

DÉRIVÉS N-VINYLIQUES ⁽¹⁾
IV. — COPOLYMÉRISATION
DE LA N-VINYL N'-ÉTHYLURÉE

R. HART et D. TIMMERMAN (Mortsel)

SUMMARY

N-vinyl-N'-ethylurea, a new monomer the synthesis of which has been reported previously, was copolymerized with vinylacetate, methylmethacrylate and styrene.

The Q and e values were calculated according to the Alfrey-Price scheme:

$$Q = 0.14 \pm 0.02$$

$$e = -1.6 \pm 0.2$$

These values are in good agreement with those found for two other monomers which also have a -N-CO- substituent on a carbon atom of the double bond : N-vinylpyrrolidone and ethyl-N-vinylcarbamate.

L'étude de la copolymérisation d'un monomère vinylique avec d'autres dérivés vinyliques permet, grâce aux équations semi-empiriques d'ALFREY et PRICE, de caractériser ce monomère par deux paramètres Q et e ⁽²⁾.

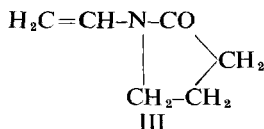
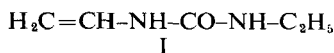
Ces paramètres ont une valeur relative et représentent respectivement la réactivité générale du monomère et la polarité de sa liaison éthylénique. Les valeurs de Q et e d'un grand nombre de monomères sont actuellement connues. Le comportement des dérivés vinyliques dont un carbone de la liaison double porte un groupe *uréido* n'a toutefois fait, à notre connaissance, l'objet d'aucune publication.

Les N-vinylurées étant devenues accessibles ⁽¹⁾, il nous a semblé intéressant de déterminer les paramètres Q et e d'un représentant de cette classe, la N-vinyl N'-éthylurée (I), et de comparer ce monomère à deux composés vinyliques dont la copolymérisation

⁽¹⁾ Communication III : R. HART, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **66**, 229 (1957).

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

a été étudiée récemment, le vinylcarbamate d'éthyle (II) ⁽³⁾ et la N-vinylpyrrolidone (III) ⁽⁴⁾.



Ces composés présentent un caractère commun : un des carbones de la liaison double est porteur d'un groupe $-\text{N}-\text{CO}-$.

On peut donc s'attendre à trouver pour ces trois monomères des valeurs de Q et e du même ordre de grandeur puisque c'est la nature des substituants des carbones de la liaison vinylique qui détermine ces paramètres.

Pour vérifier cette supposition, nous avons copolymérisé la vinyléthylurée avec des monomères possédant des réactivités et des polarités très différentes : l'acétate de vinyle, le méthacrylate de méthyle et le styrène.

PARTIE EXPERIMENTALE

MONOMÈRES

La *N-vinyl N'-éthylurée* a été préparée par réaction de l'isocyanate de vinyle sur l'éthylamine, selon une technique décrite précédemment ⁽¹⁾. Point de fusion : 93°. Analyse : 24.47 % N (calculé pour $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$: 24.56 % N).

Les autres monomères — *acétate de vinyle*, *méthacrylate de méthyle* et *styrène* — sont des produits commerciaux soigneusement purifiés et distillés sous azote avant la copolymérisation.

SOLVANTS

Les solvants utilisés ont été séchés et distillés avant l'emploi.

COPOLYMERISATION

Les monomères, dissous dans des solvants appropriés, ont été copolymérisés à 75° dans des ampoules scellées sous atmosphère d'azote.

Pour les copolymérisations avec l'acétate de vinyle, le méthacrylate de

⁽³⁾ L. GHOSEZ, Communication au Symposium International de Chimie Macromoléculaire, Prague, septembre 1957 (à paraître dans *J. Polymer Sci.*).

⁽⁴⁾ G. SMETS et V. HAYASHI, à paraître dans *J. Polymer Sci.* (cf. réf. 3).

méthyle et le styrène, les solvants étaient respectivement le méthanol, des mélanges acétone-méthanol (1/1 à 1/3 vol.) et la butanone. Les concentrations totales en monomères étaient comprises entre 1,4 et 1,8 moles/litre.

