

Initiation aux réactions de polymérisation :

COPOLYMERISATION DES ACRYLAMIDES EN SOLUTION AQUEUSE

par Dominique ADÈS,
Université Paris-Nord, Villetaneuse.

Ce travail a été présenté au concours :

« TRANSFORMATION DE LA MATIERE »

organisé par :

- * La Société Chimique de France,
- * Le Musée National des Sciences et de l'Industrie, et
- * L'Union des Industries Chimiques, le 16 septembre 1982 ;

il a remporté le premier prix *ex aequo* avec deux autres projets.

Résumé.

Présentation d'une technique de polymérisation radicalaire en solution aqueuse qui permet en un laps de temps très court, de visualiser les effets d'une réaction de polymérisation. Cette expérience remplit toutes conditions de sécurité et ne nécessite que des moyens modestes. Elle s'applique donc particulièrement bien à une présentation devant les élèves de l'enseignement secondaire.

INTRODUCTION.

La transformation des molécules simples appelées monomères en un polymère, fait appel à plusieurs types de réactions chimiques plus ou moins spectaculaires, qui ont en commun l'enchaînement covalent de ces molécules simples. Ces réactions de polymérisation peuvent être classées en 2 groupes principaux [1] :

— les *polycondensations*,

généralement assez lentes, qu'on utilise notamment pour la fabrication de polyamides ou nylons, de résines époxydes, etc ;

— les polymérisations en chaîne,

qu'elles soient radicalaires ou ioniques, permettant d'obtenir les polyvinyliques, les polyacryliques, les polyoléfines, etc.

L'utilisation, largement répandue dans le domaine public, de colles et résines époxydes ou polyuréthanes, fournit des exemples de polycondensations de petites molécules pour conduire à un matériau tridimensionnel de résistance mécanique élevée; cette polymérisation est assez peu spectaculaire en raison du passage lent des molécules simples aux macromolécules.

Il est relativement courant de présenter la polymérisation sous forme d'une réaction rapide de polycondensation entre deux réactifs, à savoir la synthèse d'un polyamide 6-6 ou 6-10 (*), par prélèvement d'un film de polymère formé à l'interface de deux solutions non miscibles contenant chacune un réactif :

- le chlorure d'adipoyle ou de sébacoyle en solution organique d'une part,
- l'hexaméthylène diamine en solution aqueuse d'autre part.

Cette technique, très connue, présente cependant plusieurs inconvénients importants :

- 1) Elle représente très mal la polycondensation telle qu'elle est utilisée dans la réalité.
- 2) Elle est relativement dangereuse dans la mesure où sont manipulés, à la fois, un chlorure d'acide (produit particulièrement agressif) et un solvant chloré ou benzénique, toxique dont il convient de se débarrasser sans le jeter dans un évier.
- 3) Elle est onéreuse, car elle fait appel à des produits relativement peu courants d'une part et difficiles à manipuler d'autre part; ceci n'a pas manqué de conduire certains commerçants à proposer en kits des doses toutes prêtes pour la démonstration. En raison du prix de ces kits, le démonstrateur hésite à renouveler plusieurs fois la même expérience.

Les réactions de polymérisation ionique ou radicalaire sont généralement délicates à réaliser et l'objet de cette publication

(*) Les polyamides courants peuvent être considérés comme provenant d'une condensation entre un ω -diacide et une ω -diamine. Dans le cas où chacun de ces deux monomères possède un squelette carboné linéaire, il est usuel de désigner le polymère résultant par les nombres d'atomes de carbone :

- 1) de la diamine,
- 2) du diacide.

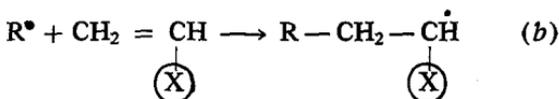
est de présenter une polymérisation radicalaire facile à réaliser, ne présentant pas de danger et spectaculaire par la rapidité de la transformation macroscopique.

I. RAPPELS SUR LES REACTIONS DE POLYMERISATION RADICALAIRE.

Ce sont des réactions qui permettent de transformer des molécules insaturées (le plus fréquemment de type vinylique) monomères, en macromolécules, par polyaddition radicalaire sur les doubles liaisons.

