

D'autre part, ces produits de décomposition entraînent une élévation notable du p_H , ainsi la diméthylurée libre à chaud de la diméthylamine; l'alcalinité du milieu favorise la formation des dérivés méthyloliques de départ, mais s'oppose à leur condensation ultérieure. Notons enfin que la structure trisaminotriméthylénique est inconciliable avec la teneur en azote des aminoplastes hydrosolubles (24-25%), obtenus en milieu acide; la constitution la plus probable de ceux-ci répond à la structure (b), dont la transformation ultérieure en système cyclique est possible.

Plus récemment, Crowe et Lynch³ ont montré en suivant la réaction polarographiquement que la vitesse de réaction du formaldéhyde et de l'urée croît avec l'augmentation du p_H ; cette augmentation de vitesse est liée, à la fois à la déshydratation thermique du formaldéhyde combiné à l'eau, et fois à la formation de l'anion, correspondant à l'urée (p_H de 8,7 à 12,7). Dans ces milieux alcalins, la condensation ne dépasse pratiquement pas le stade de la monométhylolurée, ce qui interprète entièrement la synthèse de ce dérivé par Einhorn, effectuée en présence de baryte caustique.⁴

Du point de vue cinétique, Smythe⁵ a mesuré la vitesse de réaction de l'urée et du formaldéhyde entre 30° et 60°; la réaction est bimoléculaire, et son énergie d'activation s'élève à 14 Kcal. Cet auteur n'a toutefois pas envisagé les étapes ultérieures à la formation de monométhylolurée; en outre, au cours d'une même condensation, le p_H des solutions augmente progressivement de 4,95 à 6,6. Etant donné l'influence prépondérante qu'exerce l'acidité du milieu réactionnel (voir partie expérimentale), il en résulte une incertitude quant aux constantes de vitesse, et par conséquent aux énergies d'activation. Notons d'ailleurs que ces constantes de vitesse ont été déterminées après des degrés d'avancement des réactions, dépassant souvent plus de 50%.

Dans le présent travail, nous nous sommes efforcés d'analyser la suite des réactions de polycondensation, dans des conditions suffisamment voisines de celles utilisées dans la pratique industrielle. Une des difficultés principales du problème réside en effet dans la nécessité d'opérer à des concentrations relativement élevées; en solution diluée, les produits formés relibèrent une partie du formol méthylolique combiné, ce qui entraîne une insolubilisation partielle et progressive de la résine, initialement dissoute. Les facteurs principaux qui influencent les réactions urée-formaldéhyde sont:

(1°) Les rapports molaires des constituants au départ. Nous envisageons successivement des rapports urée/formaldéhyde 1/1 et 1/2.

(2°) La température. Toutes les réactions ont été menées à trois températures différentes, en vue de connaître le coefficient thermique de la réaction (E_a globale).

(3°) L'acidité du milieu, au sein duquel s'effectue la condensation. A cet effet, nous avons envisagé l'influence du p_H sur les condensations 1/2, qui semblaient les plus intéressantes.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

En vue de suivre le degré d'avancement des réactions, nous avons utilisé les méthodes suivantes:⁶

(1) La teneur en formaldéhyde libre est suivie par la méthode au chlorhydrate d'hydroxylamine, par titrage alcalimétrique de l'acide chlorhydrique, libéré en quantité stoechiométrique, en présence de bleu de bromophénol comme indicateur.

(2) Le formol total, c.-à.-d. le formol libre et le formol méthylolique ($-\text{CH}_2\text{OH}$) est titré iodométriquement. Les groupes méthyloliques sont titrés simultanément dans cette méthode, par suite de l'alcalinité du réactif.

(3) La variation de la concentration en groupe méthylolique résulte de la différence des résultats de la méthode iodométrique de ceux de la méthode au chlorhydrate d'hydroxylamine.

La méthode iodométrique peut être remplacée par une méthode au sulfite de soude, qui fournit le même dosage du formol total. Dans ce cas, on titre la soude caustique libérée en quantité stoechiométrique. Cette méthode est particulièrement indiquée dans l'étude des condensations au départ de thiourée et de formaldéhyde, où la méthode iodométrique est inapplicable.

(4) Les produits de condensation ont été isolés par évaporation sous vide à température ordinaire. Au cours de cette évaporation, on peut isoler successivement différents produits dont les uns forment une poudre amorphe blanche, d'autres des masses vitreuses transparentes. La teneur en azote de ces produits a été déterminée par la méthode de Kjeldahl; la teneur en formaldéhyde total (méthylénique et méthylolique) est déterminée par oxydimétrie. Dans cette dernière méthode, le produit est oxydé à l'eau oxygénée en milieu alcalin; l'acide formique est distillé après acidification à l'acide sulfurique ou phosphorique, et titré dans le distillat.⁷ La connaissance simultanée de la teneur en azote et du formol combiné permet d'établir des conclusions quant à la structure des produits de condensation.

(5) Toutes les condensations ont été effectuées sous contrôle du pH (pH -mètre Beckmann modèle G-1949). En milieu acide, les solutions ont été tamponnées par un mélange acide acétique-acétate de soude, sauf indication contraire.

(6) La solution aqueuse de formaldéhyde a été neutralisée avant emploi par agitation sur du carbonate de calcium. L'urée et la thiourée sont des produits commerciaux purs. La mono- et la diméthylolurée ont été préparées suivant les méthodes de Einhorn⁸ et de D'Alelio⁹ respectivement.

Toutes les réactions ont été effectuées en ampoules scellées à une température maintenue constante. Le contenu des ampoules est refroidi brusquement, éventuellement filtré et soumis aux différents dosages.

