

De la Service de Recherches Chimiques, Gevaert Photo-Producten N. V.,
Mortsel (Belgique)

Synthèse de la Polyvinylamine Hydrolyse du Poly-N-vinylcarbamate de *tert.*-Butyle

Par R. HART

(Eingegangen am 24. April 1959)

RÉSUMÉ:

On décrit la synthèse et la polymérisation du N-vinylcarbamate de *tert.*-butyle.

En raison de la très grande réactivité du groupe $\text{-NHCOOC}(\text{CH}_3)_3$, le poly-N-vinylcarbamate de *tert.*-butyle subit une solvolysse très rapide par l'acide chlorhydrique, en milieu aqueux ou non-aqueux, même à température ordinaire. Cette réaction permet une synthèse aisée de la polyvinylamine et des copolymères de la vinylamine.

ZUSAMMENFASSUNG:

Es wird die Darstellung und Polymerisation des *tert.*-Butyl-N-vinylcarbamats beschrieben. Auf Grund der großen Reaktivität der $\text{-NHCOOC}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe unterliegt Poly-*tert.*-butyl-N-vinylcarbamats schon bei Zimmertemperatur einer sehr schnellen Säurespaltung in wäßrigem und nicht wäßrigem Medium. Diese Reaktion stellt eine bequeme Methode zur Synthese von Polyvinylamin dar.

Une méthode générale de synthèse de la polyvinylamine (II), basée sur la solvolysse des polyvinylcarbamates (I) en milieu aqueux ou non aqueux, a été décrite précédemment¹⁾.



Les polyvinylcarbamates de méthyle et d'éthyle (I, R: CH_3 et C_2H_5) se laissent très difficilement hydrolyser, tandis que le polyvinylcarbamate de benzyle (I, R: $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) subit une solvolysse rapide par l'acide bromhydrique en milieu acide acétique.

Une publication récente²⁾ concernant la synthèse de peptides a attiré l'attention sur la réactivité particulièrement élevée des carbamates de *tert.*-butyle. Il nous a semblé intéressant d'en tirer parti pour la synthèse de la polyvinylamine.

¹⁾ R. HART, J. Polymer Sci. **29** (1958) 629.

²⁾ F. C. MCKAY et N. F. ALBERTSON, J. Amer. chem. Soc. **79** (1957) 4686.

N-vinylcarbamate de tert.-butyle

Nous avons synthétisé le N-vinylcarbamate de *tert.*-butyle (I, R: C(CH₃)₃) par réaction, à 20°C., de l'isocyanate de vinyle et de l'alcool butylique tertiaire en excès, en présence d'une trace de pyridine (catalyseur de l'addition des isocyanates aux alcools tertiaires). Le monomère est isolé par précipitation dans l'eau. C'est un solide cristallin, très soluble dans les solvants organiques. Il peut être purifié par sublimation ou par recristallisation dans l'hexane.

Poly-N-vinylcarbamate de tert.-butyle

Le N-vinylcarbamate de *tert.*-butyle a été polymérisé en solution dans le benzène, l'hexane ou le cyclohexane, en présence d'azo-bis-isobutyronitrile comme initiateur.

Il est absolument essentiel d'éliminer soigneusement l'oxygène, qui joue le rôle d'inhibiteur puissant de la polymérisation. De plus, les polymères obtenus en présence de traces d'oxygène ont un poids moléculaire très bas.

En raison de la sensibilité du vinylcarbamate de *tert.*-butyle pour l'oxygène, il est avantageux de ne pas utiliser comme solvants de polymérisation de composés porteurs de paires d'électrons libres. Les complexes que ces solvants donnent avec l'oxygène (complexes π) rendent souvent difficile l'élimination des dernières traces d'oxygène. Ainsi les rendements obtenus en milieu acétonique sont toujours faibles. Le benzène donne de meilleurs résultats, tandis que l'hexane et le cyclohexane se sont révélés de très bons solvants de polymérisation.

