconciliable avec la solubilité de ces produits ⁽²⁾.

Plus récemment ⁽³⁾, la structure chimique de ces dérivés a été interprétée par l'hypothèse d'une condensation intramoléculaire; la diminution de la teneur en azote résulterait d'une imidification interne progressive suivant la réaction :



Dans le présent travail, nous nous sommes proposé d'étudier la nature de ces phénomènes, et d'arriver ainsi à leur interprétation.

1. Polymérisation de la méthacrylamide

L'amide méthacrylique à une concentration de 100 g/litre (1,17 M) a été polymérisée en solution aqueuse, sous atmosphère d'azote, en présence de 0,25 % de persulfate de potassium comme initiateur, à une température de 75° C. Le polymère précipite progressivement, à mesure qu'il se forme; la vitesse de polymérisation a été suivie gravimétriquement, après lavage répété du polymère à l'alcool éthylique et séchage ultérieur sous vide à 50° C.

La réaction est de premier ordre par rapport à la concentration en monomère (fig. 1); la constante de vitesse de dis-

⁽²⁾ J. P. FLORY, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 3083 (1941).

⁽³⁾ B. Pa., 19533-19534, 1947; KODAK (*U. S.*, 22 juillet 1946).

parition de la méthacrylamide est égale à $k_1 : 1,18 \cdot 10^{-4} \text{ sec.}^{-1}$.

La teneur en azote de ce polymère s'élève à 13,1 %, ce qui correspond à 51,7 % d'amide, soit 48,3 % d'imide (les pourcentages théoriques de la polyméthacrylamide et de la polyméthacrylimide s'élèvent respectivement à 16,47 et 9,15 % N_2).

Bien qu'insoluble dans l'eau, ce produit se dissout rapidement à froid dans l'acide formique; cette dissolution n'en-

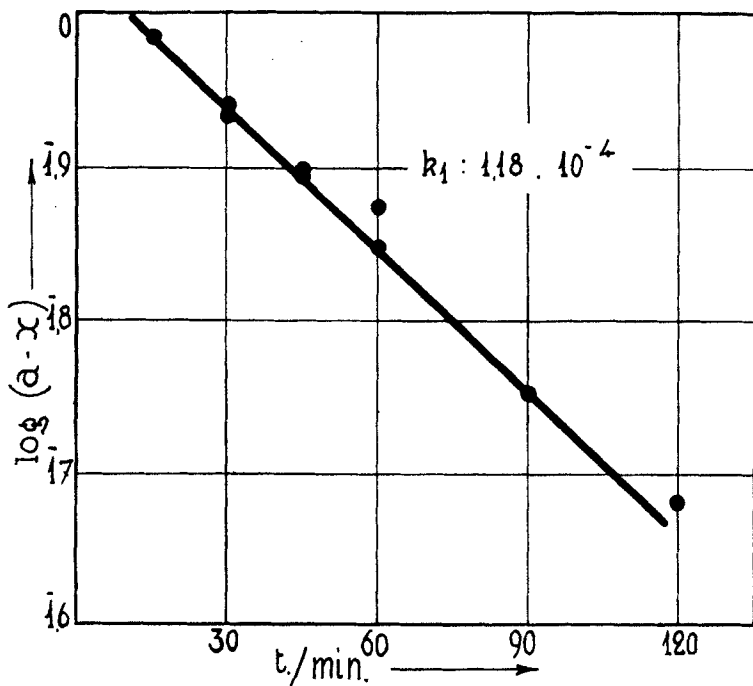


FIG. 1. — Vitesse de polymérisation de la méthacrylamide.
75° C; 0,10 % persulfate potassique; concentration : 10 g/100 cm^3 .

traîne qu'une modification très lente de la teneur en azote. En effet, reprécipité à l'alcool éthylique, le pourcentage d'azote passe de 13,1 à 13,05 %.

L'analyse au spectromètre infra-rouge de ce produit a été effectuée sur l'échantillon solide; elle révèle l'existence de liaisons hydrogènes très marquées (vibration N-H : 3.400; liaison hydrogène : 3.185); les propriétés de solubilité restreinte de ces polymères sont à rapprocher de ce fait. On ne retrouve plus dans le polymère la bande de vibration, correspondant à la liaison éthylénique du monomère (—C:C— : 1.631).