Les réactions de polymérisation radicalaire sont des réactions en chaîne qui font intervenir 3 étapes principales :

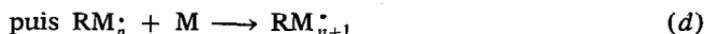
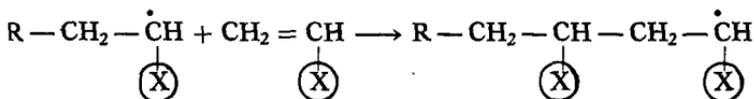
1) *Amorçage* :



(a) : génération d'un radical libre primaire à partir d'un générateur de radicaux libres A (amorceur).

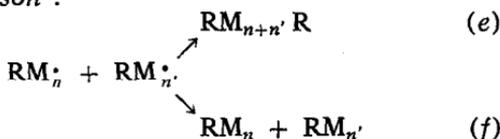
(b) : addition du radical libre primaire sur la double liaison de la molécule monomère, conduisant à un nouveau radical libre.

2) *Propagation* (croissance) :



(c) et (d) : additions successives de molécules monomères sur le radical libre porté par l'extrémité de la chaîne polymère.

3) *Terminaison* :

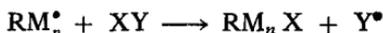


(e) : terminaison par recombinaison de radicaux libres.

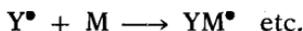
(f) : terminaison par dismutation.

Différentes réactions secondaires peuvent intervenir, qui modifient les dimensions moléculaires des macromolécules formées : ce sont les réactions de transfert des radicaux libres qui peuvent se produire sur tous les constituants du système (monomère, amorceur, solvant, polymère, impuretés éventuelles, etc.).

Si XY est la molécule sur laquelle se fait le transfert, on peut écrire :



puis :



Les réactions de polymérisation radicalaire sont exothermiques ($\sim 60 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et si l'énergie thermique formée n'est pas éliminée, elle conduit la réaction en chaîne à un régime explosif. Les polymérisations réalisées en solution ne peuvent pratiquement pas atteindre le régime explosif ; l'inertie thermique du solvant permet la « dilution » de l'exothermie de la réaction et le maintien d'une fluidité suffisante du système pour permettre aisément l'élimination de la chaleur de réaction.

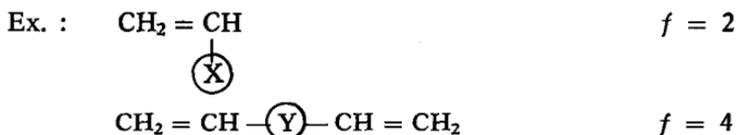
La structure du polymère résultant dépend étroitement de la fonctionnalité moyenne des monomères initiaux.

La fonctionnalité moyenne est définie par :

$$\bar{f} = \frac{\sum_i n_i f_i}{\sum_i n_i}$$

dans laquelle n_i représente le nombre de molécules monomères de fonctionnalité f_i .

La fonctionnalité est le nombre de liaisons covalentes susceptibles d'être établies par une molécule monomère, au cours d'une polymérisation bien déterminée.



Si $\bar{f} = 2 \longrightarrow$ polymère linéaire.

Si $\bar{f} > 2 \longrightarrow$ polymère tridimensionnel.

II. LA POLYMERISATION DES ACRYLAMIDES.

Les acrylamides sont des produits très solubles dans l'eau ; ils se prêtent donc facilement à une polymérisation en solution

aqueuse à une concentration située aux alentours de 10 à 20 % en masse.

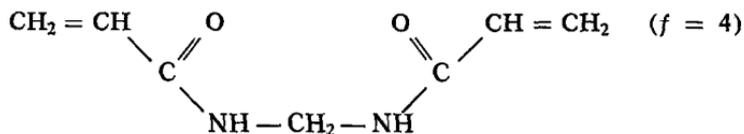
Les monomères polymérisés.