Condensation Urée-Formaldéhyde dans un Rapport Molaire 1/1

Les condensations ont été effectuées à concentration équimoléculaire des deux réactifs (2 M/L) aux températures de 65°, 75° et 85°C.; dans ce

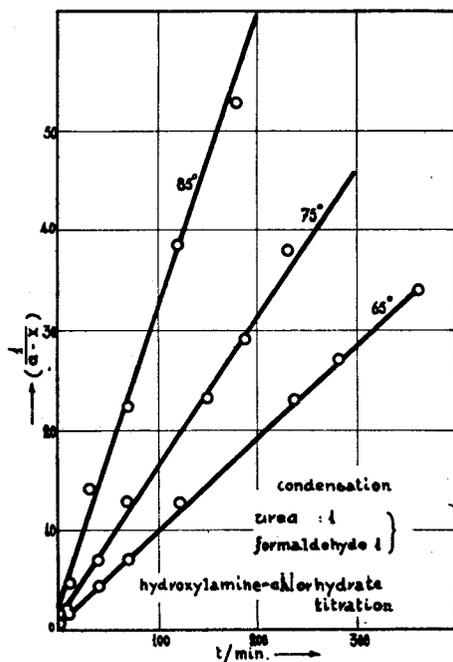


Figure 1

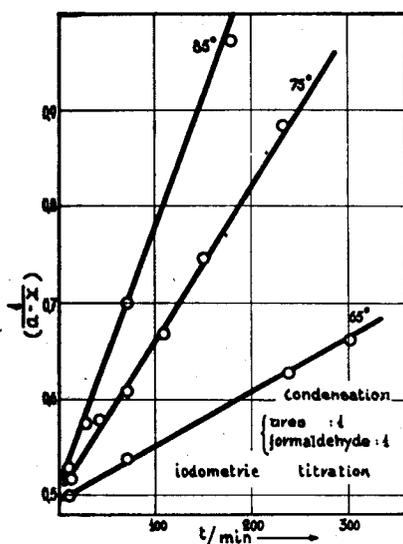


Figure 2

cas-ci, nous avons uniquement étudié les condensations en milieu neutre.

Au cours de celles-ci, la vitesse de disparition du formaldéhyde en fonction du temps répond à une réaction du second ordre, tant en ce qui concerne le formol libre, que le formol total (libre et méthylolique). Se basan

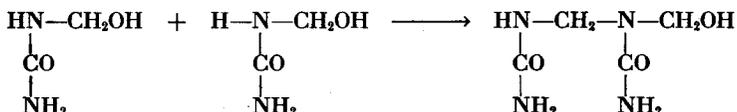
sur l'expression classique:

$$-dx/dt = k_2(a - x)(b - x)$$

et comme a et b , concentrations de départ en urée et formaldéhyde, ont une même valeur, on obtient après intégration:

$$1/(a - x) - (1/a) = k_2t$$

De même la disparition des fonctions méthyloliques répondra à cette même expression, par suite de la réaction:



cette relation permet donc l'évaluation graphique de la constante de vitesse, si on porte en diagramme l'inverse de la concentration $(a - x)$ en fonction du temps (Fig. 1, 2, 3).

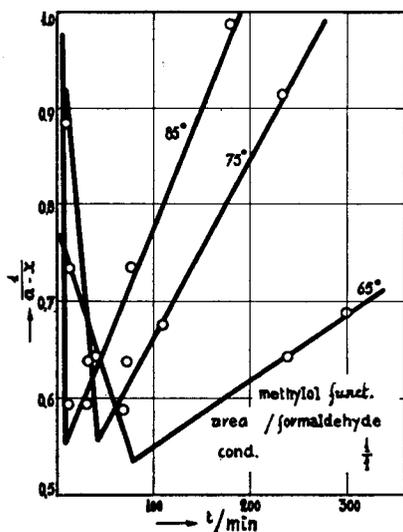


Figure 3

On remarquera que le formaldéhyde disparaît avec une vitesse beaucoup plus considérable que le formol total; il en résulte que la teneur en groupe méthylolique passe par un maximum net, d'autant plus rapidement que la température de réaction est élevée (Fig. 3). On remarquera également que la partie ascendante des diagrammes de la figure 3 correspond pratiquement aux droites de la figure 1; le formol titrable iodométrique disparaît donc essentiellement sous forme méthylolique, et non de formol libre.

Les constantes de vitesse sont renseignées dans le tableau I; elles expriment des moles $M^{-1}/L./min.$ ⁻¹

TABLEAU I

Température	k_2 (formol iodom.)	Méthylolique k_2' (formol libre)	k_2'' (form. libre)
65°	$0,54 \times 10^{-3}$	$0,6 \times 10^{-3}$	$0,8 \times 10^{-1}$
75°	1,57	1,7	1,4
85°	2,82	2,6	3

Pour la réaction de disparition de formaldéhyde libre, qui correspond en majeure partie à la formation de monométhylolurée, l'énergie d'activation s'élève à 14,5 Kcal.; cette valeur correspond à la valeur déterminée par Smythe précédemment (14 Kcal.). Par contre l'énergie d'activation de la réaction de disparition des fonctions méthyloliques s'élève à 19-20 Kcal., soit une valeur considérablement plus élevée.

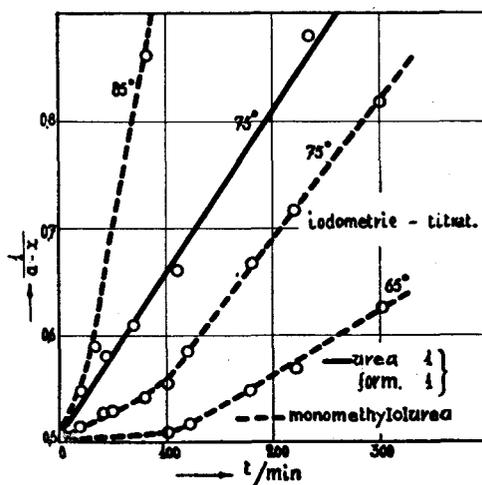


Figure 4

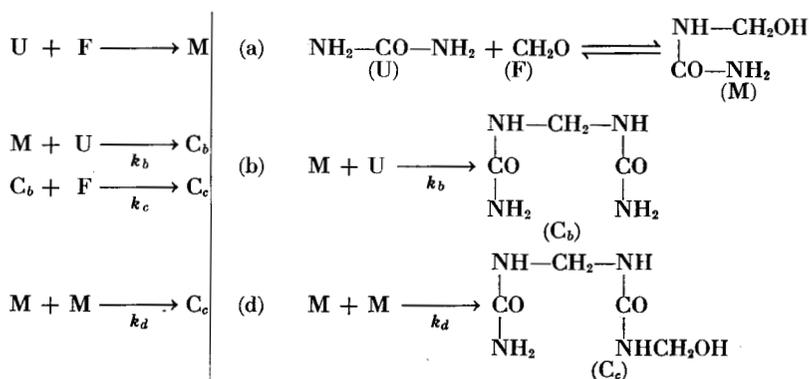
En vue de confirmer ces premiers résultats, nous avons effectué des réactions de condensation analogue, dans les mêmes conditions de température et de concentration, avec la monométhylolurée en milieu neutre. L'allure des réactions est analogue à celle des réactions urée-formaldéhyde; toutefois, en début de réaction, la vitesse de disparition du formol total subit un léger ralentissement. Celui-ci est d'autant moins marqué que la température est plus élevée. Au delà de cette période initiale, les constantes de vitesse sont sensiblement équivalentes à celles des vitesses de condensation urée/formol 1/1 (Fig. 4):

Température	k_2 (formol iodom.)
65°	$0,5 \times 10^{-3}$
75°	1,4

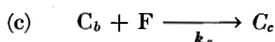
La partie initiale de ces courbes doit nécessairement correspondre à la vitesse de condensation de la méthylolurée pure; elle est notablement plus faible que la vitesse ultérieure de réaction. Cette dernière résulte de la

condensation de la monométhylolurée avec un produit d'hydrolyse de celle-ci, l'urée. Nous avons pu vérifier cette hypothèse, en effectuant une condensation de quantités équimoléculaires de monométhylolurée et d'urée (partie expérim.); la constante de vitesse de cette réaction s'élève à $6,4 \times 10^{-3}$ à 75° , soit quatre fois plus rapide que celle de la condensation urée/formol 1/1.

