

## INTERACTION DE DEUX COMPOSES ORGANOMAGNÉSIENS DANS LA POLYMERISATION DU CHLORURE DE VINYLE

LE DOAN TRUNG,\* JACQUES MORDINI, PHAM QUANG THO et ALAIN GUYOT

CNRS, Institut de Recherches sur la Catalyse, 39, Boulevard du 11 novembre 1919,  
69 Villeurbanne, France

(Reçu le 26 septembre 1969)

**Résumé**—Il est montré que la polymérisation du chlorure de vinyle amorcée par le chlorure de tertiobutyle magnésium en milieu tétrahydrofurane comporte deux mécanismes; le premier conduit principalement à des oligomères et des polymères de faible masse moléculaire et se produit surtout au début du processus. Le second, responsable de la formation des plus grandes molécules obéit à un régime stationnaire. Lorsqu'un second composé organomagnésien est utilisé simultanément, il ralentit la polymérisation qui reste amorcée surtout par le groupe tertiobutylique et diminue les masses moléculaires. Inversement, le chlorure de tertiobutyle magnésium accélère la réaction du second magnésien avec le chlorure de vinyle conduisant essentiellement à des oligomères. On conclue finalement que la réaction d'amorçage de la polymérisation en présence des deux magnésiens peut impliquer une forme associée halogénée de ces deux réactifs.

### INTRODUCTION

LE PROCESSUS de polymérisation du chlorure de vinyle (CV) en solution dans le tétrahydrofurane (THF) amorcée par le chlorure de tertiobutyle magnésium (tBuMgCl) comporte une réaction d'arrêt qui limite le rendement de la polymérisation.<sup>(1)</sup> L'étude cinétique précise effectuée par analyse de la composition du milieu réactionnel au moyen de la chromatographie liquide et surtout gazeuse, et par analyse chimique du prélèvement a montré:

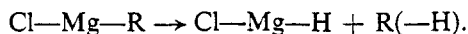
- (a) Que le processus comporte un régime stationnaire.<sup>(2)</sup>
- (b) Que la consommation de l'organomagnésien est accompagnée par la formation quantitative de chlorure de magnésium.
- (c) Qu'il existe des réactions secondaires de Würtz (couplage et dismutation) entre l'organomagnésien et le monomère, qui provoquent la formation d'*isobutène*, éthylène, diméthyl-3,3 butène et qui, du fait de leur importance variable d'une expérience à l'autre, sont catalysées par des traces d'impuretés probablement métalliques.
- (d) Que ces réactions secondaires ne rendent pas compte de la totalité de l'*isobutène* formé.<sup>(3)</sup>

Par ailleurs, le haut polymère ne comporte pratiquement pas d'extrémités insaturées et la saturation est acquise du fait de la réaction d'arrêt.<sup>(4)</sup> Enfin, une proportion importante du tBuMgCl conduit à la formation d'oligomères comportant de 4 à 20 atomes de carbone ainsi qu'une certaine proportion d'extrémités insaturées.

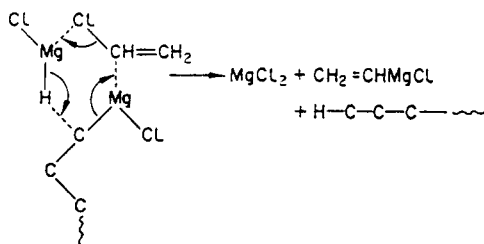
Pour rendre compte de ces observations, l'un de nous<sup>(3)</sup> a proposé un mécanisme d'arrêt concerté faisant intervenir en plus de l'organomagnésien polymère en croissance

\*Adresse actuelle: CNRS, Laboratoire de Chimie des Radiations, 1, Place Aristide Briand, 92 Bellevue, France.

une molécule de monomère et un second composé organomagnésien à radical macromoléculaire dont le terme le plus simple est le  $\text{tBuMgCl}$  lui-même, et qui subit probablement une réaction de décomposition :



Le composé  $\text{R}(\text{-H})$  représente soit l'isobutène formé pendant la réaction d'arrêt, soit un oligomère insaturé. Le mécanisme concerté peut être représenté par le schéma ci-dessous :



Ce mécanisme implique la formation d'un magnésien vinylique ( $\text{VMgCl}$ ) dont nous avons cherché à prouver l'existence, pour cela, des prélèvements du milieu réactionnel ont été traités à l'eau tritiée et analysés dans un appareil de chromatographie gazeuse suivi d'une chambre à ionisation. Cependant l'éthylène obtenu ne présente aucune radioactivité et donc la concentration en  $\text{VMgCl}$  dans le milieu réactionnel demeure toujours très faible.

Ce résultat négatif nous a amené à examiner le comportement du  $\text{VMgCl}$  seul ou en présence du  $\text{tBuMgCl}$  dans la polymérisation du CV. Le présent article décrit l'interaction des deux composés magnésiens qui a été alors observée et traite également du chlorure de sec. butyle magnésium ( $\text{sBuMgCl}$ ) seul ou en présence de  $\text{tBuMgCl}$ .

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La préparation et la purification des divers réactifs, le protocole de polymérisation, toujours effectuée à  $25^\circ$  dans le THF, les techniques d'analyse du milieu réactionnel par chromatographie gazeuse ont déjà été décrites en détail.<sup>(3)</sup>

Quelques prélèvements effectués dans le milieu réactionnel ont été injectés, après destruction du magnésien par l'eau et filtration des parties insolubles, dans un appareil de chromatographie liquide construit au laboratoire, équipé de trois colonnes remplies, la première de mélange sphérosil XOA-200,075, 030,020, la seconde de sphérosil XOA-400, la troisième de styragel 60 Å; Le détecteur est constitué par un réfractomètre différentiel Waters R 4. Ces mêmes prélèvements ont été également injectés dans un appareil de chromatographie gazeuse avec programmation de température du type F & M 810 muni de colonnes silicone SE 30 à 10 pour cent. Après l'apparition des pics relatifs aux produits légers du milieu réactionnel, la programmation de température est déclenchée à raison de  $8^\circ$  par minute jusqu'à  $300^\circ$ .

