

Dérivés N-vinylques

II. Copolymérisation de l'isocyanate d'isopropényle ⁽¹⁾

par

R. HART et A. VAN DORMAEL (Mortsel-Anvers)

SUMMARY :

Isopropenyl isocyanate was copolymerised with methyl acrylate and styrene. The reactivity ratios r_1 and r_2 are calculated:
methyl acrylate — isopropenyl isocyanate $r_1 = 0.8, r_2 = 0.08$.
styrene — isopropenyl isocyanate $r_1 = 7, r_2 = 0.14$.

These results are discussed according to the theory of Alfrey and Price. The isocyanate group acts as an electron donor. This is in agreement with the mesomeric structures usually assigned to the aliphatic isocyanates.

Selon les équations semi-empiriques d'Alfrey et Price ⁽²⁾, le comportement d'un dérivé vinylique lors de sa copolymérisation avec d'autres monomères vinyliques est déterminé par deux paramètres, Q et e, caractéristiques du monomère étudié.

Le paramètre Q représente la réactivité du radical issu du monomère et est fonction principalement des possibilités de stabilisation par résonance de ce radical. L'autre paramètre, e, représente la polarité de la liaison éthylénique et est fonction de la densité électronique de celle-ci.

Ces deux paramètres sont influencés par les substituants de la liaison éthylénique des monomères vinyliques.

La littérature renseigne les valeurs de Q et e pour un grand nombre de monomères ^(3, 4, 5a). A notre connaissance, l'influence

⁽¹⁾ 1^e Communication, voir : R. HART, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **65**, 291 (1956).

⁽²⁾ T. ALFREY, Jr. et C. C. PRICE, *J. Polymer Sci.*, **2**, 101 (1947).

⁽³⁾ C. C. PRICE, *J. Polymer Sci.*, **3**, 772 (1948).

⁽⁴⁾ F. R. MAYO et C. WALLING, *Chem. Revs.*, **46**, 191 (1950).

⁽⁵⁾ T. ALFREY, Jr., J. J. BOHRER et H. MARK, « *Copolymerization* », Interscience, New York : (a) p. 91, (b) p. 14, (c) p. 12, (d) p. 20 (1952).

de groupes isocyanates directement fixés à la liaison double n'a toutefois pas encore été décrite.

Au cours du présent travail nous avons copolymérisé l'isocyanate d'isopropényle (IV) avec deux monomères de polarités très différentes : l'acrylate de méthyle et le styrène.

PARTIE EXPÉRIMENTALE (*)

Monomères

L'*isocyanate d'isopropényle* a été préparé aux dépens du chlorure de méthacroyle et de l'azoture de sodium selon une méthode décrite précédemment (¹).

L'*acrylate de méthyle* et le *styrène* (produits commerciaux) ont été purifiés par lavages répétés à la soude et à l'eau distillée, puis séchés sur chlorure de calcium.

Les monomères ont été distillés sous pression réduite dans un courant d'azote.

Solvants

L'isocyanate d'isopropényle réagit très facilement avec l'eau; le benzène déthiophéné et l'hexane utilisés ont été séchés sur sodium.

Copolymérisation

Des quantités exactement mesurées des solutions benzéniques de monomères et d'initiateur (azo-bis-isobutyronitrile) ont été introduites sous azote dans des ampoules de verre.

Pour la copolymérisation avec l'acrylate de méthyle la concentration totale en monomères était de 1.66 moles/litre et celle de l'initiateur de 1.05×10^{-3} moles/litre.

Lors de la copolymérisation avec le styrène, la concentration totale en monomères était de 3.33 moles/litre et celle de l'initiateur de 4.12×10^{-3} moles/litre.

Après scellage des ampoules les polymérisations ont été effectuées dans un thermostat à 60°.

Les copolymères ont été isolés par précipitation dans l'hexane et séchés sous vide. La teneur en isocyanate a été déterminée par analyse d'azote (Kjeldahl-Cole) (**).

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION

Les tableaux I en II indiquent les résultats des essais de

(*) En collaboration avec F. DEVRIENDT.

(**) Les analyses ont été effectuées sous la direction de M.L. MOELANTS, dr. sc.

copolymérisation. M_2 est la fraction molaire de l'isocyanate d'isopropényle dans le mélange initial des monomères. M_2' est une valeur moyenne de la fraction molaire de l'isocyanate d'isopropényle dans le mélange des monomères, valeur corrigée en tenant compte des quantités de monomères consommées au cours de la copolymérisation^(5b). Les valeurs m_2 représentent les fractions molaires de l'isocyanate d'isopropényle dans les copolymères formés.