Interprétation. Des expériences ci-dessus on peut déduire un schéma cinétique de condensation suivant:



De même on peut encore envisager la réaction:



cette dernière réaction ne consomme toutefois pas de fonction méthylolique, et n'influence pas le titrage iodométrique.

La vitesse de réaction $\text{U} + \text{F} \rightarrow \text{M}$ est notablement plus élevée que celle de la réaction (d); en effet, à froid, un mélange équimoléculaire de formol et d'urée donne instantanément $\pm 60\%$ de monométhylolurée. De ce fait, l'équilibre (a) s'établit rapidement; il est fortement reculé dans le sens de la formation de monométhylolurée, mais assure une concentration faible et constante en urée libre. La disparition du formol méthylolique résulte des équations (b) et (d), et s'exprime par:

$$-d(x)/dt = k_b(\text{M})(\text{U}) + k_d(\text{M})^2$$

soit en substituant U par sa valeur au départ de l'équilibre (a):

$$\frac{-d(x)}{dt} = k_b \frac{(\text{M})^2}{\text{K}(\text{F})} + k_d(\text{M})^2 = (\text{M})^2 \left\{ k_d + \frac{k_b}{\text{K}(\text{F})} \right\}$$

La vitesse de réaction est donc de second ordre par rapport à la concentration en fonction méthylolique.

Si on condense, par contre, des quantités stoechiométriques de monométhylolurée et d'urée (réaction 4), il n'y a plus lieu de tenir compte de l'équilibre (a):

$$-d(x)/dt = (\text{M})(k_d(\text{M}) + k_b(\text{U}))$$

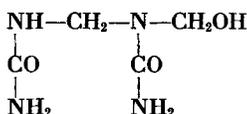
et comme $(U) = (F)$ on aura :

$$-d(x)/dt = (M)^2(k_a + k_b)$$

De l'ensemble de nos données expérimentales, nous avons pu évaluer la constante de condensation de monométhylolurée pure $k_a = 0,5 \times 10^{-3}$ et la constante de condensation d'urée et monométhylolurée $k_b = \pm 6 \times 10^{-3}$ (à 75°C.).

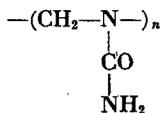
En *conclusion*, la condensation de quantités équimoléculaires d'urée et de formaldéhyde résulte de réactions de condensation concomitantes, d'une part de la réaction de monométhylolurée sur l'urée, d'autre part de la réaction de deux monométhylolurées entre elles. La réaction globale suit un ordre de réaction égal à deux, par rapport à la concentration en fonction méthylolique; elle présente une énergie d'activation de 19-20 Kcal.

Produits de Condensation. L'analyse des produits de condensation confirme le schéma des réactions indiqué. Ainsi à 85°, les produits solubles formés après une heure de réaction contiennent 32,9-33,1% d'azote; ce sont donc des produits de condensation inférieure, la monométhylolurée et son dimère:



titrant respectivement 31,2 et 34,5% N₂.

Par contre les produits insolubles titrent 39,8 à 37,8 N₂% après des durées de réaction de 60 et 220 minutes respectivement; un produit de structure:



a un taux d'azote de 38,8%, le bis-carbamide-méthane CH₂(NH—CO—NH₂)₂ 42,1% N₂. Ces produits insolubles sont vraisemblablement des mélanges de ces dérivés, dont le degré de condensation est bas.

Condensation Urée-Formaldéhyde dans un Rapport Molaire 1/2

I. En Milieu Neutre

De même que dans les expériences précédentes, la concentration d'urée a été maintenue à 2 M/L. Par contre, celle du formol était 4 M/L. Les réactions ont été effectuées à trois ou quatre températures, 55°, 65°, 75° et 85°C. Les vitesses de disparition du formol total, suivies iodométriquement, résultent également d'une réaction du second ordre par rapport à la concentration en formol (Fig. 5).

L'allure générale de ces réactions se caractérise toutefois par deux étapes successives, dont la première est beaucoup plus rapide, et correspond, en moyenne, à une disparition de 15-16% du formol titrable. Cette première

partie de la courbe est d'ailleurs d'autant plus courte que la température est plus élevée; les condensations effectuées à 65° et 55° ne manifestent pas de ralentissement, le rendement toutefois n'atteint pas 15% après 5 h. de réaction.

Le titrage au chlorhydrate d'hydroxylamine indique une disparition initiale rapide de la teneur en formol libre, dont la concentration se stabilise à une valeur relativement faible, bien que notablement plus élevée que

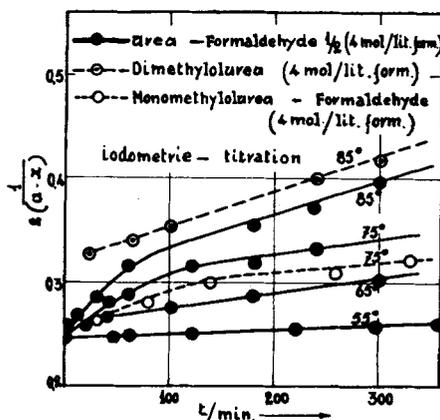


Figure 5

dans les condensations 1/1 (0,1 M/L au lieu de 0,02 à 0,03 M/L); le changement d'allure du diagramme correspond approximativement à cette valeur minimum du formol libre.

Nous avons calculé les constantes de vitesses, correspondant aux deux parties des diagrammes dans le tableau ci-dessous; nous y avons renseigné également les valeurs des constantes de vitesse de condensation initiale de la monométhylolurée pure (tableau II).