L'obtention d'amide polyméthacrylique pure n'est possible qu'en effectuant la polymérisation à une température inférieure à 65°; ainsi à cette température, en présence de 0,1 % de persulfate de potassium, à une concentration de 100 g/litre, il se forme un polymère soluble dans l'eau, dont le dosage répond pratiquement à la teneur théorique de la polyméthacrylamide (tr. 16,38 % Kjeld., calc. 16,47 % Kjeld.).

Toutes les polymérisations, menées à une température supérieure à 65° C entraînent la formation de polymères, dont la teneur en azote est plus faible; celle-ci ne dépend pas seulement de la température à laquelle la réaction a été menée, mais également de la durée du chauffage, à laquelle on soumet ultérieurement le polymère.

Dans le tableau ci-dessous, nous avons réuni les résultats obtenus; les essais 3 à 7 ont été effectués aux dépens de 500 mg de polymère dans 10 cm³ d'eau, sauf l'essai 5 dans l'acide formique pur.

Mode d'obtention	N, % Kjeld.	amide %	(η) à 25°
1. Polyméris. 75°C 10 % monomère 0,25 % persulfate K	13,1	53,8	2,26
2. Polyméris. 65°C 10 % monomère 0,1 % persulfate K (produit A)	16,38	98,7	3,05
3. Produit A 16 h. à 65°	14,6	74,4	1,75
4. Produit A 16 h. à 90°	14	66,1	2,04
5. Produit A 24 h. 20° dans l'acide formique (produit B)	13,6	60,7	2,18
6. Produit B 16 h. à 65°	13,58	60,5	2
7. Produit B 16 h. à 85°	13,51	59,5	1,8

Bien qu'il n'y ait pas de parallélisme entre la viscosité intrinsèque de ces polymères et leur pourcentage d'azote, on ne constate jamais d'accroissement viscosimétrique par traitement thermique ultérieur.

Par suite de l'insolubilité progressive du produit à mesure que la condensation se poursuit, et par suite de l'hétérogénéité croissante du milieu de réaction, les mesures de vitesse de réaction sont peu précises; nous avons toutefois mesuré les vitesses de dégagement d'ammoniaque en fonction du temps, en absence de tout acide, à 100°, 110° et 140° C (fig. 2). L'énergie d'activation a été évaluée au départ des inverses des temps, nécessaires à transformer, à ces trois températures, 5 %

des fonctions amides en imides correspondantes. Elle s'élève approximativement à 29 Kcal.

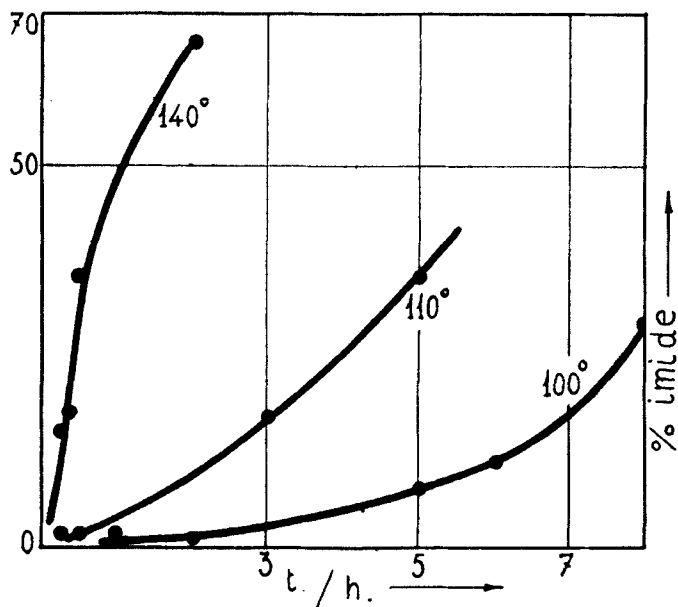


FIG. 2. — Vitesse de désamination de la polyméthacrylamide en solution aqueuse sous l'influence de la température.