A la fin de la polymérisation, le polymère est séparé en deux fractions précipitées respectivement par le méthanol ( $\text{IMe}$ ) et par l'eau ( $\text{IH}_2\text{O}$ ), séchées sous vide ou par chauffage modéré. Leurs masses moléculaires sont déterminées par tonométrie dans le dichloro-1,2 éthane (appareil Mechrolab 301). Leur structure est étudiée par spectrophotométrie i.r. (appareil Perkin-Elmer 125) qui permet de déterminer un indice de cristallinité défini par le rapport des densités optiques des bandes situées à  $635$  et  $690\text{ cm}^{-1}$ . Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN), qui permettent de déterminer les masses moléculaires et d'étudier les extrémités de chaînes,<sup>(4)</sup> sont obtenus à l'aide d'un appareil Varian DA 60 IL avec des solutions à environ 10 pour cent dans l'orthodichlorobenzène ou dans l'hexachlorobutadiène à  $150^\circ$ , la référence interne étant l'hexaméthylcyclotrisiloxane (HMDS,  $\tau = 9,95$ ).

## RESULTATS

Il est tout d'abord utile de mentionner les résultats obtenus lorsque la polymérisation est amorcée par un seul organomagnésien (Tableaux 1 et 2). La reproductibilité de ces résultats n'est pas bonne à cause de l'intervention de phénomènes de catalyse qui portent plus particulièrement sur les réactions secondaires de Würtz entre l'organomagnésien et l'halogénure d'alcoyle qu'est le monomère. C'est pourquoi les résultats présentés concernent des expériences dont la durée a été suffisamment longue et où les phénomènes de catalyse interviennent relativement peu.

TABLEAU 1. POLYMERISATIONS AMORCÉES PAR UN SEUL MAGNÉSIEN: RÉSULTATS CINÉTIQUES

Promoteur	Charge de l'autoclave			Durée (h)	$M_c$	$P_c$	Produits secondaires		
	I	II	III				A	B	C
tBuMgCl	457	2,23	6,28	20	0,81	6,28	0,29	9,84	0,10
sBuMgCl	372	2,71	11,50	100	0,134	3,8	0,425	1,23	0,32
VMgCl	392	2,32	4,63	20	0,034	1,27	—	—	n.d.

n.d. = non déterminé,  $M_c$  = monomère consommé en moles/l,  $P_c$  = promoteur consommé en moles/l  $10^{-2}$ , I = THF en grammes, II = monomère en moles/l, III = magnésien actif en moles/l  $10^{-2}$ , A = éthylène en moles/l  $10^{-2}$ , B = R(—H) en moles/l  $10^{-2}$ , C = R—CH=CH<sub>2</sub> en moles/l  $10^{-2}$ .

TABLEAU 2. POLYMERISATIONS AMORCÉES PAR UN SEUL MAGNÉSIEN: ANALYSE DES PRODUITS OBTENUS (POLYMERES)

Promoteur	Fraction IM <sub>e</sub>		Fraction IH <sub>2</sub> O	
	Poids (g)	M <sub>n</sub>	Poids (g)	M <sub>n</sub>
tBuMgCl	21,3	4200	4,7	1050
sBuMgCl	0	—	4,5	n.d.
VMgCl	0	—	0,4	n.d.

Les résultats reportés dans le Tableau 2 confirment tout d'abord que seul le tBuMgCl permet d'obtenir un rendement appréciable en polymère insoluble dans le méthanol. Dans les autres cas, l'on obtient uniquement des quantités faibles de bas polymères, et les réactions secondaires (Tableau 1) rendent compte d'une proportion importante des réactifs consommés, aussi bien le monomère que le magnésien. Dans le cas du magnésien vinylique, il n'est pas possible d'apprécier les proportions relatives des produits de couplage et de dismutation puisque l'hydrolyse de ce magnésien forme de l'éthylène qui ne peut être distingué de l'éthylène formé par la réaction de Würtz; Le butadiène, produit de couplage, a été mis en évidence mais n'a pas été dosé.

Pour les expériences comportant l'utilisation de deux magnésiens, le protocole suivant a été adopté: la polymérisation est démarrée avec le magnésien le moins actif; au bout de quelques heures le tBuMgCl est ajouté. Des prélèvements, aux fins d'analyse du polymère ou des produits secondaires sont effectués avant et après l'addition