TABLEAU II

T°C.	Urée + formol 1/2		Monométhylolurée
	1re. partie k_2	2de. partie k_2'	partie initiale k_2
55°	$0,54 \times 10^{-4}$		
65°	1,6	—	$1,66 \times 10^{-4}$
75°	5,5	$1,67 \times 10^{-4}$	5,0
85°	11,3	2,86	

L'énergie d'activation de la réaction correspondant à la première partie de ces courbes s'élève à 21,8 Kcal.; elle est donc légèrement supérieure à celle déterminée dans le cas des condensations urée/formol 1/1. Les constantes de vitesses sont toutefois notablement plus faibles (environ le tiers); leurs valeurs correspondent sensiblement à celles que l'on peut évaluer pour les courbes initiales des condensations de monométhylolurée.

Il semble donc nécessaire d'attribuer un rôle important à la monométhylolurée dans ces réactions de condensation. Nous avons pu confirmer cette interprétation par de nombreuses expériences.

(a) Une condensation au départ de diméthylolurée, en solution concentrée (2 M/L) à 85°C., présente uniquement la seconde partie de la courbe de condensation. La constante de vitesse est identique à celle obtenue pour la seconde partie de la condensation urée + formol 1/2, à la même température (2,7 au lieu de $2,86 \times 10^{-4}$) (Fig. 5).

(b) La condensation de monométhylolurée et de formol présente une allure de réaction analogue à la condensation 1/2 (Fig. 5), à deux étapes successives. La constante de vitesse présente une valeur légèrement inférieure à celle trouvée pour la condensation urée formol ($3,85 \times 10^{-4}$ au lieu de 5,5).

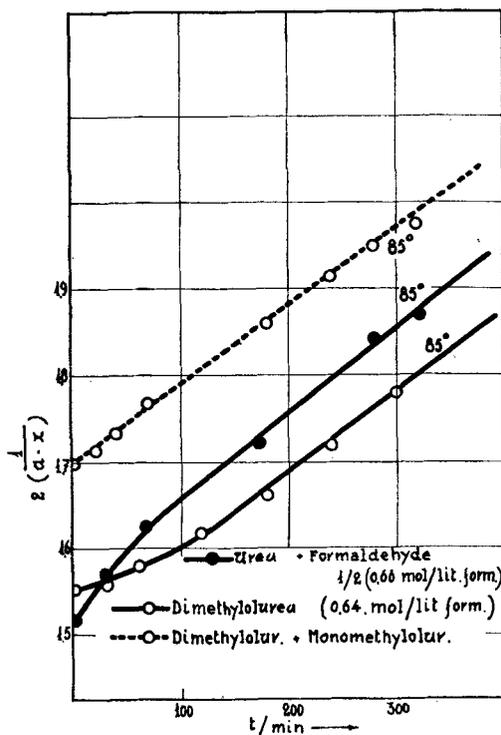


Figure 6

(c) La condensation de monométhylolurée et de diméthylolurée entre elles à concentration molaire égale donne une courbe entièrement analogue à la seconde partie des courbes (Fig. 6).

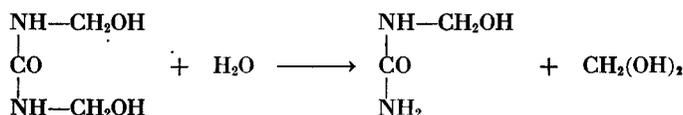
(d) En présence de formaldéhyde (0,34 M/L) une solution de diméthylolurée (0,25 M/L) chauffée à 85° durant 5 h. ne donne lieu à aucune réaction de condensation.

(e) Le rôle prépondérant de la monométhylolurée sur la vitesse de condensation ressort également de l'influence de la dilution des solutions.

On constate, en effet que si la dilution des solutions n'affecte pas notablement les valeurs de k_2 , correspondant aux premières parties des courbes, par contre elle favorise considérablement la seconde partie. Ainsi à 85° :

	Concentration formaldéhyde initiale		
	4 M/L	0,66 M/L	
k_2	$1,15 \times 10^{-3}$	$1,45 \times 10^{-3}$	(1re. partie)
k_2'	0,286	0,96	(2de. partie)

On admet que la dilution favorise la formation de monométhylolurée aux dépens de diméthylolurée suivant la réaction :



Au début des condensations urée + formaldéhyde 1/2 il y a en solution une quantité considérable de monométhylolurée; la première partie de la courbe correspond ainsi à la réaction de condensation de la monométhylolurée pure. A mesure que la diméthylolurée se forme, la teneur en monométhylolurée diminue, jusqu'à la valeur déterminée par l'équilibre ci-dessus; la réaction est alors due à la condensation de mono- et de diméthylolurée entre elles (2de. partie des courbes).

Le bien-fondé de cette hypothèse est confirmé par la période de ralentissement initiale manifesté par la réaction de condensation de diméthylolurée pure (0,64 M/L, Fig. 6), et correspondant à l'établissement progressif de l'équilibre de formation de monométhylolurée.

Interprétation. L'ensemble des réactions décrites ci-dessus nous permet d'interpréter le mécanisme de la condensation urée/formol dans un rapport 1/2 suivant le schéma suivant :



où U, F, M et D représentent respectivement l'urée, le formaldéhyde la mono- et la diméthylolurée. C_a et C_b sont des produits de condensation. La vitesse de disparition des groupes méthyloliques est causée par les réactions (3) et (4), c.-a.-d. :

$$-dx/dt = k_3(\text{M})^2 + k_4(\text{M})(\text{D})$$

la monométhylolurée et la diméthylolurée contiennent toutes deux des fonctions méthyloliques; l'ordre de réaction par rapport à la concentration de celles-ci est nécessairement deux.

Comme la vitesse de formation de diméthylolurée (2) est grande comparée à la réaction de condensation (3), le premier terme de droite de cette