La concentration de l'initiateur, l'azobis-isobutyronitrile, était de 3×10^{-3} moles/litre.

Les copolymérisations ont été interrompues après des durées variables. Les copolymères ont été isolés par précipitation dans l'éther (copolymères avec l'acétate de vinyle et le méthacrylate de méthyle) ou le méthanol (copolymère avec le styrène).

Après séchage sous vide à 60°, on a déterminé les teneurs en azote par la méthode de KJELDAHL-COLE (*).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les tableaux I, II et III indiquent les résultats des essais de copolymérisation.

TABLEAU I

Copolymérisation acétate de vinyle – vinyléthylurée

M ₂	Rendement (%)	% N	M'₂	m₂
0.102	14.2	4.74	0.098	0.153
0.202	11.3	8.64	0.196	0.290
0.400	8.0	12.77	0.398	0.449
0.401	16.2	13.26	0.395	0.468
0.500	11.0	14.68	0.498	0.528
0.600	20.5	16.59	0.598	0.610
0.800	8.2	19.96	0.807	0.765
0.900	7.5	21.68	0.901	0.852

TABLEAU II

Copolymérisation méthacrylate de méthyle – vinyléthylurée

M ₂	Rendement (%)	% N	M'₂	m₂
0.119	9.3	2.15	0.121	0.078
0.236	8.4	4.07	0.240	0.149
0.400	8.4	5.61	0.409	0.206
0.554	15.3	7.80	0.579	0.290
0.697	12.5	10.30	0.721	0.388
0.800	12.5	10.61	0.830	0.400
0.898	8.0	11.49	0.920	0.435

(*) Les analyses ont été effectuées sous la direction du Docteur L. MOE-LANTS.

TABLEAU III
Copolymérisation styrène - vinyléthylurée

M_2	Rendement %	% N	M'_2	m_2
0.100	6.2	0.38	0.102	0.015
0.200	5.7	0.59	0.205	0.022
0.400	3.0	1.01	0.406	0.038
0.500	3.0	1.52	0.507	0.054
0.600	2.2	2.02	0.607	0.072