L'arrachement d'ammoniaque aux dépens de ces polymères est considérablement catalysé par les acides; il est possible d'atteindre ainsi une teneur en imide, s'élevant à 67 % (essai 4). Suivant les calculs statistiques de Flory (⁴), on ne peut dépasser 87 % de fonctions amides imidifiées.

Produit de départ	Mode d'obtention	N ₂ %	Amide %	(η) _{25°}
16,38 % N ₂	+ 0,15 cm ³ HBr 65°	13,14	54,5	2
		12,65	44,8	
		12,1	40,3	
	+ 0,30 cm ³ HBr 90°	11,6	33,4	1,8
13,6 % N ₂	+ 0,15 cm ³ HBr 65°	13,6	60,7	1,9
		12,5	45,7	
		12,17	41	1,45
	+ 0,25 cm ³ HBr 85°	11,9	37,5	

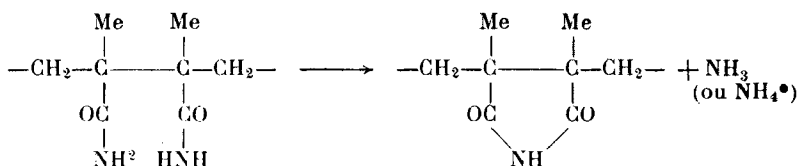
(⁴) FLORY, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1518 (1939).

De même que les essais précédents, ces expériences ont été menées sur 500 mg dans un volume total de 10 cm³; l'acide bromhydrique utilisé était à 48 % dans l'eau (durée 16 h.).

2. Constitution des polyméthacrylamides

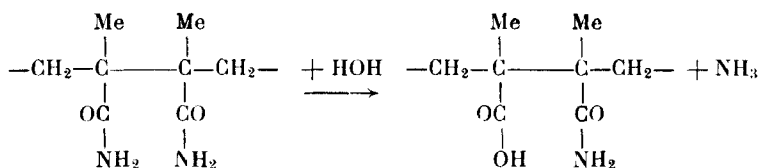
On peut se demander si la diminution de la teneur en azote est due soit à une imidification progressive, soit à la formation de groupes carboxylés libres; en effet, toutes ces réactions s'effectuent en présence d'eau, de même que la polymérisation elle-même. Les deux schémas suivants sont dès lors possibles :

1° Imidification interne



Dans ce cas, la teneur en azote peut varier de 16,47 % à 10,2 % suivant le calcul de Flory.

2° Hydrolyse de fonctions amides en fonctions acides



Dans ce cas, la teneur en azote pourrait théoriquement s'abaisser jusqu'à zéro.

a) En vue de répondre à cette alternative, nous avons tout d'abord synthétisé des copolymères à base d'acide méthacrylique et de méthacrylamide, à pourcentage variable en acide. Les paramètres r_1 et r_2 , rapports de constantes de vitesses de propagation, de ce système binaire ont été déterminés à cette occasion (voir partie expérimentale); ils s'élèvent à $r_1 : 2$ et $r_2 : 0,22 \pm 0,02$, l'indice 2 se rapportant à la méthacrylamide.

Les copolymères obtenus sont toujours beaucoup plus riches en acide méthacrylique que le mélange de départ (fig. 3). Du point de vue de leur solubilité, ces produits se différencient nettement des polyméthacrylamides désaminées;

en effet, ils sont solubles dans l'eau, si la teneur en amide dépasse 50 %, tels les copolymères titrant 9,32 et 11,44 % d'azote. Les polyméthacrylamides désaminées restent, au contraire, entièrement insolubles en solution aqueuse, malgré un taux d'azote éventuellement beaucoup plus élevé (13 à 14 %).