TABLEAU I
Copolymérisation acrylate de méthyle-isocyanate d'isopropényle

N°	M_2	M_2'	% N	m_2	Durée (min)	Rendement (%)
11	0.100	0.099	1.82	0.108	90	20.3
12	0.200	0.202	3.02	0.185	110	20.1
13	0.400	0.408	5.39	0.328	160	17.8
14	0.600	0.612	6.98	0.423	180	11.9
15	0.800	0.811	8.82	0.532	360	7.9
16	0.900	0.904	10.42	0.625	1470	3.0

TABLEAU II
Copolymérisation styrène-isocyanate d'isopropényle (durée : 65 h)

N°	M_2	M_2'	% N	m_2	Rendement (%)
21	0.100	0.125	0.27	0.020	39.5
22	0.200	0.240	0.59	0.043	35.1
23	0.400	0.441	1.42	0.103	25.1
24	0.600	0.633	2.65	0.189	15.0
25	0.800	0.813	5.15	0.355	7.2
26	0.900	0.905	9.16	0.598	3.8

Les courbes de copolymérisation sont représentées dans la figure 1.

Les valeurs des paramètres r_1 et r_2 donnant la meilleure concordance avec les résultats expérimentaux ont été déterminées par approximations successives, en utilisant l'équation fondamentale de la copolymérisation^(6,7). En vue de déter-

⁽⁶⁾ T. ALFREY, Jr. et G. GOLDFINGER, *J. Chem. Phys.*, **12**, 205 (1944).

⁽⁷⁾ F. R. MAYO et F. M. LEWIS, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1594 (1944).

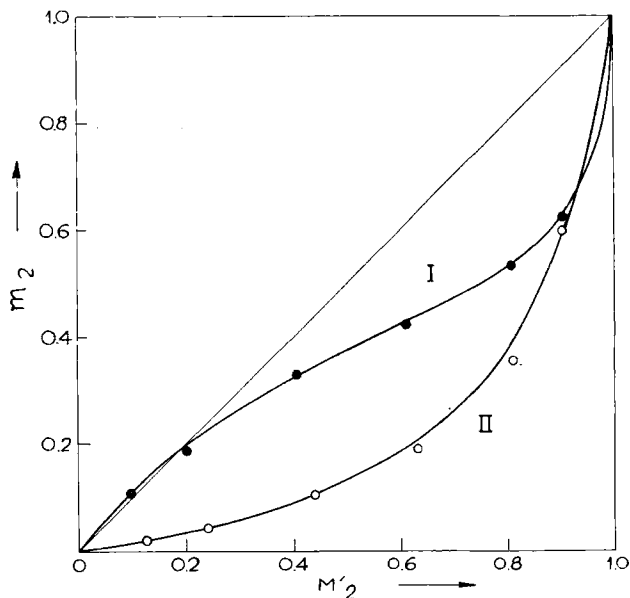


Fig. 1

● Copolymérisation acrylate de méthyle-isocyanate d'isopropényle.

○ Copolymérisation styrène — isocyanate d'isopropényle.

I. Courbe correspondant à $r_1 = 0.8$ $r_2 = 0.08$

II. Courbe correspondant à $r_1 = 7.0$ $r_2 = 0.14$.

minier l'erreur faite dans l'estimation de ces valeurs, nous avons appliqué les deux méthodes décrites par Mayo et Lewis (7).

Les rendements des copolymérisations avec l'acrylate de méthyle étant suffisamment faibles pour que les compositions des mélanges initiaux des monomères ne changent pratiquement pas, le calcul de l'erreur expérimentale a été basé sur une modification de l'équation différentielle fondamentale (5c) :

$$r_2 = \frac{M_1}{M_2} \left[\frac{m_2}{m_1} \left(1 + \frac{M_1}{M_2} r_1 \right) - 1 \right].$$

Les résultats sont repris dans la figure 2. La droite correspondant à la copolymérisation 12 s'écarte anormalement des autres droites et a été omise dans le diagramme.

Dans le cas de la copolymérisation avec le styrène certains rendements sont assez élevés. Pour la détermination de l'erreur expérimentale on a utilisé la forme intégrée de l'équation de la copolymérisation (7). La figure 3 donne les droites obtenues.