Il s'agit de mélanges de deux monomères (comonomères) dont la polymérisation va conduire à des copolymères. On peut utiliser :

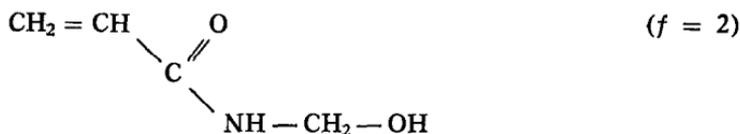
— soit le système « acrylamide



couplé avec le méthylène *bis* acrylamide » :



— soit le système « méthylolacrylamide

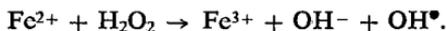


couplé avec le méthylène *bis* acrylamide ($f = 4$) ».

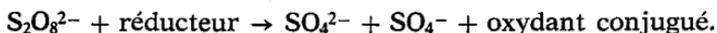
La proportion relative du monomère tétrafonctionnel peut varier entre 0 et 10 %. De bons résultats sont obtenus avec un taux de 2 %. Dans le cas d'un taux de tétrafonctionnel égal à 0 % (homopolymérisation), il se forme un polymère linéaire totalement soluble dans la phase aqueuse. Si la concentration en tétrafonctionnel est non nulle, il se forme un réseau tridimensionnel totalement insoluble dans le solvant malgré le caractère fortement hydrophile du système.

Les amorceurs de polymérisation.

Tout générateur de radicaux libres hydrosolubles convient. Il est néanmoins commode d'utiliser un système redox (oxydo-réducteur) permettant de générer des radicaux libres primaires à la température ambiante. L'exemple classique de générateur de radicaux libres par oxydo-réduction est le réactif de FENTON : sel de fer II - peroxyde d'hydrogène.



Dans notre cas, il est préférable d'utiliser comme oxydant le peroxydisulfate d'ammonium : 2NH_4^+ , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ou de sodium : 2Na^+ , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, dans la proportion de quelques % par rapport aux monomères.



Différents réducteurs peuvent être utilisés : sulfite de sodium, thiosulfate de sodium [2]. Mais les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant le diméthylaminopropionitrile (DMAPN) dans le cas de la polymérisation du système « acrylamide-méthylène *bis* acrylamide » ou le TEAG (mélange plus ou moins complexe d'amines dans le glycol) dans le cas de la polymérisation du système « méthylolacrylamide-méthylène *bis* acrylamide ».

Avantages de ces systèmes monomère-amorceur.

* A condition de respecter les règles minimales d'hygiène en chimie et malgré son classement dans la catégorie « toxique », l'acrylamide est ici un monomère peu dangereux car c'est un solide peu volatil (il en serait tout autrement dans le cas d'une utilisation industrielle). Il est peu coûteux, très soluble dans l'eau et présente une excellente polymérisabilité radicalaire. Il peut être aisément stocké sans modification. Le méthylolacrylamide, généralement commercialisé en solution aqueuse stable est encore moins dangereux car il possède une toxicité dix fois moindre et ne peut émettre de poussières. Le méthylène *bis* acrylamide possède vraisemblablement une toxicité comparable à celle de l'acrylamide.

* Le solvant de la polymérisation est l'eau et ne présente donc pas de problèmes de toxicité ni d'élimination.

* Les peroxydisulfates sont hydrosolubles et peuvent être stockés quelque temps en solution aqueuse, ce qui élimine les risques liés au stockage des comburants dans certains locaux.

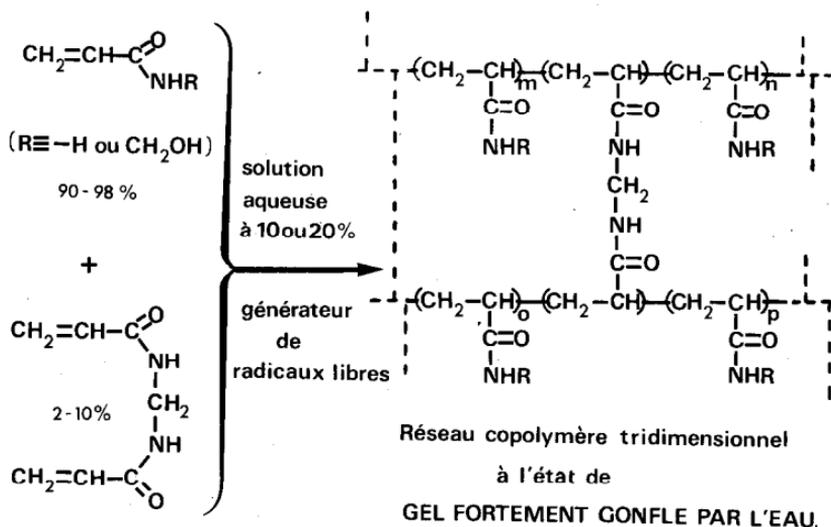
* Les réducteurs sont aussi très solubles dans l'eau et peuvent être stockés soit à l'état pur, soit en solution aqueuse, soit en mélange avec les monomères dissous.

