

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том I

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1959

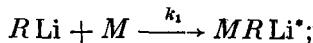
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА БУТИЛЛИТИЕМ

А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Л. Б. Трухманова

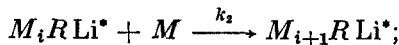
Полимеризация изопрена под действием свободных радикалов и различных катализаторов изучена довольно подробно [1—4]. По полимеризации изопрена бутиллитием, кроме появившихся сообщений [5, 6], никаких работ не было.

Изопрен в растворе предельных углеводородов при умеренных температурах в присутствии бутиллития, как катализатора, полимеризуется с заметной скоростью. После смешения растворов мономера и катализатора наблюдается небольшой индукционный период, после которого реакция полимеризации протекает со скоростью, лежащей между первым и вторым порядком по мономеру. Поскольку реакция полимеризации изопрена бутиллитием является гомогенной, следовало ожидать наличия прямой пропорциональности между скоростью реакции и концентрацией катализатора. Однако оказалось, что если и реализуется прямая пропорциональность, то только в области очень малых концентраций бутиллития, при больших же концентрациях скорость реакции практически остается постоянной. Наличие такой зависимости было подтверждено экспериментально для четырех температур полимеризации в двух сериях опытов, проведенных независимо друг от друга (рис. 1 и 2). Существование индукционного периода и сложной зависимости скорости реакции от концентрации катализатора и мономера послужили основанием отнести реакцию полимеризации изопрена бутиллитием к случаю цепного катализа. Наблюдаемые в настоящей работе зависимости находят удовлетворительное объяснение при допущении, что реакция полимеризации складывается из следующих элементарных реакций:

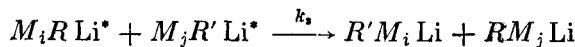
а) реакции зарождения цепей, заключающейся во взаимодействии лигнитоганических соединений с мономером, приводящей к образованию активных центров реакции полимеризации:

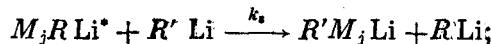


б) реакции роста цепей, заключающейся в последовательном присоединении молекул мономера к активным полимерным молекулам так, что при каждом элементарном акте на конце растущей полимерной цепи сохраняется структура активного центра:

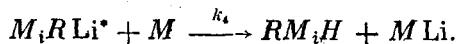


в) реакции обрыва роста цепей, заключающейся во взаимодействии активных молекул с себе подобными или с молекулами катализатора с образованием устойчивых металлоорганических соединений, способных давать начало новым реакционным цепям:





г) реакции переноса цепей, заключающейся во взаимодействии активных молекул с мономером с образованием устойчивых (неактивных) полимерных молекул и металлоорганических соединений, способных давать начало новым реакционным цепям:



Последнюю элементарную реакцию, очевидно, с равным правом можно отнести к реакциям обрыва роста цепей за счет мономера.

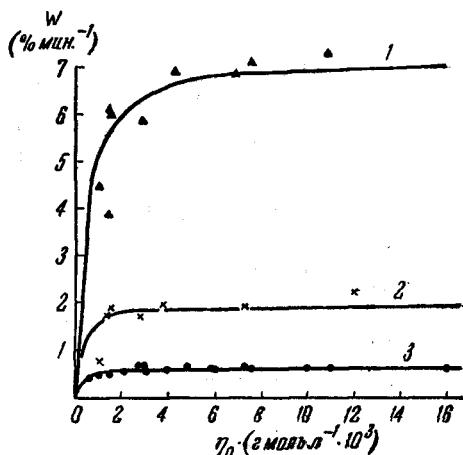


Рис. 1

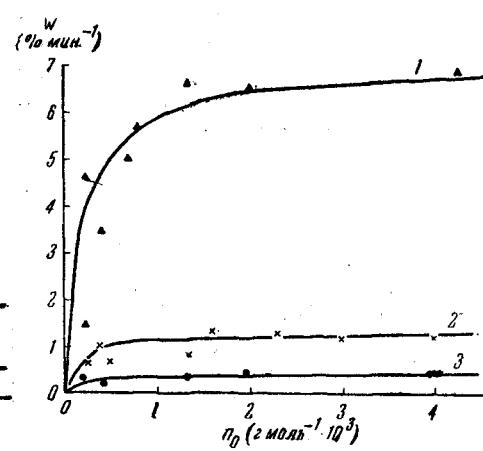


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации изопрена в квазистационарный период от концентрации бутиллития (первая серия опытов).