Le choix de l'initiateur est également important. On n'observe pas de polymérisation lorsqu'on utilise le peroxyde de benzoyle, en dépit de la vitesse particulièrement élevée de la décomposition du peroxyde de benzoyle en présence du vinylcarbamate de *tert.*-butyle. La disparition du peroxyde de benzoyle dissous dans l'hexane a été suivie par polarographie. Pour des solutions 4,1 · 10⁻³ molaires en peroxyde de benzoyle et 1,4 molaires en monomère, on mesure à 50°C. une vitesse de décomposition du peroxyde de benzoyle environ 200 fois plus élevée en présence de monomère qu'en l'absence de ce dernier. A 25°C., la vitesse de disparition du peroxyde de benzoyle est déjà appréciable en présence de vinylcarbamate de *tert.*-butyle alors qu'elle est à peu près nulle en l'absence de celui-ci.

Nous avons d'autre part mesuré polarographiquement la vitesse de décomposition de l'azo-bis-isobutyronitrile et constaté qu'elle est pra-

tiquement indépendante de la concentration en monomère, comme c'est d'ailleurs habituellement le cas pour cet initiateur³).

Le poly-N-vinylcarbamate de *tert.*-butyle est soluble dans la plupart des solvants excepté l'eau et les hydrocarbures saturés. Il est toutefois également soluble dans ceux-ci en présence de son monomère. Ainsi, lorsqu'on polymérise le vinylcarbamate de *tert.*-butyle en solution concentrée dans l'hexane, la polymérisation commence en milieu homogène, le polymère ne précipitant que lorsqu'une fraction importante du monomère est polymérisée.

Hydrolyse

L'hydrolyse du poly-N-vinylcarbamate de *tert.*-butyle s'est révélée particulièrement aisée⁴). Alors que les polyvinylcarbamates de méthyle et d'éthyle exigent des conditions opératoires sévères et que le polyvinylcarbamate de benzyle n'est rapidement solvolysé que par l'acide bromhydrique au sein de l'acide acétique¹), le polyvinylcarbamate de *tert.*-butyle au contraire est très rapidement transformé en polyvinylamine par l'acide chlorhydrique, non seulement en milieu anhydre mais aussi en milieu aqueux et dans les mélanges eau-solvants organiques. De très bons résultats ont été obtenus en traitant le polymère par un mélange de volumes égaux d'alcool et d'acide chlorhydrique concentré (12 N). La réaction est terminée en quelques minutes à la température ordinaire et la transformation est pratiquement quantitative. Le chlorhydrate de polyvinylamine étant insoluble dans le milieu réactionnel précipite sous la forme d'une poudre blanche. Dans les mêmes conditions, le polyvinylcarbamate de benzyle ne subit aucune transformation à température ordinaire, même après 24 h de réaction.

Il est intéressant de noter que les polycarbamates polymérisés en présence de traces d'oxygène donnent, lors de l'hydrolyse, des polyvinylamines plus ou moins colorées.

La réactivité particulièrement élevée des carbamates de *tert.*-butyle permet de préparer aisément des copolymères de la vinylamine, tout en évitant les réactions secondaires. Ainsi, lorsqu'on soumet les copolymères du vinylcarbamate de *tert.*-butyle et de l'acétate de vinyle à une solvolyse par l'acide chlorhydrique en milieu acétique anhydre, les groupes acétates restent inchangés; on isole des copolymères vinylamine-acétate

³) Voir entre-autres: F. M. LEWIS et M. S. MATHESON, J. Amer. chem. Soc. 71 (1949) 747; C. WALLING, J. Amer. chem. Soc. 71 (1949) 1931; C. G. OVERBERGER, M. T. O'SCHAUGHNESSY et H. SHALIT, J. Amer. chem. Soc. 71 (1949) 2661.

⁴) R. HART, Ind. chim. belge 23 (1958) 201.

de vinyle, qu'il est d'ailleurs possible d'hydrolyser ultérieurement en copolymères vinylamine-alcool vinylique.

Réaction de Hofmann*)

Nous avons tenté d'utiliser les propriétés des carbamates de *tert.*-butyle pour synthétiser la polyvinylamine aux dépens du polyacrylamide par une réaction de *Hofman* modifiée.