* La polymérisation peut être réalisée à l'air en des temps variant entre quelques secondes et quelques minutes selon les concentrations relatives des réactifs. Outre cette rapidité nécessaire à une bonne démonstration, l'expérience permet de montrer le dégagement thermique lié à la polymérisation (la température du gel peut atteindre 70-80°C très rapidement!) Le gel gonflé peut être aisément sorti intégralement du récipient où il

s'est formé ; il n'est pas collant. Le gonflement par l'eau provoque la tension du réseau et, de ce fait, une sonorité métallique au choc. Après complète polymérisation, il n'est plus toxique du tout.

Polymères obtenus.

La formation de la structure macromoléculaire peut être représentée comme suit :



III. PARTIE EXPERIMENTALE.

Les conditions expérimentales n'étant pas sévères, aucun matériel sophistiqué n'est nécessaire. Ce paragraphe va décrire l'ensemble des dilutions à effectuer ainsi que le matériel strictement nécessaire, et présentera quelques exemples de polymérisation non limitatifs.

Préparation des solutions mères.

- a) *Mélange monomère acrylamide-N, N' méthylène bis acrylamide :*

On utilise une solution contenant 20 g de mélange dans 80 g d'eau (~ 20 %). Le mélange de monomères contient 18 à 19 g d'acrylamide pour environ 1,5 g de méthylène *bis* acrylamide. La dissolution peut se faire :

— soit en versant le mélange dans l'eau,

— soit en dissolvant d'abord l'acrylamide puis le méthylène *bis* acrylamide mais pas l'inverse car la solubilité du méthylène *bis* acrylamide dans l'eau pure est insuffisante.

On peut ajouter à la solution quelques milligrammes d'un colorant tel que le bleu de bromothymol qui permet alors de déceler par colorimétrie les modifications de pH liées à la réaction d'oxydo-réduction de l'amorçage et de rendre l'expérience encore plus attrayante.

b) Mélange monomère méthylolacrylamide-N, N' méthylène bis acrylamide :

On utilise pur le mélange commercialisé par Rhône-Poulenc sous la dénomination « Rocagil BT/2 ». Il s'agit d'une solution à 40 % dans l'eau d'un mélange des deux monomères 98 - 2 %. Comme pour le couple précédent, on peut ajouter un peu de bleu de bromothymol. (Le Rocagil est utilisé pour l'étanchéification des ouvrages d'art souterrains, tout comme l'était quelque temps auparavant le mélange acrylamide-N, N' méthylène *bis* acrylamide).

c) Solution de peroxydisulfate d'ammonium ou de sodium :

On dissout 16 ou 17 g de peroxydisulfate dans 100 cm³ d'eau.

Il est préférable de ne pas réaliser ces solutions plus de deux ou trois semaines à l'avance sous peine de voir leur efficacité diminuer très fortement dans le temps, tout particulièrement dans le cas du peroxydisulfate de sodium.

d) DMAPN et TEAG : ils sont employés purs.

Manipulation.

Les polymérisations sont effectuées dans des récipients transparents en matière plastique ou en verre (bêchers d'environ 50 cm³). Le prélèvement des différents réactifs et leur dilution sont effectués au moyen de seringues « jetables » de 2 cm³ (DMAPN ou TEAG) et 5 cm³ (monomères et persulfates) dont la précision est amplement suffisante. Il convient de repérer chacune de ces seringues afin de ne pas les intervertir. Un jeu de 3 seringues (réutilisables) est donc nécessaire.