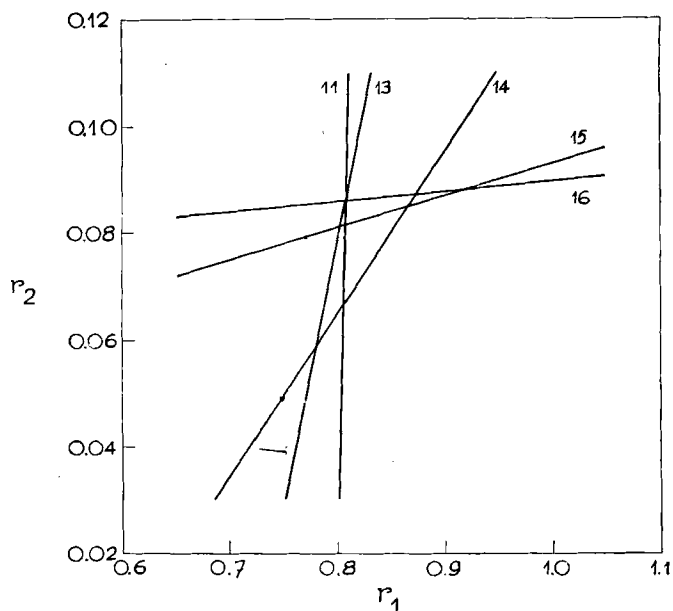


Fig. 2 — Copolymérisation acrylate de méthyle-isocyanate d'isopropényle.

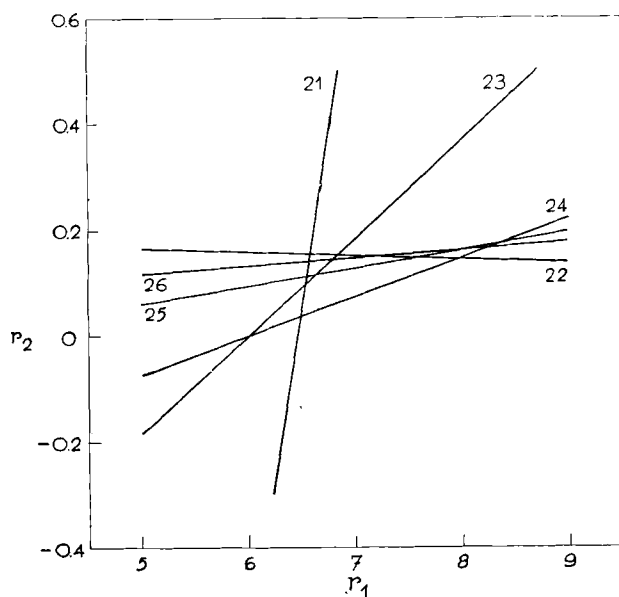


Fig. 3 — Copolymérisation styrène-isocyanate d'isopropényle.

Les systèmes étudiés sont caractérisés par les valeurs suivantes, calculées d'après les intersections des droites des figures 2 et 3 :

	r_1	r_2
acrylate de méthyle-isocyanate		
d'isopropényle	0.8 ± 0.1	0.08 ± 0.01
styrène-isocyanate d'isopropényle	7.0 ± 0.5	0.14 ± 0.04

Les erreurs indiquées ont été estimées en tenant compte de la zone présentant le plus grand nombre d'intersections. Elles n'ont pas une valeur absolue.

On remarquera que dans le cas de la copolymérisation avec le styrène, les points correspondant aux copolymères isolés avec des rendements élevés (copolymères 21, 22 et 23) ne s'écartent pas de la courbe obtenue en utilisant l'équation différentielle. Ceci est dû au fait que ces points sont situés dans une région de la courbe où des variations importantes de la composition du mélange des monomères n'ont qu'une faible influence sur la composition des copolymères formés.

Partant des valeurs de r_1 et r_2 pour les deux systèmes étudiés, il est possible de calculer la réactivité Q_{isoc} de l'isocyanate d'isopropényle et la polarité e_{isoc} de sa liaison éthylénique, en appliquant les équations d'Alfrey et Price ⁽²⁾ :

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} e^{-e_1 (e_1 - e_2)} \quad \text{et}$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} e^{-e_2 (e_2 - e_1)}$$

Les valeurs obtenues pour l'isocyanate d'isopropényle sont les suivantes :

<i>monomères de référence</i>	Q_{isoc}	e_{isoc}
acrylate de méthyle	0.19	— 1.06
styrène	0.16	— 0.95

Nous avons utilisé comme valeurs de référence ⁽³⁾ :

	Q	e
acrylate de méthyle	0.42	0.6
styrène	1.0	— 0.8

Compte tenu de la valeur semi-quantitative du schéma d'Alfrey et Price et des approximations qu'il implique, la concordance des résultats est très bonne.

On notera qu'avec le styrène comme monomère de référence d'autres valeurs de Q et e sont possibles. Le calcul de e est basé sur une équation quadratique donnant deux solutions.