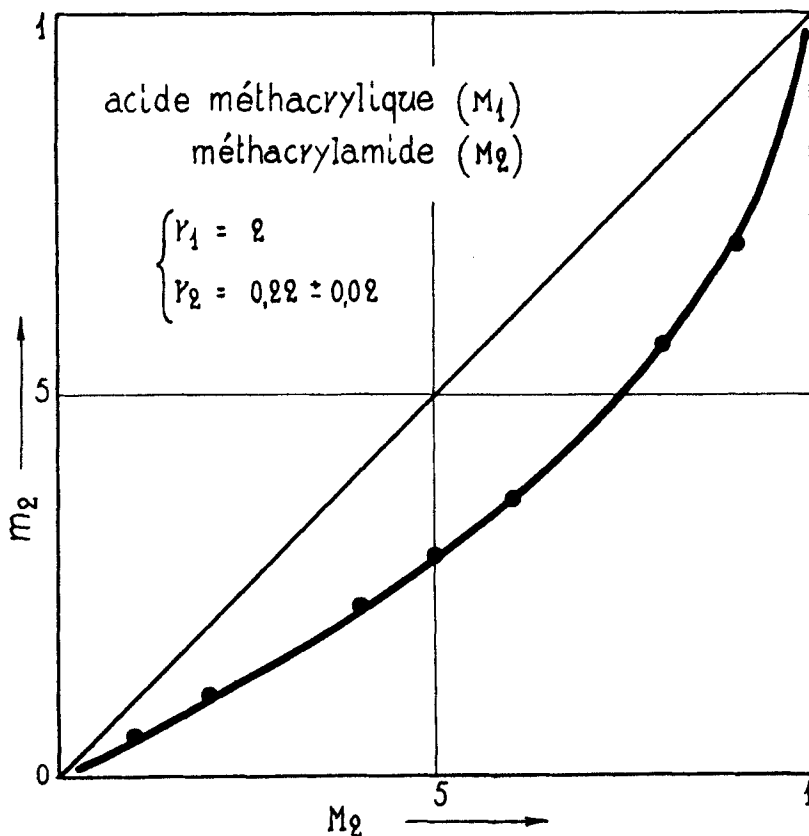


FIG. 3. — Copolymérisation acide méthacrylique-méthacrylamide.

Si la teneur en amide est trop basse, ces produits se dissolvent uniquement dans l'acide formique.

Notons également que le comportement viscosimétrique de leurs solutions aqueuses est anormal; il est à rapprocher de la nature polyélectrolytique de ces polymères.

b) Les différences les plus marquées ont toutefois été obtenues par le titrage conductimétrique de ces copolymères et des polyméthacrylamides.

Un échantillon de polyméthacrylamide à 16,38 % N_2 , et

deux échantillons de polymères à 13,2 et 11,8 % N_2 , obtenus au départ de ce dernier par traitement ultérieur, ont été dissous à froid dans des quantités déterminées de soude caustique décinormale. Par titrage conductimétrique en retour à l'acide chlorhydrique décinormal, les points d'équivalence ont été déterminés; les courbes présentent la forme d'un V arrondi (fig. 4, courbes *a* et *b*), ce qui diminue la précision. Au départ des quantités de soude décinormale consommées, on a calculé les teneurs en azote, correspondant à la formule acide-amide et à la formule amide-imide; les résultats sont renseignés dans le tableau suivant.

	Cm ³ . NaOH N/10 pr. 125 mg de polymère	Formule acide-amide	Formule amide-imide
Polymère à 16,38 % N_2 (courbe <i>a</i> ; fig. 4)	0,13	16,32 % N_2 0,9 % acide	16,35 % N_2 1,59 % imide
Polymère 13,2 % N_2	3,10	12,95 % N_2 21,3 % acide	13,57 % N_2 38 % imide
Polymère 11,8 % N_2 (courbe <i>b</i> ; fig. 4)	5,74	10 % N_2 39,4 % acide	11,32 % N_2 70,3 % imide