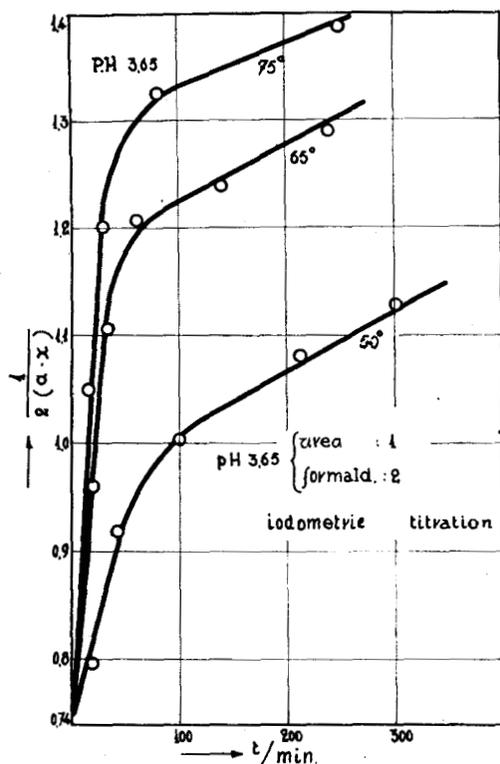


Figure 7

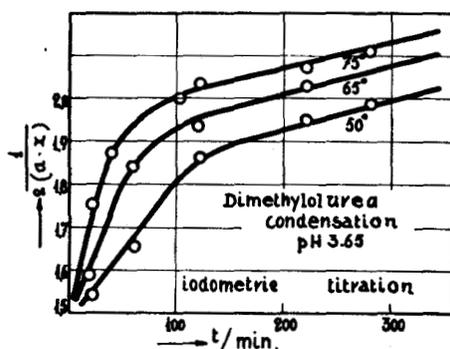


Figure 8

équation devient moins important par suite de la diminution de la concentration en monométhylolurée. Progressivement le terme $k_4(M)(D)$ deviendra prépondérant; la valeur de (M) dans cette expression y est déterminée par l'équilibre (2) et fonction de la dilution. A ce stade de la réaction, la vitesse de disparition des fonctions méthyloliques est identique à la vitesse de condensation de la mono- et la diméthylolurée, entre elles, ou de la diméthylolurée pure, lorsque l'équilibre s'est établi (ralentissement initial).

En conclusion la condensation en milieu neutre d'urée et de formaldéhyde en un rapport molaire 1/2 a été comparée à la condensation de diméthylolurée, pure et en présence de monométhylolurée. De la comparaison de l'allure des réactions et des valeurs des constantes de vitesses, on conclut que la condensation résulte de la réaction de deux molécules de monométhylolurée, et de la réaction d'une molécule de monométhylolurée sur une molécule de diméthylolurée, principalement dans la seconde partie de la condensation. Par rapport à la concentration en fonctions méthyloliques, l'ordre de la réaction est deux.

Produits de Condensation. L'analyse des produits de condensation est en accord avec le schéma de réactions proposé. En début de réaction, on peut isoler comme produit soluble de la diméthylolurée (22,6% N₂ au lieu de 23,6%). Par condensation ultérieure, elle fournit des dimères et des trimères; le taux d'azote théorique de ces dérivés est respectivement 25,6 et 28,6%. La valeur expérimentale s'élève à 28,7.

II. En Milieu Acide

L'influence de l'acidité sur la vitesse des condensations est très importante. Toutes les réactions ont été effectuées à trois ou quatre températures différentes, à p_H constant, soit en tampon acétique aux p_H 5,5, 5,15, 4,3 et 3,65, soit en tampon phosphaté à p_H 6,25.

Les essais de condensation urée/formol aux p_H 4,25 et 3,65 ont été effectués à une concentration en formaldéhyde de 1,34 M/L, tous les autres essais à 12% (4 M/L). Les condensations de diméthylolurée, qui ont été effectuées à titre de comparaison ont été suivies aux dépens de solutions à concentration initiale 1,34 M/L.

L'allure des courbes est toujours semblable, et est formée tant pour la condensation urée/formol que pour la condensation de la diméthylolurée, de deux parties distinctes (Fig. 7, 8). Nous avons calculé les valeurs des constantes de vitesse pour les deux parties des courbes, et réuni leurs valeurs dans le tableau III. Les chiffres entre parenthèses se rapportent aux condensations de la diméthylolurée.

TABLEAU III

p _H	k ₂ × 10 ³ (1re. partie)				k ₂ ' × 10 ³ (2de. partie)			
	85°	75°	65°	50°	85°	75°	65°	50°
7	1,15	0,5	0,16	0,054 (à 55°)	0,286	0,167	—	—
6,25	1,2	0,61	0,33	—	0,286	0,19	0,091	—
5,5	1,8	1,33	0,55	—	0,445	0,261	0,17	—
5,15	2,5 (2,4)	1,5 (1,34)	0,7 (0,76)	—	0,56	0,4	0,33	—
4,30	—	5,5 (5,4)	4 (3,3)	2,4 (1,67)	—	0,64 (1,03)	0,64 (0,95)	0,5
3,65	—	16,5 (11,2)	11,2 (8,3)	4,2 (3,43)	—	0,546 (0,67)	0,546 (0,69)	0,55 (0,67)

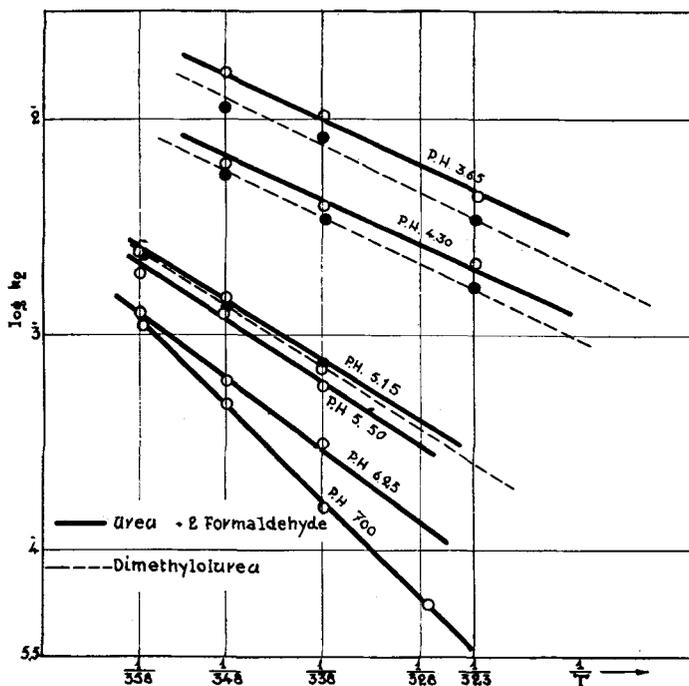


Figure 9

Des valeurs déterminées pour les constantes de vitesse k_2 correspondant à la première partie des courbes, on peut calculer des énergies d'activation globale en fonction de p_H (Fig. 9) (tableau IV).