кривая 1: 50°, рассчитана для $k_2=220$, $k_3/k_1k_2=24$, $m_0=2,74 \text{ г-моль/л}$; кривая 2: 40°, рассчитана для $k_2=90$, $k_3/k_1k_2=90$, $m_0=2,81 \text{ г-моль/л}$; кривая 3: 30°, рассчитана для $k_2=30$, $k_3/k_1k_2=290$, $m_0=2,90 \text{ г-моль/л}$

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации изопрена в квазистационарный период от концентрации бутиллития (вторая серия опытов).

кривая 1: 55°, рассчитана для $k_2=420$, $k_3/k_1k_2=17$, $m_0=1,90 \text{ г-моль/л}$; кривая 2: 40°, рассчитана для $k_2=90$, $k_3/k_1k_2=90$, $m_0=1,93 \text{ г-моль/л}$; кривая 3: 30°, рассчитана для $k_2=30$, $k_3/k_1k_2=290$, $m_0=1,94 \text{ г-моль/л}$

Введем следующие обозначения: m — концентрация мономера; $n = \sum_{j=1}^{\infty} [R Li] + \sum_{j=1}^{\infty} RM_j Li$ — концентрация металлоорганических соединений и $n^* = \sum_{j=1}^{\infty} M_j R Li^*$ — то же активных молекул.

При каталитической полимеризации, если не учитывать разложения катализатора за счет случайных примесей, сумма концентраций металлоорганических соединений и активных молекул в течение всего процесса равна начальной концентрации катализатора, т. е. $n_0 = n + n^*$. В условиях квазистационарного состояния системы, когда $k_1 \cdot n \cdot m = k_3 n^* n_0 + k_4 n^* m$, скорость реакции полимеризации описывается уравнением:

$$W = -\frac{dm}{dt} = k_2 n^* m = \frac{k_1 k_2 n_0 m^2}{(k_1 + k_4 m) + k_3 n_0}. \quad (1)$$

При относительно высоких концентрациях катализатора, если справедливо неравенство: $k_3 n_0 \gg (k_1 + k_4) m$, уравнение (1) принимает вид

$$W = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_3} m^2. \quad (2)$$

Следовательно, в этих условиях скорость реакции полимеризации в квазистационарный период не зависит от концентрации катализатора и прямо пропорциональна квадрату концентрации мономера. Действительно, в большом интервале концентраций бутиллития (от 0,001—0,002 до 0,016 г-моль/л), скорость полимеризации изменяется ничтожно мало (см. рис. 1 и 2), а экспериментальные точки: скорость полимеризации от квадрата средней концентрации мономера, ложатся на прямые, проходящие через основание координат (см. рис. 3, прямые 2 и 3).

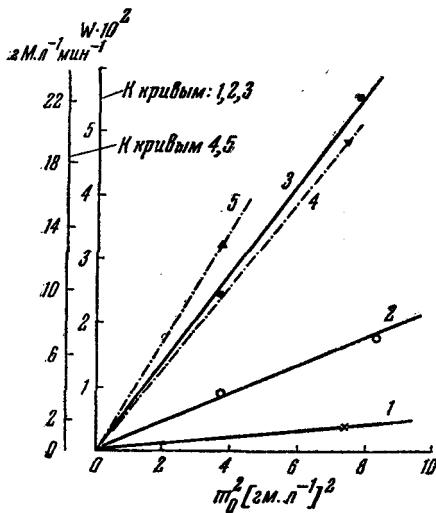


Рис. 3. Семейство прямых, использованных для вычисления величины отношения констант: $k_3/k_1 k_2$.

кривые 1—20°; 2—30°; 3—40°; 4—50° и 5—55°

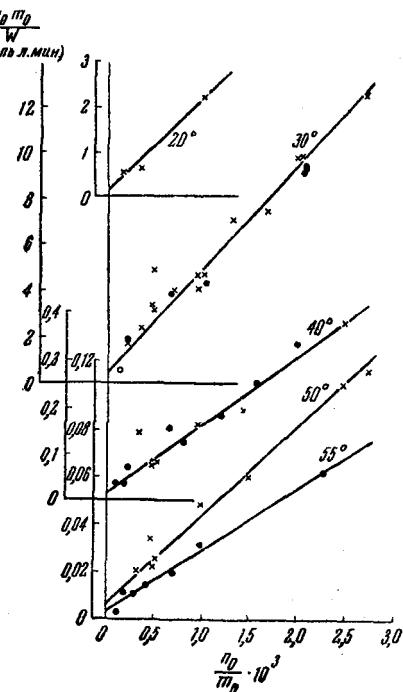


Рис. 4. Зависимость $n_0 m_0 / W$ от n_0 / m_0
Экспериментальные точки: \times — первой серии,
 \bullet — второй серии опытов

При малых концентрациях катализатора, если $k_3 \cdot n_0 \ll (k_1 + k_4) m$, уравнение (1) принимает вид:

$$W = \frac{k_1 \cdot k_3}{(k_1 + k_4)} n_0 \cdot m. \quad (3)$$

В случае полимеризации изопрена неравенство $k_3 n_0 < (k_1 + k_4) m$ существует в области очень низких концентраций бутиллития, приближающихся по порядку величин к таким концентрациям разрушающих катализатор примесей, которые неизбежно сопутствуют мономеру и растворителю. Поэтому нам не удалось получить воспроизводимые результаты при полимеризации изопрена в области очень низких концентраций бутиллития и экспериментально подтвердить справедливость уравнения (3).