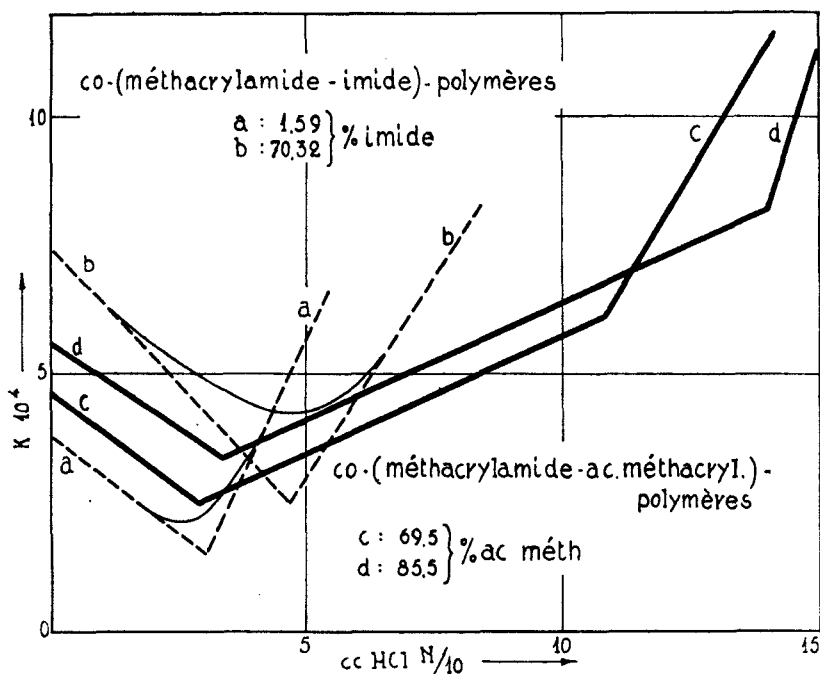


FIG. 4. — Titrages conductimétriques.

Courbes *a* et *b* : polyméthacrylamides désaminés.

Courbes *c* et *d* : co-(méthacrylamide-ac. méthacrylique)-polymères.

La correspondance des valeurs expérimentales aux valeurs calculées est suffisante, étant donné l'allure arrondie des courbes; elle est nettement meilleure pour la formule amide-imide dans le troisième cas.

Les copolymères amide-acide méthacryliques ont également été dosés conductimétriquement, après addition d'un excès de soude décinormale, et titrage en retour. Dans ces cas-ci, l'allure des courbes de conductivité est totalement différente (courbes *c* et *d*; fig. 4). Une première partie descendante du diagramme correspond à l'excès de soude ajouté; la seconde partie, sous forme de palier incliné, correspond au déplacement des groupes acides méthacryliques par l'acide chlorhydrique; enfin, la troisième partie indique l'accroissement de conductivité prononcé, dû à l'excès d'acide minéral additionné en fin de titrage.

La longueur du palier, constituant la seconde partie de ces courbes, est proportionnelle à la teneur en acide méthacrylique, au sein de ces copolymères (6^e colonne du tableau suivant).

Les résultats obtenus aux dépens de six copolymères différents sont renseignés ci-dessous; nous y avons indiqué successivement la composition du mélange de départ, la composition du copolymère obtenu, calculée au départ de la teneur en azote, le nombre de centimètres cubes d'acide chlorhydrique décinormal correspondant au palier incliné de la courbe de titration, et, enfin, la composition molaire du copolymère sur la base du titrage conductimétrique. L'indice 1 se rapporte à l'acide méthacrylique; M_1 et m_1 expriment respectivement les teneurs molaires de cet acide dans le mélange de départ, et au sein du copolymère.

Etant donné le rendement considérable de ces copolymérisations, ces expériences n'ont pu servir à établir les constantes r_1 et r_2 de cette copolymérisation; elles ont été reprises, à cette fin, ultérieurement (voir *Partie expérimentale*).

Mélange de départ		Copolymère obtenu			Cm ³ . ac. chlorh. N/10 pr. 100 mg polymère sodique	m_1 au départ de % N ₁	m_1 titrage conductim.
M_1	M_2	m_1	Rendt.	N ₂ %			
0,1	0,9	0,346	15,4	10,73	3,15	34,6	26,8
0,2	0,8	0,459	27,3	8,92	5,2	45,9	44,5
0,4	0,6	0,608	41,4	6,45	7,05	60,8	60,15
0,5	0,5	0,696	49,7	5	8,1 (courbe <i>c</i> ; fig. 4)	69,6	69,3
0,6	0,4	0,757	57,4	4	9	75,7	77,3
0,8	0,2	0,854	48,9	2,4	10,05 (courbe <i>d</i> ; fig. 4)	85,4	85,6
0,9	0,1	0,923	42,1	1,25	—	—	—

La concordance satisfaisante, entre les résultats conductimétriques et les valeurs calculées au départ des pourcentages d'azote, justifie l'utilisation de la méthode conductimétrique dans l'analyse de ces produits.