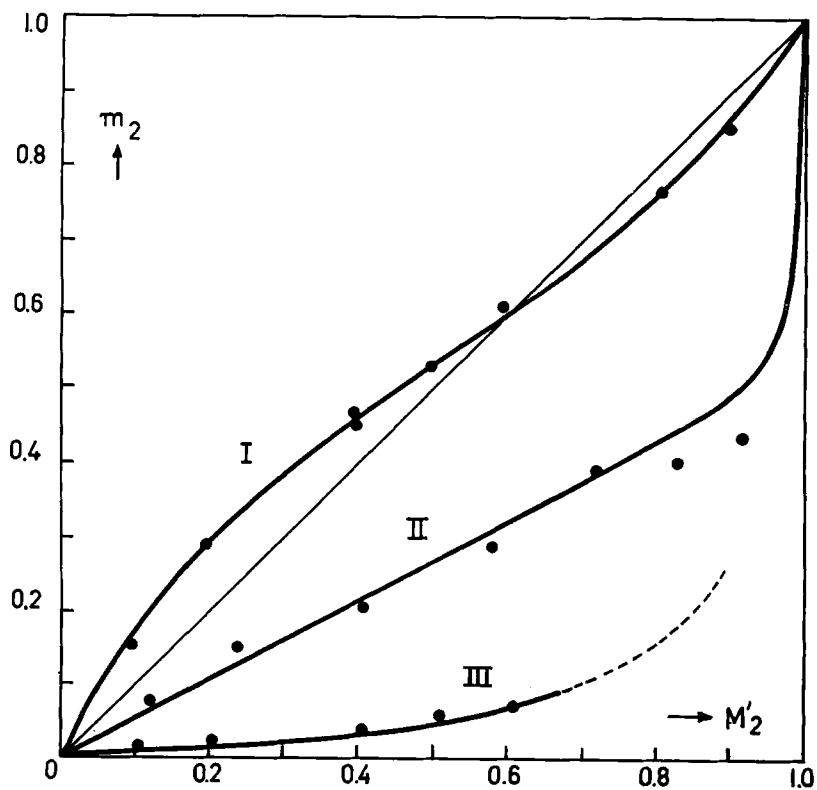


Fig. — Courbes de copolymérisation
I. Acétate de vinyle - vinyléthylurée.
II. Méthacrylate de méthyle - vinyléthylurée.
III. Styrène - vinyléthylurée.

M_2 (*) est la fraction molaire initiale de la vinyléthylurée dans le mélange des monomères. M'_2 est une valeur corrigée de M_2 calculée en tenant compte des quantités de monomères consommées au cours de la copolymérisation; elle représente la moyenne de la fraction molaire initiale et de la fraction molaire résiduelle au moment de l'interruption de la copolymérisation ^(5a). Les valeurs m_2 désignent les fractions molaires de la vinyléthylurée dans les copolymères.

Les points expérimentaux sont donnés dans la fig. 1. Les courbes de copolymérisation ont été déterminées par approximations successives en faisant varier les valeurs de r_1 et r_2 dans l'équation fondamentale de la copolymérisation ^(6,7) :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1}$$

On a choisi les valeurs de r_1 et r_2 correspondant aux courbes qui se rapprochent le plus des points expérimentaux.

La courbe de copolymérisation avec l'acétate de vinyle (courbe I) coupe la droite azéotropique pour une composition du mélange des monomères de 60 moles % de vinyléthylurée. Ceci signifie que le copolymère formé à partir d'un tel mélange initial possède la même composition que ce dernier, quel que soit le rendement de la copolymérisation.

La courbe de copolymérisation styrène-vinyléthylurée (courbe III) appelle une remarque. Il ne nous a pas été possible d'obtenir de points expérimentaux valables pour les mélanges de monomères très riches en vinyléthylurée. On constate une inhibition considérable de la polymérisation et le polymère formé est de la polyvinyléthylurée pratiquement pure. Ce comportement est analogue à celui qu'on observe lors de la copolymérisation styrène-acétate de vinyle ^(5b) et est très probablement dû à la forte stabilisation du radical styrène. Ce dernier joue en fait le rôle d'un inhibiteur de polymérisation vis-à-vis de la vinyléthylurée.

On notera d'autre part que dans le cas de la copolymérisation

(*) Dans ce qui suit l'indice 2 se rapporte toujours à la vinyléthylurée tandis que l'indice 1 se rapporte aux monomères de référence.

(5) T. ALFREY, Jr., J. J. BOHRER et H. MARK, *Copolymerization* (Interscience, New York, 1952); a : p. 14; b : p. 40.

(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).

avec le méthacrylate de méthyle les points correspondant aux mélanges très riches en vinyléthylurée (courbe II) s'écartent de la courbe calculée passant par les autres points.

Les trois systèmes étudiés sont caractérisés par les valeurs suivantes :

	r_1	r_2
acétate de vinyle - vinyléthylurée	0,45	0,63
méthacrylate de méthyle - vinyléthylurée	1,8	0,015
styrène - vinyléthylurée	20	0,020

Les équations d'ALFREY et PRICE ⁽²⁾

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

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

permettent de calculer pour chaque paire de monomères la réactivité Q_2 de la vinyléthylurée et la polarité e_2 de sa liaison éthylénique :

$$e_2 = e_1 \pm (-\ln r_1 r_2)^{1/2}$$

$$\ln Q_2 = \ln \frac{Q_1}{r_1} \pm e_1 (-\ln r_1 r_2)^{1/2}$$

Les valeurs ainsi trouvées sont indiquées ci-dessous :

monomère de référence (*)	Q_2	e_2
acétate de vinyle	0.15	-1.4
méthacrylate de méthyle	0.17	-1.5
styrène	0.11	-1.8

Si l'on tient compte du caractère semi-quantitatif du calcul d'ALFREY-PRICE, la concordance des résultats est très satisfaisante.