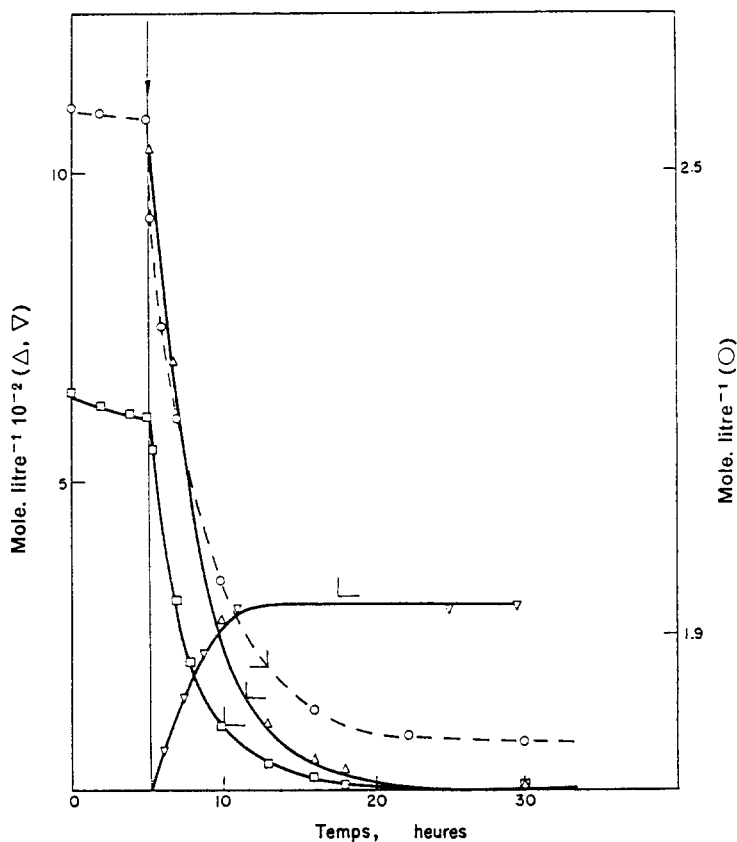
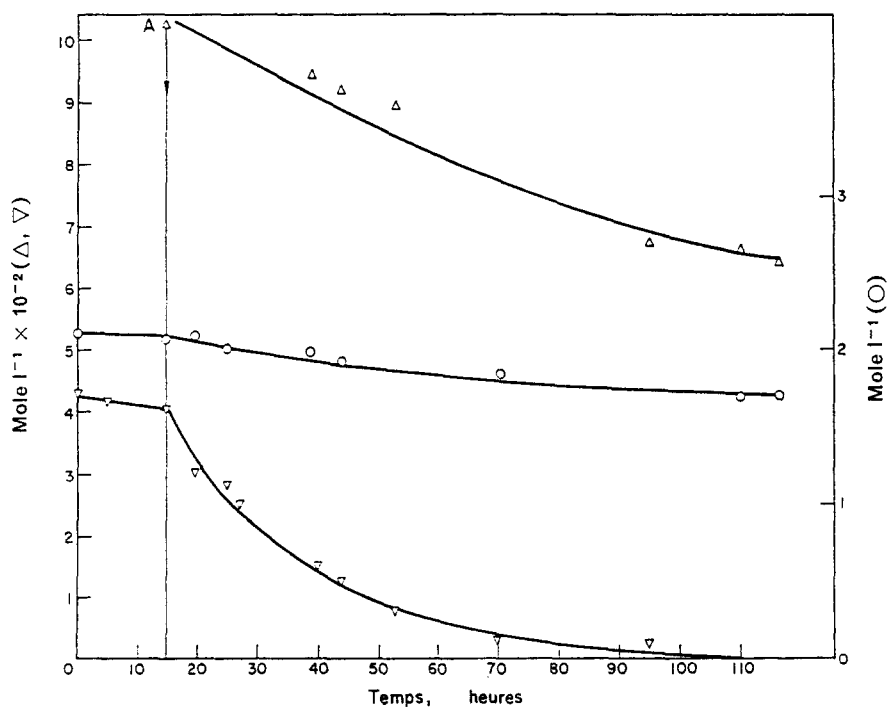
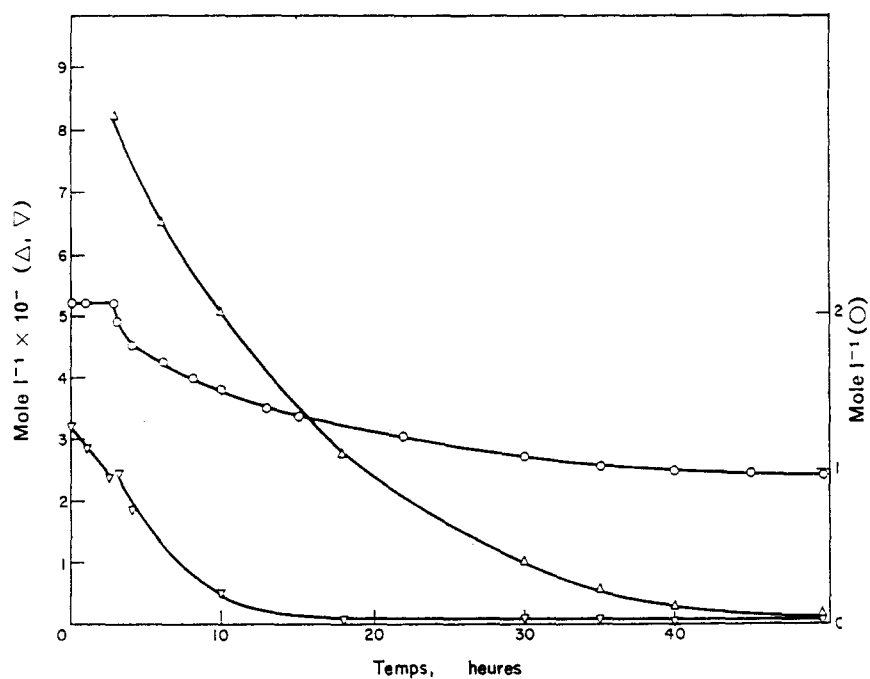


FIG. 1. Courbes cinétiques relatives au couple VMgCl-tBuMgCl.  $\square$  VMgCl;  $\circ$  Monomère;  $\triangle$  tBuMgCl;  $\nabla$  isobutène. La flèche indique le moment où s'effectue l'addition de tBuMgCl.

du tBuMgCl, et jusqu'à la fin du processus. La Fig. 1 illustre les résultats cinétiques obtenus avec le couple VMgCl-tBuMgCl où l'addition du tBuMgCl a été effectuée au bout de 6 h. Il apparaît très nettement que cette dernière addition entraîne non seulement la polymérisation du monomère, mais également la consommation du magnésien vinylique. Les Figs. 2 et 3 illustrent des résultats analogues concernant le couple sBuMgCl-tBuMgCl. De nouveau l'on observe que l'addition de tBuMgCl entraîne la consommation du sBuMgCl, à un degré moindre cependant que celle du VMgCl. Par ailleurs, la réactivité du tBuMgCl est nettement diminuée puisque en l'absence du second magnésien il réagit toujours en moins de 20 h. Les durées des deux expériences effectuées avec le couple sBuMgCl-tBuMgCl sont nettement différentes. Cela peut être dû pour une part à une différence des concentrations relatives des deux magnésiens, mais il est plus vraisemblable que des effets de catalyse sont intervenus lors de l'expérience la plus rapide. En effet, l'extrapolation de la courbe de consommation du sBuMgCl (Fig. 2) avant l'introduction du tBuMgCl laisse prévoir une durée maximale de l'ordre de 50 h au lieu des 100 h observées dans le cas de l'expérience correspondante reportée dans le Tableau 1. Enfin, dans l'expérience de plus longue durée, il reste encore du tBuMgCl actif au bout des 120 h, ce qui montre qu'il y a eu



FIGS. 2 et 3. Courbes cinétiques relatives au couple sBuMgCl-tBuMgCl.  $\nabla$  sBuMgCl;  $\Delta$  tBuMgCl;  $\circ$  Monomère.

ici inhibition de la réactivité du tBuMgCl. La consommation du sBuMgCl est plus rapide que celle du tBuMgCl. En revanche, avec le couple VMgCl-tBuMgCl, la consommation des deux magnésiens suit un cours parallèle.

Un certain nombre de résultats concernant les produits de la réaction sont rassemblés dans le Tableau 3.