De la comparaison de ces résultats, et de l'allure nettement distincte des courbes de titration, on peut conclure que le traitement thermique des polyméthacrylamides donne lieu à la formation de produits de constitution, totalement différente des copolymères acide méthacrylique-méthacrylamide. La structure qui répond le mieux à leurs propriétés, est une structure imidifiée, au départ des fonctions amides préexistantes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

L'amide méthacrylique a été préparée au départ de méthacrylate de méthyle, par agitation durant 8 heures avec un excès d'ammoniaque concentrée. Après évaporation, l'amide est purifiée par cristallisation de sa solution benzénique.

L'acide méthacrylique a été obtenu par saponification alcaline du méthacrylate de méthyle à la potasse alcoolique; après évaporation de l'alcool, le résidu est acidifié à l'acide sulfurique. Une partie de l'acide méthacrylique se sépare sous forme d'une couche huileuse; après décanation, la solution est épuisée à l'éther. L'acide méthacrylique a été purifié par rectification soignée à la distillation, en présence de poudre de cuivre comme stabilisant. La polymérisation de l'amide a été effectuée en solution aqueuse à une concentration de 10 %, avec 0.1 et 0.25 % de persulfate de potassium, comme initiateur, à diverses températures au thermostat, sous atmosphère d'azote. La période d'induction est très courte. Le polymère précipite à mesure qu'il se forme; sinon on le précipite par addition d'alcool éthylique.

Les vitesses de désamination de la polyméthacrylamide ont été suivies en ampoules scellées à 100°, 110° et 140° C, au départ d'un polymère contenant 15,98 % N₂ (93,4 % amide), en solution aqueuse de 4 g/litre. Les ampoules sont retirées à des temps déterminés et l'ammoniaque libérée est titrée à l'acide chlorhydrique.

Temps/h	100° C		T/h.	110° C		T/min	140° C	
	Mg N ₂ /100 mg prod.	% imidification		Mg N ₂ /100 mg.	% imidification		Mg N ₂ /100 mg.	% imidification
2	0,075	1,05	1/4	0,104	1,39	10	0,36	4,91
5	0,576	7,88	1/2	0,100	1,37	15	1,1	15
6	0,808	11,0	1	0,138	1,88	20	1,31	17,9
8	2,17	29,7	3	1,26	17,2	30	2,6	35,5
			5	2,61	35,6	120	4,85	66,2

La copolymérisation (acide méthacrylique-méthacrylamide) a été effectuée en concentration molaire pour la somme des concentrations

des deux monomères, en solution aqueuse à 50° en présence de 0,25 % de persulfate de potassium.

Les ampoules ont été enlevées après 25 minutes de réaction. Grâce aux faibles rendements, les paramètres r_1 et r_2 ont pu être calculés par approximation successive; leurs valeurs ont été contrôlées par la méthode graphique.

Copolymérisation acide méthacrylique-méthacrylamide

M_1	M_2	Rendt.	% N_2	m_1	m_2
0,1	0,9	3,99	11,44	0,305	0,695
0,2	0,8	2,93	9,32	0,431	0,568
0,4	0,6	4,2	5,86	0,641	0,359
0,5	0,5	5	4,7	0,714	0,286
0,6	0,4	5,5	3,62	0,779	0,221
0,8	0,2	4,9	1,69	0,896	0,104
0,9	0,1	5,3	0,84	0,947	0,053

Les valeurs correspondantes de r_1 et r_2 s'élèvent respectivement à 2 et $0,22 \pm 0,02$.

Les mesures conductimétriques ont été effectuées au Philipscope Philips, à 20° C.

*
* *

Les auteurs remercient l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture (I. R. S. I. A.) de l'aide qu'il a accordée au laboratoire, ainsi que du prêt d'instruments scientifiques.

UNIVERSITEIT TE LEUVEN,
Laboratorium
voor Macromoleculaire Scheikunde.