L'eau à utiliser peut être l'eau du robinet. Dans certains cas cependant, et selon son pH, sa dureté et la présence éventuelle de gaz, la prise en masse peut être fortement ralentie. Dans ces cas, l'eau permutée ou distillée est préférable.

Mode opératoire type.

1) Prélèvement et dilution éventuelle de la solution-mère des monomères puis transvasement dans le récipient de la réaction.

2) Prélèvement du TEAG ou du DMAPN et mélange avec la solution des monomères ; la solution ainsi constituée est parfaitement stable.

3) Prélèvement et dilution éventuelle de la solution-mère du persulfate puis addition à la solution précédente sous vive agitation manuelle ; la polymérisation démarre aussitôt.

La prise en masse peut être quasi instantanée ou demander quelques minutes selon les concentrations relatives utilisées. Lorsque la prise en masse est rapide (quelques secondes), on constate une forte élévation de température liée au dégagement thermique de la polymérisation. Le changement de coloration (du bleu au vert, puis au jaune) peut se produire avant ou après la prise en masse.

Le tableau n° 1 donne une indication sur les temps de prise en masse obtenus pour différentes concentrations.

Après la polymérisation, le gel de polymère est facilement détaché du récipient qui le contient et manipulé sans danger. Il ne colle pas et se réduit facilement en poudre malgré sa forte proportion d'eau.

L'évaporation lente de l'eau contenue dans le gel conduit à un durcissement de l'échantillon qui prend alors l'aspect d'une matière plastique.

IV. TOXICITE DES PRODUITS EMPLOYES [3].

A titre indicatif, différents renseignements toxicologiques sur les produits employés sont donnés ci-après :

ACRYLAMIDE : J.O. des communautés européennes 1979 :

	toxique.
U.S.A. :	modérément toxique.
SUISSE :	classe 3 (sur 5 classes).
(**) LD ₅₀ (rat) :	170 mg. kg ⁻¹ par voie orale,
LD ₅₀ (lapin) :	1 000 mg. kg ⁻¹ par voie cutanée.

DMAPN : J.O. des communautés européennes 1979 :

	nocif.
U.S.A. :	très légèrement toxique.
SUISSE :	classe 4.
(**) LD ₅₀ (rat) :	2 600 mg. kg ⁻¹ par voie orale,
LD ₅₀ (lapin) :	1 410 mg. kg ⁻¹ par voie cutanée.

ROCAGIL BT (ou BT/2) : J.O. des communautés européennes 1979 :
nocif.

U.S.A. : très légèrement toxique.
 SUISSE : classe 4.
 (**) LD₅₀ (rat) : 1 800 mg. kg⁻¹ par voie orale.

METHYLENE BIS ACRYLAMIDE : pas de données.

Rocagil	Acrylamide					Temps de	
BT/2	Méthylène	TEAG	DMAPN	Na ₂ S ₂ O ₈	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	prise en	Remarques
+ H ₂ O (cm ³)	bis Acrylamide (cm ³)	(cm ³)	(cm ³)	+ H ₂ O (cm ³)	+ H ₂ O (cm ³)	masse (secondes)	
2	-	0,2	-	2	-	instantané	solutions fraîches et de 5 semaines.
2 + 3	-	0,2	-	2 + 3	-	10	solutions fraîches.
2 + 3	-	0,2	-	2 + 3	-	20	solutions de 5 semaines.
5	-	0,2	-	2 + 3	-	5 - 6	solutions fraîches.
5	-	0,2	-	-	2 + 3	20	solutions fraîches.
-	5	0,2	-	-	2 + 3	18	solutions fraîches.
-	5	0,2	-	2 + 3	-	60	solutions de 5 semaines.
-	5	0,2	-	-	2	7	solutions fraîches.
2 + 3	-	-	0,5	2 + 3	-	4 - 5	solutions fraîches.
-	5	-	0,5	2 + 3	-	5	solutions fraîches.
-	5	-	0,5	-	2 + 3	6	solutions fraîches.

Tableau n° 1

PEROXYDISULFATE DE SODIUM : à peu près la même classification que l'acrylamide.

(**) LD₅₀ (souris) : 226 mg. kg⁻¹,

LD_{LO} (lapin) : 178 mg. kg⁻¹.

TEAG : pas de données, si ce n'est la toxicité du glycol.