TABLEAU IV

p_H	E_a (urée + formol)	E_a (diméthylolurée)
7	21,8	—
6,25	18,3	—
5,5	17,5	—
5,15	17	18,3
4,30	11,4	13,5
3,65	10,65	13

Les constantes de vitesse k_2 dépendent donc de l'acidité du milieu de réaction. Au départ d'un diagramme logarithmique de k_2 en fonction de la concentration en (H_3O^+) , on trouve une proportionnalité directe entre des valeurs de p_H de 3 à 5; aux valeurs plus élevées du p_H la tangente à la droite présente une valeur fractionnaire inférieure à l'unité. Ces résultats peuvent aisément s'interpréter en admettant que les vitesses mesurées résultent de deux réactions de condensation concomitantes, l'une d'origine thermique, l'autre catalysée par les ions (H_3O^+) suivant l'équation:



Suivant la valeur de (H_3O^+) , l'importance du terme k_1x^2 sera variable, et deviendra négligeable en milieu acide prononcé (p_H de 3 à 4). Aux dépens des différentes valeurs de k_2 , obtenues à des p_H différents mais pour une même température de $75^\circ C.$, k_a a été évalué à une valeur de $80-120 M^{-1}/L \text{ min.}^{-1}$, c.-a.-d. que k_a est très grand comparé à k_1 (voir tableau IV). L'énergie d'activation de cette réaction de condensation par catalyse acide s'élève à $9-10 \text{ Kcal.}$

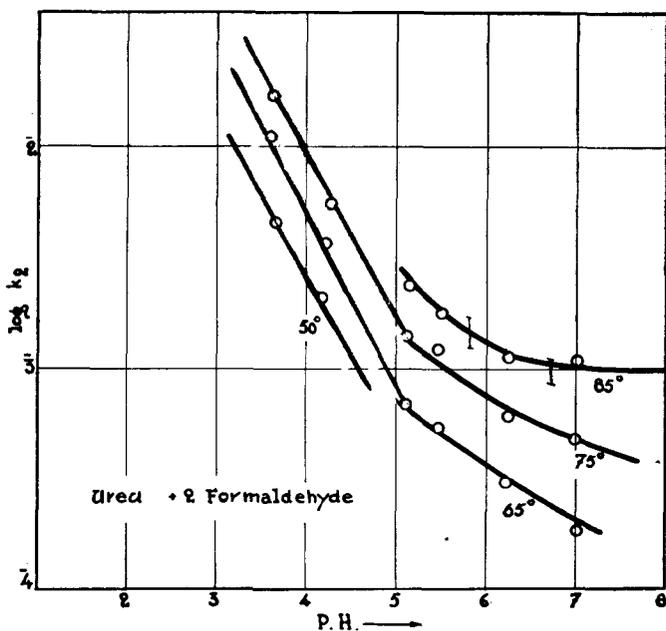
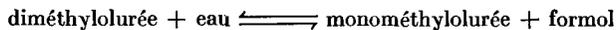


Figure 10

Les valeurs des constantes k_2' , correspondant aux secondes parties des courbes de condensation, sont d'une interprétation beaucoup plus délicate. Contrairement aux parties initiales des diagrammes, ces valeurs dépendent, en effet, de la dilution par suite de l'équilibre:



et subissent donc une influence considérable des concentrations initiales ($4M/L$ et $1,34 M/L$). Leur comparaison est encore rendue difficile du fait que les produits de condensation peuvent libérer du formol et réagir eux-mêmes avec la monométhylolurée. On remarque toutefois que la dépendance thermique de ces k_2' est également fonction de la concentration en (H_3O^+) ; aux p_H 4,30 et 3,65 l'énergie d'activation globale devient pratiquement nulle.

Interprétation. La mécanique de réaction qui permet d'interpréter ces résultats est basé, d'une part, sur les conclusions obtenues au départ des condensation urée/formol en milieu neutre, d'autre part, sur l'analogie que présente ces condensations avec la réaction de Mannich:¹⁰

En remplaçant (MH^+) et (DH^+) par leur valeurs au départ des équilibres correspondants, on trouve:

$$-dx/dt = (M)(H_3O^+) \{ K_1 k_2 (M) + K_1' k_2' (D) \}$$

la vitesse de consommation de fonction méthylolique est donc proportionnelle à la concentration en ions hydrogènes, et de second ordre par rapport à la concentration en formol méthylolique.

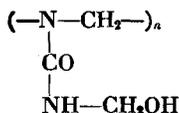
En milieu acide plus faible, la réaction thermique, observée en milieu neutre, est concomitante à cette réaction par catalyse-acide; reprenant l'expression de la vitesse de condensation établie pour les solutions neutres et additionnant, on trouve:

$$- dx/dt = (M)^2 \{ (H_3O^+) K_1 k_2 + k_3 \} + (M)(D) \{ K_1' k_2' (H_3O^+) + k_4 \}$$

le premier terme de droite correspondant principalement à la première partie des condensations.

Il peut sembler invraisemblable, à première vue, qu'un schéma similaire pourrait expliquer les condensations de diméthylolurée pure à différents p_H , dont l'allure de réaction est analogue à celle des condensations urée/formol 1/2. En effet, ce schéma suppose une condensation initiale au départ de deux molécules de monométhylolurée (réaction k_2); nous avons pu déterminer expérimentalement qu'en milieu acide la diméthylolurée libre déjà à froid après un jour 18% de formaldéhyde, tandis qu'à 65° elle en libère 20,5% après 30 minutes malgré les réactions de condensation concomitante. Remarquons en outre que le changement d'allure des courbes de condensation de diméthylolurée se produit toujours après un taux de transformation beaucoup plus faible (moins de la moitié) que dans les condensations urée/formol 1/2. Nous admettons donc un schéma cinétique analogue dans ce cas.

Produits de Condensation. L'acidité des solutions favorise la formation de produits hydrosolubles. Leur teneur en azote moyenne s'élève à $\pm 25\%$ N_2 tandis que le formol, déterminé oxydimétriquement, représente $\pm 58\%$. Ces valeurs correspondent à des mélanges de produits de formule générale:



où n varie de trois (25,3% N_2 et 55,3% oxyd.) à quelques unités.

Les produits insolubles, dont les teneurs moyennes sont de l'ordre de 32% N_2 et 39% oxydim. résultent vraisemblablement de la perte d'une certaine quantité de formol, primitivement lié.

CONCLUSIONS

Les condensations urée-formaldéhyde résultent de la formation de dérivés méthyloliques, soit monométhylolurée, soit diméthylolurée. La réaction

de monométhylolurée avec l'urée et avec elle-même permet d'interpréter les condensations, effectuées dans un rapport 1/1. Au cours des condensations en un rapport molaire urée-formol 1/2 le rôle primordial de la monométhylolurée a été mis en évidence, tant pour les périodes initiales que pour la suite des condensations. L'acidification des solutions entraîne une accélération des réactions par catalyse acide; l'importance relative des réactions thermique et catalytique dépend du p_H de la solution. L'énergie d'activation de formation de méthylolurée s'élève à 14.8 Kcal.; les condensations ultérieures en milieu neutre par contre nécessitent une énergie d'activation globale de 19 à 21 Kcal. Par acidification des solutions, on peut abaisser considérablement cette énergie d'activation globale. La réaction catalytique acide nécessite environ 9-10 Kcal./Mol.