TABLEAU 3. POLYMÉRISATIONS AMORCÉES PAR DEUX MAGNÉSIENS

Magnésien initial RMgCl mole/l. $10^{-2}$	VMgCl 6,5	sBuMgCl 2,94
Quantité initiale de monomère (mole/l)	2,58	2,09
Durée du premier stade (heures)	5	3
Produits des réactions secondaires (mole/l $10^{-2}$ )	Couplage Dismutation	0,1 traces
Monomère consommé pendant le premier stade (mole/l)	0,01	0,02
Magnésien consommé pendant le premier stade (mole/l $10^{-2}$ )	0,5	0,73
Quantité de tBuMgCl ajouté (mole/l $10^{-2}$ )	9,8	8,22
Durée totale (heures)	30	50
Monomère consommé (mole/l)	0,45	1,01
Réactions secondaires (mole/l $10^{-2}$ )	Couplage R-CH=CH <sub>2</sub> Couplage tBu-CH=CH <sub>2</sub> Dismutation R(-H) Dismutation i-butène Dismutation éthylène	0,3 0 0,11 0,45 0,28
Fraction IM <sub>0</sub> du polymère	Poids(g) M <sub>n</sub> D <sub>635</sub> /D <sub>690</sub>	12,5 1200 —
Fraction IH <sub>2</sub> O du polymère	Poids (g) M <sub>n</sub>	17,2 520

On remarque, en comparant avec le Tableau 1, que les réactions secondaires sont fortement modifiées; En particulier, la réaction de couplage concernant le tBuMgCl, qui donne le diméthyl-3,3 butène, est pratiquement supprimée. Le résultat ne concerne pas cependant le second magnésien. La réaction de dismutation est moins importante aussi bien pour le tBuMgCl que le sBuMgCl.

En ce qui concerne le polymère, on note, en comparant les résultats de Tableaux 2 et 3, que la répartition des fractions est profondément modifiée; la fraction insoluble dans l'eau est fortement augmentée alors que celle précipitée au méthanol est nettement diminuée et presque supprimée dans le cas du couple VMgCl-tBuMgCl. De plus, les masses moléculaires sont plus faibles. En revanche, l'indice de cristallinité est plus élevé: 2,37 dans le cas du couple sBuMgCl-tBuMgCl au lieu de 1,85 dans le cas du tBuMgCl seul. Certains auteurs l'expliquent simplement par la diminution de la masse moléculaire.<sup>(5,6)</sup>

L'analyse par chromatographie liquide (GPC) permet de montrer une certaine évolution de la distribution des masses moléculaires. Sur la Fig. 4, il apparaît nettement que, dans le cas du tBuMgCl seul, la distribution est double; Au début, la distribution des basses masses moléculaires est prépondérante, mais au fur et à mesure que la conversion croît, le pic des plus hautes masses augmente fortement et son sommet se déplace très légèrement pour pratiquement se stabiliser lorsque le rendement a atteint

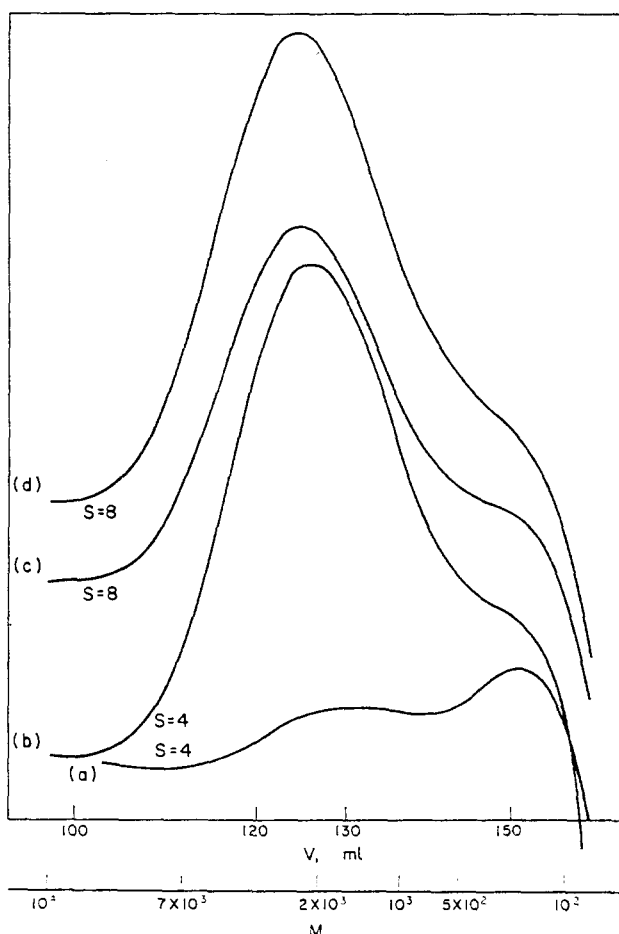


FIG. 4. Chromatogrammes GPC dans le cas d'une polymérisation amorcée par le  $t\text{BuMgCl}$  seul. Les courbes a, b, c, d, correspondent respectivement à des conversions de 4, 16, 31, 37 pour cent. V, volume d'élution; M, masse moléculaire.

un peu plus de la moitié de sa valeur maximale. Parallèlement, la distribution des faibles masses ne se traduit plus que par un épaulement dont la position reste sensiblement fixe. Ces résultats semblent montrer qu'il existe deux mécanismes dont l'un, qui provoque la formation des plus petites molécules, opère surtout au début du processus, tandis que le second intéresse toute la durée de la réaction et correspond vraisemblablement à un régime stationnaire. La Fig. 5 illustre les résultats obtenus avec le couple  $s\text{BuMgCl}$ - $t\text{BuMgCl}$ ; la première courbe (conversion 2 pour cent) correspond à un prélèvement effectué avant l'introduction du  $t\text{BuMgCl}$ . Cette introduction ne provoque pas de changements très importants car le polymère qui se forme correspond essentiellement à des masses moléculaires faibles. On note cependant, comme dans le cas précédent, un petit déplacement du maximum vers les hautes masses. Il n'apparaît pas nettement deux distributions juxtaposées, mais il est fort possible que ces deux distributions soient ici très voisines. L'existence d'un pic parasite d'eau centré sur un volume d'élution de 159 ml. déforme le pic et masque très probablement une partie