Il faut toutefois noter que les équations servant à calculer Q et e découlent d'une équation quadratique et permettent en fait deux solutions. La deuxième solution correspond dans les trois cas étudiés ici à des valeurs positives de e .

(*) Les valeurs suivantes de Q_1 et e_1 ont été utilisées pour les monomères de référence ⁽⁸⁾ :

	Q_1	e_1
acétate de vinyle	0.047	-0.3
méthacrylate de méthyle	0.74	0.4
styrène	1	-0.8

⁽⁸⁾ C. C. PRICE, *J. Polymer Sci.*, 3, 772 (1948).

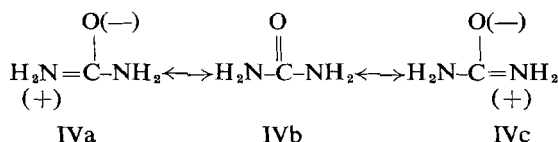
Ces valeurs sont très différentes : 0.82, 2.3 et 0.16 pour les copolymérisations avec l'acétate de vinyle, le méthacrylate de méthyle et le styrène. Etant donné les écarts importants entre ces valeurs positives et la très bonne concordance des valeurs négatives, ce sont ces dernières que nous avons considérées comme les plus probables.

On peut donc attribuer à la vinyléthylurée une réactivité générale moyenne Q de 0.14 et une polarité moyenne e de -1.6 . Ces valeurs sont en très bon accord avec celles trouvées pour le vinylcarbamate d'éthyle (II) et la vinylpyrrolidone (III) :

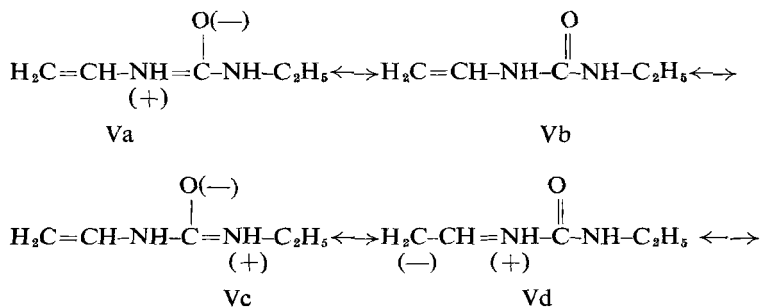
	Q	e
vinyléthylurée	0.14	- 1.6
vinylcarbamate d'éthyle ⁽³⁾	0.12	- 1.9
vinylpyrrolidone ⁽⁴⁾	0.11	- 1.6

On peut tenter d'interpréter le caractère fortement nucléophile du groupe uréido en considérant les structures électroniques de la vinyléthylurée.

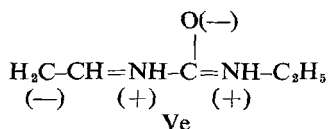
Pour l'urée elle-même on admet les formes limites IVa, IVb et IVc ⁽⁹⁾.



On peut attribuer à la vinyléthylurée les structures électromères correspondantes Va, Vb et Vc, ainsi que des formes supplémentaires faisant intervenir la conjugaison de la liaison éthylénique, Vd et Ve.



⁽⁹⁾ G. W. WHELAND, *The Theory of Resonance* (Wiley, New York, 1947), p. 181.



La contribution des formes Vd et Ve, relativement stables, produit un accroissement de la densité électronique de la liaison double.

L'interprétation des valeurs négatives de la polarité du vinyl-carbamate d'éthyle et de la vinylpyrrolidone fait appel à des structures du même type ^(3,4).

Il nous est agréable de remercier M. le Professeur A. VAN DORMAEL, Directeur des Recherches Chimiques, de l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Service de Recherches Chimiques,
S. A. PHOTO-PRODUITS GEVAERT,
MORTSEL (BELGIQUE)