On sait qu'il est difficile d'obtenir des polymères ayant une teneur très élevée en groupes aminés lorsqu'on fait réagir le polyacrylamide avec les hypohalogénites en milieu aqueux^{5, 6}. MULLIER et SMETS⁷) ont montré qu'en effectuant la réaction en présence d'alcool éthylique, on obtient des polymères porteurs de groupes carbamates d'éthyle. Ces derniers sont cependant difficilement hydrolysables. Nous avons repris cette réaction en opérant en milieu eau-alcool *tert.*-butylique. Après acidification du milieu réactionnel, on isole directement des polymères porteurs de groupes aminés, les groupes carbamates formés transitoirement subissant une hydrolyse immédiate. Il ne nous a toutefois pas été possible d'obtenir par cette méthode des polymères renfermant plus de 50 % de groupes chlorhydrate de vinylamine. De plus, la réaction s'accompagne de réactions secondaires.

Analyse

La teneur en groupes chlorhydrate d'amine peut être déterminée par la méthode de VAN SLYKE ou par titration. La titration potentiométrique donne de bons résultats lorsqu'on opère en milieu pyridine : eau (90 : 10) en utilisant une électrode de verre à grande résistance¹). Nous avons constaté d'autre part que l'on pouvait titrer le chlorhydrate de polyvinylamine directement en milieu aqueux, en présence de phénolphtaléine, si l'on ajoute préalablement à la solution à analyser un excès de formaldéhyde.

Partie Experimentale

N-vinylcarbamate de *tert.*-butyle

L'isocyanate de vinyle a été préparé suivant la méthode décrite précédemment⁸).

Dans un ballon de 5 l., muni d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un entonnoir à robinet, et fermé par un tube à chlorure de calcium, on place 2350 g. d'alcool *tert.*-butylique (31,8 moles) et 12,5 g. de pyridine. On ajoute lentement 500 g. d'isocyanate de

*) en collaboration avec J. PRIEM.

⁵) C. L. ARCUS, J. Polymer Sci. **8** (1952) 365.

⁶) W. KERN et R.C. SCHULZ, Angew. Chem. **69** (1957) 153.

⁷) W. MULLIER et G. SMETS, J. Polymer Sci. **23** (1957) 915.

⁸) R. HART, Bull. Soc. chim. belges **65** (1956) 291.

vinyle (7,25 moles) fraîchement distillé (il peut être avantageux de relier le ballon de réaction au réfrigérant d'un appareil de distillation, et de distiller l'isocyanate de vinyle directement dans le milieu réactionnel). La réaction est légèrement exothermique; on maintient la température aux environs de 20°C. pendant 4,5 h. On verse la solution dans un très large excès d'eau, on filtre les cristaux précipités et on les lave à l'eau. On les dissout dans l'éther, on sépare la couche aqueuse et on sèche la solution étherée sur chlorure de calcium. On élimine l'éther sous vide dans un évaporateur rapide. On isole 863 g. de vinylcarbamate de *tert.*-butyle (rendement: 83%). Analyse: 9,65% N (calculé: 9,79% N).

Une petite quantité du produit a été purifiée par sublimation sous vide poussé (0,01 mm.). Point de fusion (microscope chauffant de KOFLER): 67°C. Analyse: 58,77% C, 9,36% H, 22,13% O et 9,77% N. Calculé pour $C_7H_{13}O_2N$: 58,74% C, 9,09% H, 22,38% O et 9,79% N.

Le monomère brut renferme souvent un peu de polymère. On peut éliminer ce dernier en dissolvant le monomère dans l'hexane. Un large excès de solvant est nécessaire en raison de la solubilité du polymère dans les solutions concentrées du monomère.

Polyvinylcarbamate de tert.-butyle

a) On polymérise pendant 45 h à 60°C. sous azote une solution de 15 g. de vinylcarbamate de *tert.*-butyle et 37,5 mg. d'azo-isobutyronitrile dans 50 ml. de benzène. Après dilution de la solution par l'acétone, le polymère est précipité dans l'hexane. Rendement: 13 g. Viscosité dans le benzène à 25°C.: $[\eta] = 0,89 \text{ dl.g}^{-1}$.

b) On chauffe sous atmosphère d'azote pendant 22 h à 60°C. une solution de 200 g. de vinylcarbamate de *tert.*-butyle et de 1 g. d'azo-isobutyronitrile dans 600 ml. d'hexane.