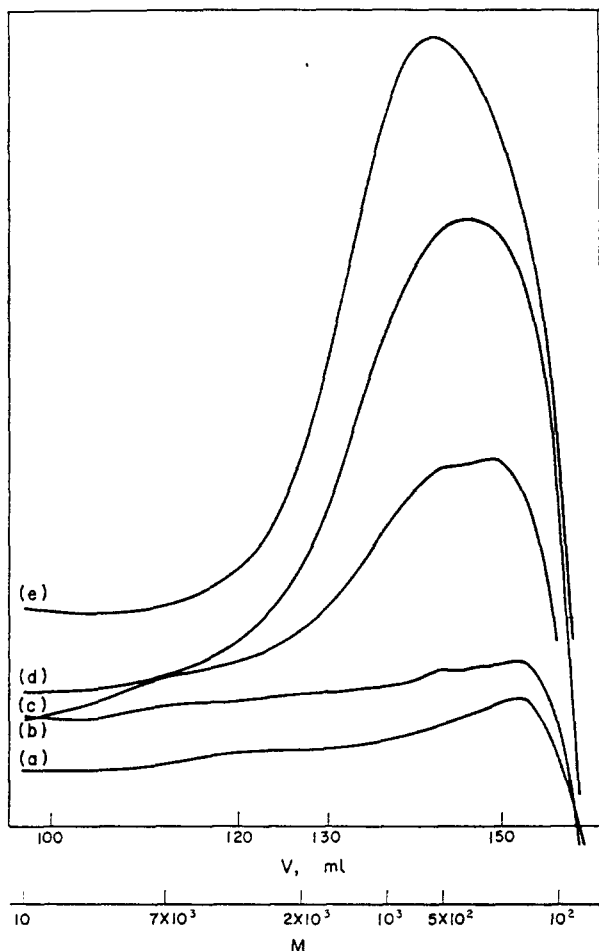


FIG. 5. Chromatogramme GPC dans le cas d'une polymérisation effectuée en présence du couple  $s\text{BuMgCl}$ - $t\text{BuMgCl}$ . Les courbes a, b, c, d, e, correspondent respectivement aux conversions de 2, 8, 13, 19, 26 pour cent.

importante des plus petites molécules d'oligomères. Celles-ci peuvent cependant être mises en évidence par chromatographie gazeuse. La Fig. 6 montre les chromatogrammes obtenus avec le  $t\text{BuMgCl}$  seul (a) et  $s\text{BuMgCl}$  seul (b). Dans les deux cas on note un nombre très restreint de pics d'oligomères possédant un temps de rétention supérieur à celui du solvant (THF). La comparaison avec le pic d'isopentane, étalon interne de concentration, permet de montrer que d'une part certains oligomères sont communs aux deux magnésiens, d'autre part que leur quantité est relativement plus importante dans le cas du  $s\text{BuMgCl}$  que dans celui du  $t\text{BuMgCl}$ . La Fig. 7 correspond à une expérience opérée avec le couple  $s\text{BuMgCl}$ - $t\text{BuMgCl}$ . Les chromatogrammes (c), (d), (e), correspondent respectivement aux prélèvements effectués 1, 38 et 101 h après l'addition du  $t\text{BuMgCl}$ . On peut tout d'abord conclure qu'il y a une proportion beaucoup plus importante d'oligomères que dans le cas des magnésiens utilisés seuls. De plus, la comparaison des trois figures (c), (d), (e), montre qu'il y a une légère décroissance du pic apparaissant à  $200^\circ$ , s'accompagnant de la naissance d'autres pics



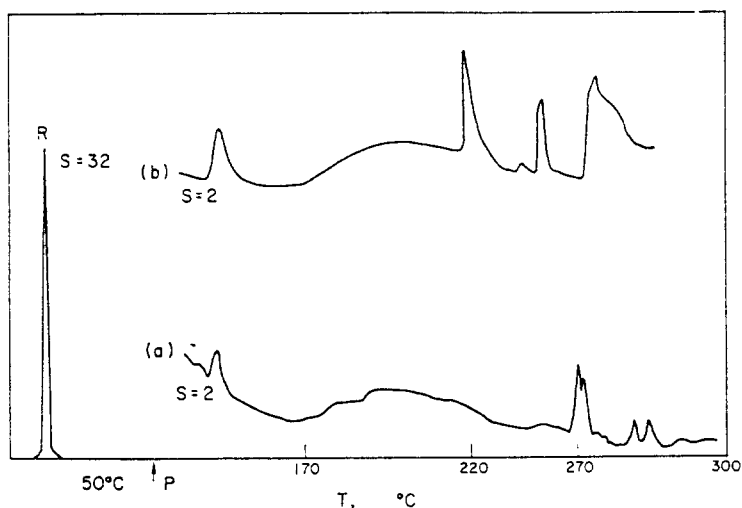


FIG. 6. Chromatogrammes des oligomères formés dans les polymérisations amorcées par  $t\text{BuMgCl}$  (a) et  $s\text{BuMgCl}$  (b). R, référence; P, début de la programmation de température,  $8^\circ/\text{min}$ .

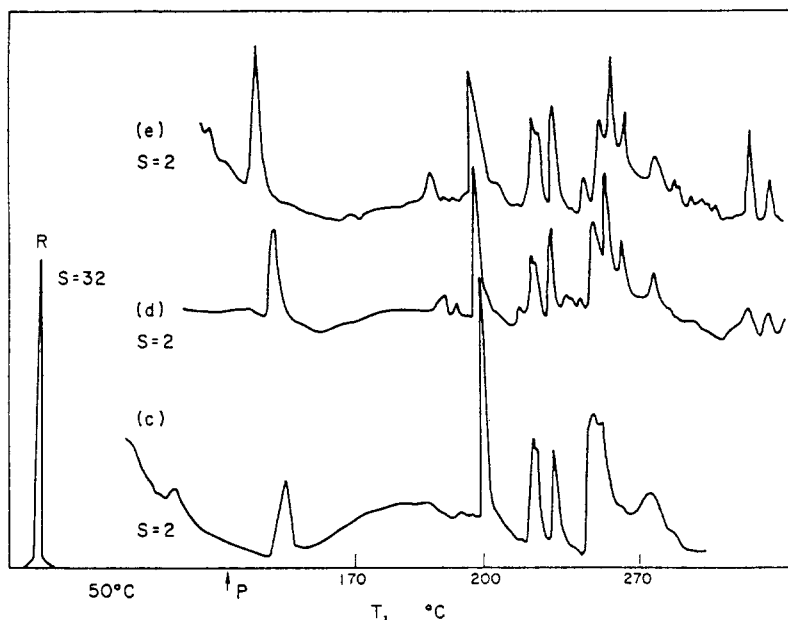


FIG. 7. Chromatogrammes des oligomères formés dans la polymérisation en présence du couple  $s\text{BuMgCl}$ - $t\text{BuMgCl}$ .

correspondant à des produits légèrement plus lourds. Malheureusement l'identification précise de chaque pic ne peut être effectuée de façon certaine compte tenu de l'absence de produits modèles pour ce type d'hydrocarbures chlorés. On peut remarquer également qu'entre 38 et 101 h il n'y a pas d'évolution significative de la quantité globale d'oligomères, ce qui laisse penser que leur formation a lieu préférentiellement au début du processus. Il convient de noter finalement que si le prélèvement a été

traité à l'eau tritiée, un certain nombre des oligomères détectés sont radioactifs, ce qui suppose qu'ils provenaient d'un mécanisme ionique.