Urée-formaldéhyde Condensation à Rapport Molaire 1/1, p_H 7

T°C.	Temps (min.)	Formol total (M/L)	Formol libre (M/L)	Formol méthylol (M/L)
65.....	0	2,02	1,15	0,87
	10	2,00	0,65	1,352
	40	—	0,228	—
	70	1,851	0,145	1,705
	120	—	0,074	—
	240	1,602	0,052	1,558
	300	1,501	0,037	1,463
75.....	0	2,00	1,15	0,85
	10	1,906	0,782	1,124
	40	1,709	0,152	1,557
	70	1,639	0,076	1,563
	120	1,538	—	—
	150	—	0,043	—
	230	1,125	0,026	1,099
85.....	0	2,00	1,03	0,97
	10	1,928	0,24	1,688
	30	1,752	0,068	1,684
	70	1,402	0,045	1,357
	120	—	0,026	—
	180	1,032	0,019	1,013

Monométhylolurée Condensation à Concentration Molaire (2 M/L), p_H 7

T°C.	Temps (min.)	Formol total (M/L)
65.....	0	2,00
	100	1,966
	180	1,83
	220	1,763
	300	1,67
	360	1,62
	75.....	0
	20	1,943
	40	1,891
	80	1,839
	100	1,787

Monométhylolurée Condensation (*cont.*)

T°C.	Temps (min.)	Formol total (M/L)
75 (<i>cont.</i>)	120	1,708
	180	1,502
	220	1,398
	300	1,224
85	0	2,00
	20	1,839
	30	1,7
	80	1,16
	160	0,73
	220	0,56
	300	0,47

Au cours de cette condensation, le p_H a varié de 6,3 à 6,7.

Urée-formaldéhyde Condensation à Rapport Molaire 1/2, p_H 7

T°C.	Temps (min.)	Formol total (M/L)	Formol libre (M/L)
55	0	4,089	1,377
	60	4,067	0,572
	120	4,015	0,312
	220	3,905	0,294
	300	3,899	0,191
	360	3,807	0,17
	400	—	0,21
65	0	3,87	1,456
	20	3,794	0,676
	40	3,708	0,468 0,52
	100	3,625	0,156
	180	3,458	0,208 0,294
	240	—	0,104
	300	3,291	0,093 0,104
75	0	4,0	
	40	3,53	
	60	3,486	
	120	3,22 3,18	
	180	3,13	
	240	3,01	
85	0	4,0	1,404
	10	3,754	0,572
	30	3,489	0,364
	60	3,313	0,156
	100	—	0,208
	180	2,785	0,182
	240	2,701	0,182
85	300	2,521	0,234
	0	0,660	0,117
	30	0,636	0,104
	65	0,615	0,104
	170	0,583	0,120
	280	0,544	0,117
	320	0,534	0,130

Diméthylolurée Condensation, T°C. 85, p_H 7

	Temps (min.)	Formol total (M/L)	Formol libre (M/L)
Conc. molaire			
2 M/L.....	0	—	—
	20	3,02	0,102
	65	2,916	0,128
	100	2,815	0,154
	240	2,512	0,128
	300	2,401	0,182
Conc. molaire			
0,334 M/L.....	0	0,644	0,013
	30	0,639	0,078
	60	0,628	0,065
	120	0,618	0,078
	180	0,603	0,086
	240	0,583	0,104
	300	0,563	0,130

Monométhylolurée-formaldéhyde condensation à T°C. 75

Conc. M.M. 2 M/L; conc. form. 2 M/L, p_H 7

Temps (min.)	Formol total (M/L)	Formol libre (M/L)
0	3,807	0,936
30	3,755	0,39
80	3,545	0,416
140	3,285	0,26
200	—	0,195
260	3,181	0,169
330	3,077	0,195 0,208

Diméthylolurée +
Uréep_H 7; T°C. 85Conc. D.M. 0,25 M/L;
U. 0,16 M/LDiméthylolurée
+ Monométhyloluréep_H 7; T°C. 85Conc. D.M. 0,25 M/L.;
M.M. 0,12 M/L

Temps (min.)	Formol total (M/L)	Formol total (M/L)
0	0,481	0,5887
20	0,476	0,579
40	0,471	0,577
70	0,467	0,560 0,564
180	—	0,537
240	0,425	0,523
280	0,416	0,513

Urée-formaldéhyde Condensation à Rapport-Molaire 1/2

pH 6,25 (Tampon Phosphorique)

Temps (min.)	Formol total (M/L)		
	T°C. 65	T°C. 75	T°C. 85
0	4,00	4,00	4,00
20	3,94	3,95	3,903
40	—	3,70	3,46
50	3,706	—	—
120	3,561	3,33	3,173
180	—	—	2,879
220	—	3,18	—
240	3,415	—	2,835

Urée-formaldéhyde Condensation à Rapport Molaire 1/2

(Tampon Acétique)

pH	T°C.	Temps (min.)	Formol total (M/L)	Formol libre (M/L)
5,50.....	65.....	0	4,037	
		40	3,782	
		120	3,508	
		180	3,467	
		300	3,208	
		360	3,105	
	75.....	0	4,021	0,884
		15	3,653	0,572
		40	3,282	0,338
		60	3,188	0,138
		180	2,911	0,117
		240	2,818	0,228
	85.....	0	3,986	
		20	3,674	
		60	3,467	
		130	3,053	
		240	2,742	
		280	2,535	
5,15.....	65.....	0	4,17	
		30	4,00	
		50	3,785	
		90	3,375	
		120	3,265	
		180	2,955	
	75.....	0	4,014	0,572
		15	3,564	0,260
		30	3,282	0,277
		45	3,00	0,173
		90	2,955	0,130
		240	2,539	0,104
	85.....	0	4,15	
		15	4,0	
		20	3,68	
		40	3,48	
		60	3,37	
		80	3,27	
240	2,44			