Le polymère est dissous dans l'acétone, précipité dans l'hexane et séché sous vide. Rendement: 195 g. Viscosité dans le benzène à 25°C.: $[\eta] = 0,49 \text{ dl.g}^{-1}$.

Polyvinylamine

a) Sous bonne agitation, on ajoute par petites portions 11 g. de polyvinylcarbamate de *tert.*-butyle ($[\eta] = 0,51 \text{ dl.g}^{-1}$) à un mélange de 110 ml. d'alcool éthylique et 110 ml. d'acide chlorhydrique concentré (12 N) à 20°C. Lors de chaque addition il se produit un abondant dégagement de CO_2 , le polymère passe en solution et reprécipite immédiatement. On laisse reposer 2 h; le polymère est séparé par centrifugation, lavé à l'acétone et séché sous vide. Rendement: 5,5 g. Titration: $12,38 \cdot 10^{-3} \text{ éq./g.}$ (calculé: $12,58 \cdot 10^{-3} \text{ éq./g.}$). Viscosité (25°C., NaCl 0,1 N): $[\eta] = 1,95 \text{ dl.g}^{-1}$.

b) On chauffe à reflux, pendant 7 h, 10 g. de polyvinylcarbamate de *tert.*-butyle ($[\eta] = 0,45 \text{ dl.g}^{-1}$) et 100 ml. d'acide chlorhydrique 2,5 N. Le polymère passe en solution au cours de la réaction. On le précipite dans l'acétone et sèche sous vide. Rendement: 5,6 g. Viscosité: $[\eta] = 1,55 \text{ dl.g}^{-1}$. Titration: $12,30 \cdot 10^{-3} \text{ éq./g.}$

Copolymère vinylamine-acétate de vinyle

On copolymérise à 60°C., pendant 16 h, 14,7 g. de vinylcarbamate de *tert.*-butyle et 9,3 g. d'acétate de vinyle dissous dans 10 ml. d'hexane, en présence de 129 mg. d'azo-bis-isobutyronitrile. Le copolymère est purifié par dissolution dans l'acétone et précipitation dans l'hexane. Rendement: 20,1 g. Viscosité dans le benzène à 25°C.: $[\eta] = 0,38 \text{ dl.g}^{-1}$. Analyse: 6,39% N, soit 65,3% en poids de vinylcarbamate ou un rapport molaire carbamate: acétate de 0,532: 0,468.

On dissout 5 g. de ce copolymère dans 50 ml. d'acide acétique glacial et on y ajoute 60 ml. d'une solution 3 N d'acide chlorhydrique dans l'acide acétique. Le polymère précipite après quelques minutes. On laisse reposer 24 h à température ordinaire. On décante et on dissout le polymère dans 100 ml. d'eau. La solution aqueuse est lyophilisée. Rendement: 3,18 g.

Titration: $6,64 \cdot 10^{-3}$ éq./g., ce qui correspond à une teneur en chlorhydrate de polyvinylamine de 52,8% ou à un rapport molaire amine : acétate de 0,547 : 0,453.

En comparant cette analyse à celle du copolymère de départ, on constate que le rapport molaire est pratiquement inchangé, c'est-à-dire que les groupes acétates n'ont pas été affectés par la solvolysse.

*Déterminations polarographiques *)*

Pour la détermination de la teneur en peroxyde de benzoyle, on a utilisé 0,25 ml. de la solution à analyser à laquelle on a ajouté 0,25 ml. d'une solution de KNO_3N , 0,75 ml. d'eau et de l'acétone jusqu'à 10 ml. Le potentiel de demi-onde se situe à environ 0 volt par rapport à l'électrode au calomel saturée.

Pour l'azo-bis-isobutyronitrile on a pris 0,1 ml. de la solution à analyser; on y a ajouté 2 ml. de $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ 2N et de l'alcool jusqu'à 10 ml. Le potentiel de demi-onde est d'environ -1,45 volt par rapport à l'électrode au calomel saturée.

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

*) Les mesures polarographiques ont été effectuées sous la direction de M. R. JANSSEN, Dr. sc.