En effet :

$$\ln r_1 r_2 = -(e_1 - e_2)^2$$

$$\text{d'où} \quad e_2 = e_1 \pm (-\ln r_1 r_2)^{1/2}$$

$$\text{et} \quad \ln Q_2 = \ln \frac{Q_1}{r_1} \pm (-\ln r_1 r_2)^{1/2}$$

On peut en général écarter sans difficulté une des deux solutions. Dans le cas étudié, la seconde solution serait :

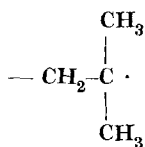
$$Q_{\text{isoc}} = 0.13 \quad e_{\text{isoc}} = -0.65.$$

Ces valeurs s'écartent sensiblement de celles obtenues avec l'acrylate comme monomère de référence. Il est cependant courant que la valeur de e déterminée pour un monomère donné avec un acrylate comme référence soit plus négative que celle obtenue avec le styrène comme référence (^{3,8}).

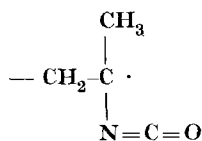
La valeur $e_{\text{isoc}} = -0.95$ trouvée avec le styrène en admettant la première solution de l'équation quadratique étant en très bon accord avec la valeur $e_{\text{isoc}} = -1.05$ trouvée avec l'acrylate, c'est cette valeur que nous avons retenue.

En ce qui concerne la copolymérisation, l'isocyanate d'isopropényle présente un comportement analogue à celui de l'isobutène ($Q = 0.2$, $e = -1.1$) (³). La substitution de l'hydrogène en position 2 dans le propène par un groupe isocyanate correspond donc à une substitution par un groupe méthyle.

Les valeurs analogues de Q pour l'isobutène et l'isocyanate d'isopropényle indiquent que la stabilisation par résonance des radicaux I et II est du même ordre de grandeur :



(I)

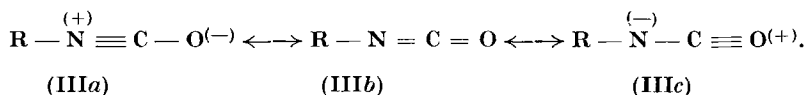


(II)

(⁸) K. CRAUWELS et G. SMETS, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **59**, 443 (1950).

Le caractère nucléophile du groupe isocyanate peut être interprété en considérant les structures électroniques de cet édifice.

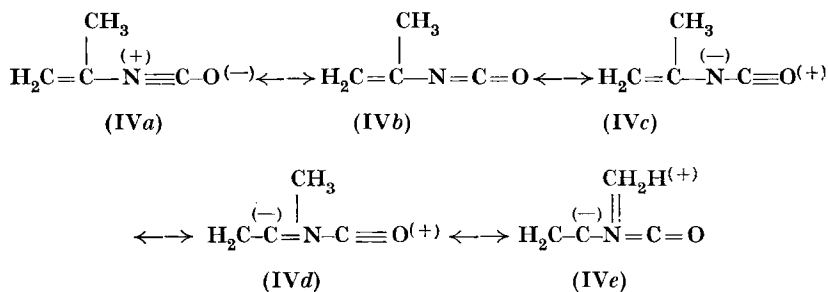
Pour les isocyanates aliphatiques on admet les formes limites IIIa, b et c.



Les valeurs expérimentales attribuées aux distances interatomiques C—O et N—C sont en effet intermédiaires à celles d'une liaison double et d'une liaison triple ⁽⁹⁾.

Dans le cas de l'isocyanate d'isopropényle nous pouvons dès lors écrire les structures électromères IVa, b et c correspondantes.

Toutefois, on remarque aisément que l'atome d'azote azéniate de la forme IVc se trouve en une position privilégiée pour provoquer, en conjugaison avec la double liaison éthylénique, une structure électromère limite supplémentaire IVd. L'existence même de cette forme IVd aura pour conséquence un accroissement de la densité électronique sur l'atome de carbone β .



Il est intéressant de rappeler que le groupement méthyle de la chaîne latérale renforce encore cet effet par hyperconjugaison (IVb \longleftrightarrow IVe); en effet, les groupements vinyliques porteurs d'un groupe méthyle en α sont toujours plus négatifs

⁽⁹⁾ E. H. EYSTER, R. H. GILLETTE et L. O. BROCKWAY, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3236 (1940); voir également G. W. WHELAND, « *The Theory of Resonance* », Wiley, New York, p. 74 (1947).

que ceux des monomères correspondants non substitués. C'est le cas par exemple de l' α -méthylstyrène⁽³⁾, du méthacrylate de méthyle⁽³⁾ et de l'acétate d'isopropényle⁽¹⁰⁾.

Services de Recherches Chimiques,
S. A. PHOTO-PRODUITS GEVAERT,
MORTSEL-ANVERS.

*Medegedeeld aan de Vlaamse Chemische Vereniging
op 19 januari 1956.*

⁽¹⁰⁾ R. HART et G. SMETS, *J. Polymer Sci.*, **5**, 55 (1950).