L'étude des spectres i.r. et RMN permet de tirer d'autres conclusions en ce qui concerne la structure des polymères, et en particulier la nature des extrémités de chaîne. Lorsque l'amorceur est le  $t\text{BuMgCl}$  seul, il a été récemment confirmé<sup>(7)</sup> que chaque molécule est terminée d'une part par un groupe  $t\text{Bu}$ , d'autre part par un groupe  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ . Si le système amorceur comporte  $\text{VMgCl}$ , on note toujours le groupe terminal chlorométhyle, mais le spectre i.r. révèle la présence de doubles liaisons vinyliques ( $1660$  et  $3080\text{ cm}^{-1}$ ), ainsi que des groupements carbonyles, aldéhydes ou cétones, ( $1740\text{ cm}^{-1}$ ); Ces derniers proviennent vraisemblablement de l'oxydation des doubles liaisons vinyliques terminales par l'air. La Fig. 8 représente le spectre RMN

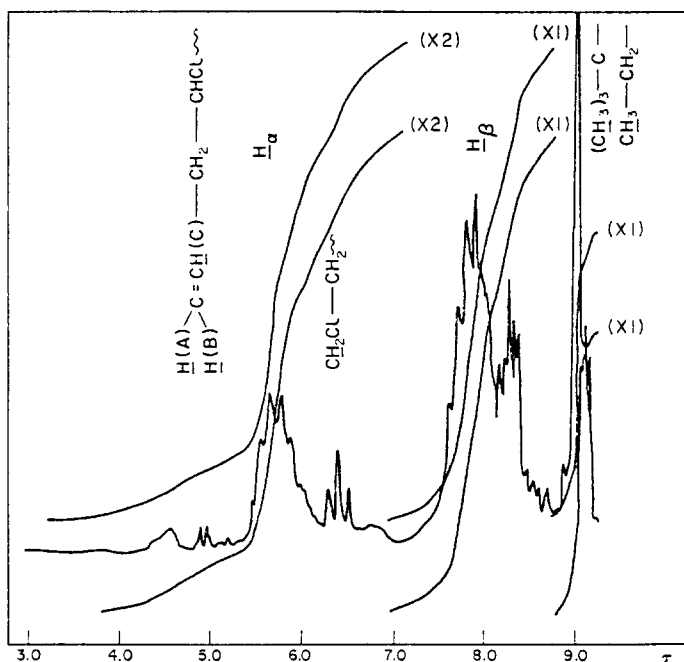
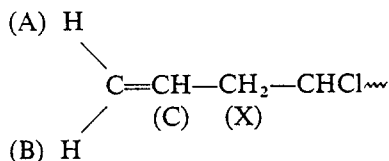


FIG. 8. Spectre RMN de la fraction basse masse du polymère obtenu avec le couple  $\text{VMgCl}-t\text{BuMgCl}$ ; Solution à 10 pour cent dans l'hexachlorobutadiène.

de la fraction basse masse du polymère obtenu en présence du couple  $\text{VMgCl}-t\text{BuMgCl}$ . On peut identifier les extrémités de chaîne suivantes:

—groupe vinylique



dont le spectre complexe est du type  $\text{ABCX}_2$ ; Malgré la mauvaise résolution spectrale on distingue la résonance du proton  $\text{H(C)}$  ( $4-4,7\tau$ ) et celle des protons  $\text{H(A)}$  et  $\text{H(B)}$

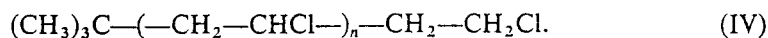
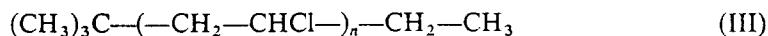
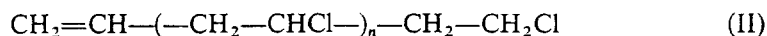
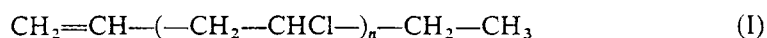
(4,9–5,3  $\tau$ ). Le spectre des deux protons H(X) est masqué par celui des protons  $\beta$  (7,8–8,5  $\tau$ ), des unités chlorure de vinyle.

—groupe monochlorométhylque  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  adjacent à un groupe  $-\text{CH}_2$ , qui donne un triplet du premier ordre centré vers 6,45  $\tau$ .

—groupe tertiobutylique, qui donne un singlet résonant vers 9,1  $\tau$ .

—groupe méthylque adjacent à un groupe méthylénique, qui fournit un triplet centré vers 9,1  $\tau$ , masqué par le singlet intense des protons tertiobutyliques.

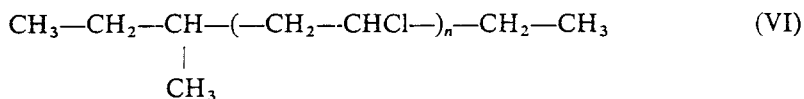
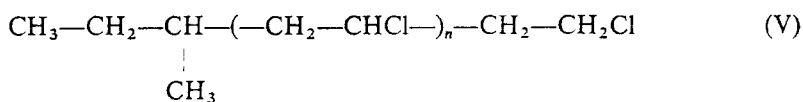
Ainsi, en présence du couple  $\text{VMgCl-tBuMgCl}$ , les polymères obtenus peuvent répondre aux formules développées suivantes:

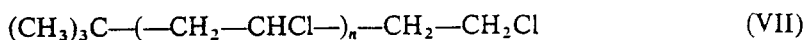


Les structures terminées par un groupement méthyle (I et III) impliquent dans la réaction d'arrêt l'enlèvement d'un atome de chlore de l'unité monomère terminale; Ces structures sont toujours en très faible quantité. Cependant la majorité des chaînes correspond au type IV. En effet, en négligeant la contribution des extrémités de chaîne vinylique et éthylique, on peut déterminer le degré moyen de polymérisation en nombre ( $DP_n$ ) en calculant les rapports des intensités des bandes correspondant aux divers protons de la chaîne:

$$(DP_n)_1 \text{ RMN} = \frac{(\alpha \text{ CHCl})}{(\text{CH}_2\text{Cl})} \times 2; \quad (DP_n)_2 \text{ RMN} = \frac{(\beta \text{ CH}_2)}{(\text{tBu})} \times \frac{9}{2}.$$

On trouve, pour  $(DP_n)_1$  la valeur de 9,5 ( $M_{n1} \sim 600$ ) et  $(DP_n)_2$  7,45 ( $M_{n2} \sim 460$ ). Par tonométrie, on trouve une valeur de  $M_n$  de 450. L'écart entre  $DP_{n1}$  et  $DP_{n2}$  déterminés par RMN provient du fait que toutes les chaînes ne se terminent pas par le groupement  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ . Un calcul approximatif en prenant pour base  $M_n = 450$  conduit à admettre que 90 pour cent environ de l'intensité du spectre des groupes méthyle est due au groupement tertiobutyle. Comme les groupes méthyle peuvent aussi bien provenir des structures I ou III, la contribution de l'amorçage par les groupes vinyle du  $\text{VMgCl}$  est de l'ordre de 5 pour cent de la totalité. Les phénomènes observés sont analogues dans le cas où la polymérisation est amorcée par le  $\text{sBuMgCl}$  seul et par le couple  $\text{sBuMgCl-tBuMgCl}$ . L'échantillon prélevé avant l'addition du  $\text{tBuMgCl}$  présente un spectre RMN composé de doublets et triplets qui se chevauchent, centrés vers 9,1  $\tau$  et dus aux deux types de groupements méthyle du radical butyle secondaire. L'examen du spectre du polymère obtenu avec le couple  $\text{sBuMgCl-tBuMgCl}$  permet de lui attribuer les formules développées suivantes:





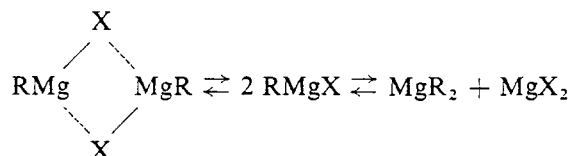
En effectuant les mêmes calculs que précédemment on peut conclure que la participation du sBuMgCl à l'amorçage de la polymérisation est aussi faible que celle du VMgCl. Il est donc possible de conclure que, en présence de VMgCl ou sBuMgCl, le tBuMgCl reste le principal responsable de l'amorçage de la polymérisation; les deux autres magnésiens conduisent essentiellement à des oligomères ou pour une faible part à des polymères de bas poids moléculaire.

## DISCUSSION

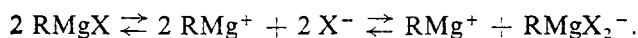
Les résultats obtenus au cours de cette étude nous conduisent à envisager une révision du mécanisme ionique proposé jusqu'à présent pour la polymérisation du chlorure de vinyle amorcée par le chlorure de tertiobutyle magnésium en milieu tétrahydrofuranne. Les chromatogrammes GPC de la Fig. 4 montrent en effet sans équivoque la présence de deux distributions qui vraisemblablement traduisent l'action simultanée de deux mécanismes différents. L'un, prépondérant au début, donne surtout des produits de basse masse moléculaire dont l'espèce la plus abondante possède un volume d'élution de 141 ml correspondant à une masse moléculaire de 400 environ. Ce mécanisme est probablement responsable de la formation de l'essentiel des oligomères. Du fait que, lorsqu'on traite le prélèvement à l'eau tritiée, la plupart des oligomères sont radioactifs, on peut en déduire que ce premier mécanisme est effectivement ionique. En revanche il est plus difficile de préciser la nature du second mécanisme, responsable de la formation de l'essentiel du polymère, et qui est opérant pendant toute la durée du processus. Toutefois il semble possible de conclure que la réaction d'arrêt ne s'accompagne pas forcément de la formation d'*isobutène*. En effet, la Fig. 1 montre que le dégagement d'*isobutène* cesse avant la fin du processus et, de plus, ce dégagement n'est pas observé lorsque le système comporte le magnésien vinylique. Également il n'est pas certain que la réaction d'arrêt provoque la formation quantitative de ce magnésien vinylique; Certes, la présence du magnésien tertiobutylique entraîne sa consommation, mais comme le montre la Fig. 1 cette réaction n'est pas totale instantanément. S'il devait se former du VMgCl, sa concentration devrait atteindre et conserver une certaine valeur finie car la vitesse de sa réaction sur le monomère devrait être fonction de cette concentration.<sup>(3)</sup> Cette valeur devrait alors être suffisante pour que le traitement à l'eau tritiée permette de déceler la présence d'éthylène radioactif, contrairement au résultat de l'expérience mentionnée dans l'introduction de ce mémoire. De nouvelles données expérimentales sont donc nécessaires pour pouvoir préciser le mécanisme de transfert d'hydrogène qui provoque l'arrêt de la croissance de la chaîne macromoléculaire.

Cependant, les résultats exposés ici montrent que, lorsqu'il est présent, le second magnésien intervient dans l'arrêt de la croissance des chaînes macromoléculaires. En effet, celles-ci comportent toujours une extrémité chlorométhylque formée par le transfert d'hydrogène, mais leur masse moléculaire est nettement plus faible que celle de la fraction considérée. Le second magnésien intervient également dans la réaction d'amorçage, non pas directement puisque les polymères comportent essentiellement des extrémités tertiobutyliques, mais indirectement puisqu'il ralentit la consommation

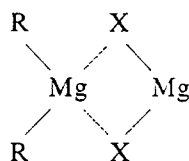
du  $t\text{BuMgCl}$  aussi bien que celle du monomère. En effet, la polymérisation admet un régime quasi stationnaire<sup>(2)</sup> où la vitesse du processus est évidemment déterminée par celle de la réaction d'amorçage. L'explication la plus probable de ce phénomène est que la réaction d'amorçage implique une forme de composé magnésien, peut-être associée, comportant au moins deux groupements alcoyles. Les données actuelles<sup>(8)</sup> sur la structure des composés organomagnésiens dissous dans les milieux éthers tendent à montrer l'existence d'un certain nombre de formes en équilibre, conformément à l'hypothèse déjà ancienne de Schlenk. On aurait essentiellement:



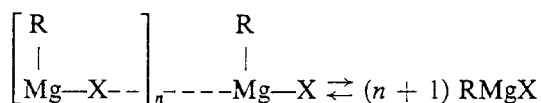
ainsi que des équilibres de dissociation ionique:



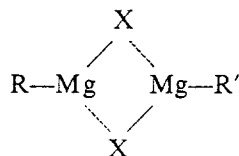
La structure des formes associées reste discutée et l'on peut envisager également:



Il peut exister finalement des formes polymères telles que:



Quelques données existent sur la structure des mélanges de composés organométalliques. Brown *et al.*<sup>(9)</sup> ont montré l'existence de réactions d'échange des groupes organiques dans le cas du système méthyllithium-diphénylmagnésium; Eastham et Kamien-sky<sup>(10)</sup> ont montré récemment qu'il était possible de préparer un composé mixte  $\text{RMgR}'$  en faisant réagir un organomagnésien et un organolithien dans l'éther éthylique. Il en résulte donc la possibilité d'existence de composés qui comportent simultanément deux groupements organiques différents lorsqu'on utilise un mélange de deux organomagnésiens. En plus de l'espèce monomère  $\text{RMgR}'$ , il peut s'agir d'espèces associées telles que:



ou encore d'espèces de degré d'association supérieur à deux. C'est l'une ou plusieurs de ces espèces qui sont actives dans l'amorçage de la polymérisation, bien que les études récentes<sup>(11)</sup> montrent que les espèces associées soient nettement minoritaires. Cependant,

des résultats précédents<sup>(3)</sup> ont prouvé que lorsque le chlore était éliminé du milieu réactionnel par précipitation du  $MgCl_2$  sous forme de dioxanate, la polymérisation admet une période d'induction et ne commence que lorsque du  $MgCl_2$  est à nouveau formé, probablement du fait des réactions secondaires. Il en résulte que les composés  $RMgR$  ainsi que les formes associées exemptes de chlore ne sont pas actives dans l'amorçage de la polymérisation. Nous sommes donc conduits à conclure que, dans la polymérisation qui nous intéresse, l'espèce active est une forme associée halogénée. L'amorçage intéresse principalement les liaisons  $Mg-tBu$  et celles-ci sont moins réactives lorsque l'espèce comporte un second groupe alcoyle différent du groupe tertibutylique.

### BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. Guyot et Pham Quang Tho, *J. Polym. Sci. C4*, 299 (1964).
- (2) A. Guyot, Le Doan Trung et R. Riboulet, *C.r. hebdomadaire des séances Acad. Sci., Paris*, **C266**, 1139 (1968).
- (3) Le Doan Trung, *J. Chim. phys.* **66**, 262 (1969).
- (4) A. Guyot et Pham Quang Tho, *Sci. Monograph No. 20*, p. 169, London (1966).
- (5) O. C. Bockman, *J. Polym. Sci. A3*, 3399 (1965).
- (6) V. I. Zegelman, M. N. Shlykova, S. S. Swetozarskii et Y. N. Zilberman, *Vysokomolekul. Soedin.* **A10**, 114 (1968).
- (7) Pham Quang Tho et M. Taieb, à paraître.
- (8) E. C. Ashby, *Organomet. Rev.* **B4**, 198 (1968).
- (9) L. M. Seitz et T. L. Brown, *J. Am. chem. Soc.* **89**, 1607 (1967).
- (10) J. F. Eastham et C. W. Kaminsky, *J. Organomet. Chem.* **8**, 542 (1967).
- (11) B. J. Wakefield, *Organomet. Chem. Rev.* **1**, 131 (1966).

**Abstract**—It is shown that the polymerization of vinyl chloride, initiated by *t*-butyl magnesium chloride in solution in tetrahydrofuran, involves two mechanisms. The first gives chiefly oligomers and low polymers; it occurs essentially at the beginning of the process. The second mechanism, which gives mostly the higher polymers, shows steady state behaviour. When a second organo-magnesium compound is used simultaneously, it retards the polymerization which is still initiated chiefly by the *t*-butyl group, and it decreases the molecular weight. Conversely, the *t*-butyl magnesium chloride increases the reaction rate of the second magnesium compound with vinyl chloride giving oligomers almost entirely. Finally, it is concluded that the initiation process involves a halogenated associated form of the two organo-magnesium compounds.

**Sommario**—Viene mostrato che la polimerizzazione del cloruro di polivinile, iniziato dal cloruro *t*-butilico di magnesio, comprende due meccanismi. Il primo dà per la maggior parte oligomeri e bassi polimeri; ha luogo essenzialmente all'inizio del processo. Il secondo meccanismo, che dà i polimeri alti principalmente, mostra un comportamento di stato di stabilità. Quando un secondo composto organico di magnesio viene usato contemporaneamente, la polimerizzazione, sempre iniziato principalmente dal gruppo *t*-butilico, viene ritardata, e il peso molecolare diminuisce. Contrariamente, il cloruro *t*-butilico di magnesio aumenta la velocità di reazione del secondo composto di magnesio con il cloruro vinilico, dando oligomeri quasi interamente. Infine viene concluso che il processo di iniziazione comprende una forma associata alogenata dei due composti organici del magnesio.

**Zusammenfassung**—Es wird gezeigt, daß die Polymerisation von Vinylchlorid mit *t*-Butyl-magnesiumchlorid als Katalysator in Tetrahydrofuranlösung nach zwei Mechanismen verläuft. Der erste ergibt hauptsächlich Oligomere und niedrige Polymere; er tritt im wesentlichen zu Beginn der Reaktion auf. Der zweite Mechanismus, der größtenteils höhere Polymere liefert, zeigt steady state Verhalten. Wenn gleichzeitig eine zweite Organomagnesium Verbindung verwendet wird, so verzögert dies die Polymerisation, die jedoch auch weiterhin hauptsächlich durch die *t*-Butylgruppe initiiert wird, und das Molekulargewicht nimmt ab. Umgekehrt erhöht *t*-Butyl-magnesiumchlorid die Reaktionsgeschwindigkeit der zweiten Magnesiumkomponente mit Vinylchlorid und führt fast ausschließlich zu Oligomeren. Es wird daraus abschließend gefolgert, daß der Initiationsprozess über eine halogenierte, assoziierte Form der beiden Organomagnesium Produkte abläuft.