Urée-formaldéhyde Condensation à Rapport Molaire 1/2
(Tampon Acétique)

pH	T°C.	Temps (min.)	Formol total (M/L)	Formol libre (M/L)
4,30	50	0	1,334	
		20	1,228	
		80	1,056	
		130	0,987	
		280	0,935	
	65	0	1,34	
		23	1,167	0,069
		50	1,029	0,086
		122	0,874	0,041
		180	0,857	0,104
		240	0,822	0,052
	75	0	1,334	
		20	1,120	
		40	1,032	
		150	0,836	
240		0,802		
3,65	50	0	1,334	
		20	1,262	
		40	1,089	
		100	0,996	
		210	0,921	
	65	0	1,334	0,083
		15	1,040	0,025
		30	0,903	0,031
		60	0,825	0,031
		140	0,806	0,031
		240	0,772	
	75	0	1,334	0,091
		15	0,950	
		30	0,834	
		82	0,751	
250		0,718		

Diméthylolurée Condensation à Concentration Molaire 1,334 M/L
(Tampon Acétique)

Temps (min.)	Formol total (M/L)	Temps (min.)	Formol total (M/L)	Temps (min.)	Formol total (M/L)
pH 5,15					
T°C. 65		T°C. 75		T°C. 85	
0	0,667	0	0,667	0	0,669
25	0,661	20	0,661	20	0,650
120	0,626	40	0,638	60	0,606
220	0,596	60	0,630	140	0,528
300	0,583	120	0,600	240	0,489
		210	0,563		
		280	0,532		

Diméthylolurée Condensation à Concentration Molaire 1,334 M/L
(Tampon Acétique) (cont.)

Temps (min.)	Formol total (M/L)	Temps (min.)	Formol total (M/L)	Temps (min.)	Formol total (M/L)
pH 4,30					
T°C. 50		T°C. 65		T°C. 75	
0	0,667	0	0,667	0	0,664
20	0,645	20	0,637	20	0,621
60	0,639	60	0,585	50	0,558
150	0,581	65	0,581	80	0,505
210	0,548	190	0,510	150	0,486
		250	0,482	300	0,457
pH 3,65					
T°C. 50		T°C. 65		T°C. 75	
0	0,667	0	0,667	0	0,667
24	0,649	20	0,629	20	0,567
60	0,605	60	0,542	40	0,531
122	0,538	120	0,518	100	0,501
220	0,510	220	0,492	120	0,490
280	0,503			220	0,480
				280	0,474

Analyses des Produits de Condensation

pH	T°C.	Temps (min.)	N ₂ %	CH ₂ O oxydim.	Solubilité dans l'eau
5.5.....	65	180	27,32	47,02	à chaud
		300	29,42	41,58	en partie
	85	130	32,7	50,48	à chaud
		280	30,38	38,6	en partie
5.15.....	65	0	23,01	50,25	soluble
		0	—	50,20	—
		15	24,50	—	—
	85	80	23,8	45,75	à chaud
		240	32,03	—	à chaud
4.3.....	65	300	31,44	39,32	insol.
			23,84		sol.
3.65.....	50	40	23,29	52,8	sol.
		210	25,2	59,4	sol.
			32,03	39,3	insol.
	75	15	22,8	57,9	sol.
		80	24,46	57,17	sol.
			31,44	38,61	insol.
		250	24,6	—	sol.
		31,59	—	insol.	

Cette recherche a été effectuée dans le cadre du "Centre des Hauts Polymères," association de fait subsidié par l'I.R.S.I.A., que les auteurs remercient pour les subsides accordés au laboratoire.

Références

- (1) Walter et Gewing, *Kolloid. Beih.*, **34**, 164 (1936). Dixon, *J. Chem. Soc.*, **113**, 238 (1918).
- (2) Marvel, Elliott, Boettner, et Yuska, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1681 (1946).
- (3) Crowe et Lynch, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3795 (1948); **71**, 3731 (1949).
- (4) Einhorn, *Ann.*, **343**, 207 (1905); **361**, 113 (1908).
- (5) Smythe, *J. Phys. & Coll. Chem.*, **51**, 369-78 (1947).
- (6) F. Walker, *Formaldehyde*, Reinhold, New York, 1944, pp. 257, 259, 263.
- (7) *Industries plastiques*, **4**, 183 (1948).
- (8) Einhorn, *Ann.*, **343**, 207 (1905).
- (9) D'Alelio, *Experimental Plastics and Synthetic Resins*, Wiley, New York, 1946.
- (10) E. Alexander et Underhill, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 4014 (1949).

Synopsis

The condensation reaction of urea and formaldehyde was studied in a molar ratio 1:1 and 1:2 of both components; the reaction always proceeds by a second-order mechanism. These reactions were compared and found analogous to the condensations of pure mono- and dimethylolurea. In neutral medium, by measuring at 65, 75, and 85° the value obtained for the energy of activation was 21 kcal./mole for both reactions; the 1:2 ratio-condensation reaction is nevertheless three times slower than the 1:1 condensation. In acidic medium, a pure acid catalytic effect was found to be true, and the rates of the reaction between pH 3 and pH 5 were proportional to the hydrogen-ion concentration; the activation energy was evaluated at about 8-10 kcal. for the acidic condensation reaction. At higher pH values, both reactions, thermal and acid-catalytic, occur together, and the exponent to the hydrogen-ion concentration in the expression of the rate of condensation appears to be smaller than unity. Analytical determinations of the condensation products are given and a likely kinetic scheme for the reactions is indicated.

Zusammenfassung

Die Kondensationsreaktion von Harnstoff und Formaldehyd wurde für ein Molarverhältnis 1:1 und 1:2 beider Komponenten untersucht; die Reaktion verläuft immer nach der zweiten Ordnung. Diese Reaktionen wurden mit den Kondensationen von reinem Mono- und Dimethylolharnstoff verglichen und mit ihnen analog befunden. In neutraler Lösung bei Messungen bei 65, 75 und 85° war der erhaltene Wert der Aktivierungsenergie 21 Kal./Mol für beide Reaktionen; die Kondensationsreaktion im Verhältnis 1:2 ist jedoch drei Mal langsamer als die Kondensation 1:1. In saurer Lösung wurde gefunden, dass eine rein saure katalytische Wirkung auftritt, und die Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen pH 3 und pH 5 waren der Wasserstoffionenkonzentration proportionell; die Aktivierungsenergie wurde für die saure Kondensationsreaktion zu ungefähr 8-10 Kal. abgeschätzt. Bei höheren pH Werten treten beide Reaktionen, die thermische und die Säure-katalysierte, zusammen auf, und der Exponent der Wasserstoffionenkonzentration in dem Ausdruck der Kondensationsgeschwindigkeit wird kleiner als die Einheit. Es werden analytische Bestimmungen der Kondensationsprodukte gegeben, und ein wahrscheinliches kinetisches Schema der Reaktionen wird angegeben.

Received October 1, 1951