GLYCOL : J.O. des communautés européennes 1979 :
non classé.

U.S.A. : très légèrement toxique.

SUISSE : classe 5.

(**) LD₅₀ (rat) : 5 840 mg. kg⁻¹ par voie orale.

(**) LD₅₀ : pour un animal bien défini, ce terme correspond à la dose létale de 50 % d'une population testée.

LD_{LO} : c'est la dose minimale ayant entraîné la mort d'un animal ou d'une personne à une date donnée.

En conclusion, la toxicité de l'ensemble des produits utilisés est relativement modérée et pour l'utilisation ponctuelle décrite ici, ils représentent un danger minimum. Il convient cependant de prévenir l'utilisateur qu'il manipule des produits chimiques et que cela nécessite des règles d'hygiène élémentaires.

V. LES PRODUITS ET LEURS TARIFS 1983 (hors-taxes).

Les produits utilisés sont :

- soit des produits courants de laboratoire (acrylamide, méthylène bis acrylamide, méthylolacrylamide, persulfates, DMAPN, bleu de bromothymol),
- soit des produits industriels formulés (Rocagil, TEAG).

En ce qui concerne les produits de laboratoire (tableau n° 1), il existe de nombreux fournisseurs et quatre d'entre eux ont été sélectionnés pour information :

JANSSEN CHIMICA,	Citrail - Bât. 5/1 b, avenue du Général-Leclerc, 93500 Pantin. Tél. : 840.62.62.
PROLABO,	12, rue Pelée, 75011 Paris. Tél. : 355.44.88.
OSI,	141, rue de Javel, 75739 Paris Cedex 15. Tél. : 554.97.31.
TOUZAR & MATIGNON,	8, rue Eugène-Hénaff, 94400 Vitry/Seine. Tél. : 680.85.21.

Fournisseur	JANSSEN	PROLABO	OSI	TOUZAR & MATIGNON
Produit				
Acrylamide	réf. 14,857-1 : 32,00F/500g	réf. 20761298 : 126,00F/1kg	réf. A 1500 : 41,30F/250g 94,00F/1kg	-
Méthylène bis Acrylamide	réf. 14,607-2 : 41,00F/100g	-	-	-
Méthylol acrylamide N-Hydroxyméthyl acrylamide	-	-	Produit BDH : réf. 28 653 : 170,00F/250g	-
Peroxydisulfate de sodium	réf. 21,623-2 : 56,00F/1kg	réf. 28000236 : 93,00F/250g	réf. S 1505 : 24,80F/250g 55,00F/1kg	Réf. 690 013 62 : 24,00F/1kg.
Peroxydisulfate d'ammonium	réf. 21,558-9 : 30,00F/100g 36,00F/500g	Réf. 2129929 : 42,30F/1kg	Réf. A 3260 : 44,70F/1kg	Réf. 690 002 19 : 24,00F/1kg
Bleu de bromothymol	réf. 11,441-3 : 25,00F/1g réf. 11,442-1 : 42,00F/5g	réf. 34033105 : 60,00F/5g	-	-
D.M.A.P.N.	réf. 23,448-6 : 61,00F/100ml	-	réf. D 632 : 42,50F/100ml	-

Tableau n° 2

Les critères de choix d'un fournisseur doivent être essentiellement des critères de prix, de délais et de conditionnement, la pureté des réactifs n'ayant que peu ou pas d'importance ici.

Pour le Rocagil BT/2 et le TEAG, il n'existe pas, à l'heure actuelle, de revendeurs pour les petites quantités.

La Société SOPROSOIE commercialise le produit industriel :
42, rue H.-Bouchard, 69270 Rochetaille-sur-Saône -
Boîte postale 5.

BIBLIOGRAPHIE

-
- [1] G. CHAMPETIER et L. MONNERIE. — *Introduction à la chimie macromoléculaire*. Masson et C^{ie} éditeurs, 1969.
 - [2] T. TSURUTA et F. O'DRISCOLL. — *Structure and mechanism in vinyl polymerization*. Marcel Dekker inc. N.Y., 1969.
 - [3] N.-I. SAX. — *Dangerous properties of industrial materials*. Van Nostrand Reinhold company N.Y. 5^e ed.
-