Уравнение (1) можно представить в следующем виде:

$$\frac{1}{W} = \frac{1 + k_4/k_1}{k_2} \cdot \frac{1}{n_0 m} + \frac{k_3}{k_1 k_2} \cdot \frac{1}{m^2}. \quad (4)$$

Так как отношение $k_4/k_1 \ll 1$, то его значением в первом члене суммы уравнения (4) можно пренебречь. После преобразования уравнение приобретает вид:

$$\frac{n_0 \cdot m}{W} = \frac{1}{k_2} + \frac{k_3}{k_1 \cdot k_2} \frac{n_0}{m}. \quad (5)$$

Действительно, экспериментальные точки в пределах ошибок ложатся вокруг прямых $n_0 \cdot m / W$ от n_0 / m_0 , за исключением небольшого числа опытов (см. рис. 4). По наклону прямых на рис. 3, 4 и 5 оказалось возможным вычислить значения k_2 , $k_3 / k_1 \cdot k_2$ и k_3 / k_1 (см. табл. 1).

При вычислении констант за среднюю скорость реакции полимеризации в квазистационарный период принималась скорость в период превращения изопрена от 0,1 до 0,3 m_0 и соответственно за среднюю концентрацию мономера принималось 0,8 m_0 . На основании найденных значений констант построены кривые на рис. 1 и 2.

Таблица 1
Значения величин некоторых кинетических констант

Константы	№№ рисунков, использованных для расчетов	Температура (°С)				
		20	30	40	50	55
$k_3/k_1 \cdot k_2$	3	1220	296	93	25	19
$k_3/k_1 \cdot k_2$	4	1300	279	92	24	16
k_2	4	10,4	30,5	89,5	221	418
k_3/k_1	5	120	96	78	65	59

Кажущаяся энергия активации реакции роста полимерных цепей равна $19,7 \pm 2$ ккал/г-моль, предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса $(5,0 \pm 0,4) \cdot 10^{16}$, а разность энергий активации $E_3 - (E_1 + E_2)$ равна — 23,5 ккал/г-моль (рис. 5). Следовательно, энергия активации реакции зарождения цепей выше таковой реакции обрыва цепей на 3,8 ккал/г-моль, чем и обусловлено более высокое значение константы k_3 по сравнению с k_1 . Что касается величины предэкспоненциального множителя, то для реакции зарождения цепей он примерно только в 5 раз больше, чем для реакции обрыва роста цепей. Обычно раздельное определение величин констант k_1 и k_3 производится по экспериментальным данным о зависимости среднего молекулярного веса от концентрации катализатора или мономера.

В нашем случае такой прием не может быть использован, так как образующиеся при реакции обрыва роста цепей высокомолекулярные металлоорганические соединения являются источниками новых центров полимеризации. Наличие реакции обрыва цепей приводит только к тому, что рост полимерных цепей становится реакцией, протекающей неравномерно, рывками. Молекула исходного металлоорганического соединения после активации в результате взаимодействия с первой молекулой мономера быстро присоединяет некоторое число молекул мономера и дезактивируется, образуя новое металлоорганическое соединение. По прошествии какого-то промежутка времени молекула образованного относительно высокомолекулярного металлоорганического соединения вновь активируется и быстро присоединяет молекулы мономера и дезактивируется и т. д. Такой неравномерный процесс роста полимерной молекулы повторяется до тех пор, пока не будет исчерпан весь мономер или активная полимерная молекула не прореагирует с мономерной по механизму реакции переноса цепей.

Таким образом, средний молекулярный вес образующегося полимера, а также молекулярное весовое распределение не должны отличаться от соответствующих значений для полимера, который получался бы при полимеризации изопрена при отсутствии одной из элементарных реакций,— обрыва роста цепей. Среднечисленный молекулярный вес, очевидно, должен быть равен частному от деления веса образовавшегося полимера на сумму числа молекул взятого катализатора и числа нейтральных полимерных молекул, образовавшихся в результате реакции переноса цепей. При этом предполагается, что весь катализатор участвует в реакции полимеризации; число нейтральных полимерных молекул может быть вычислено следующим образом: скорость образования нейтральных молекул

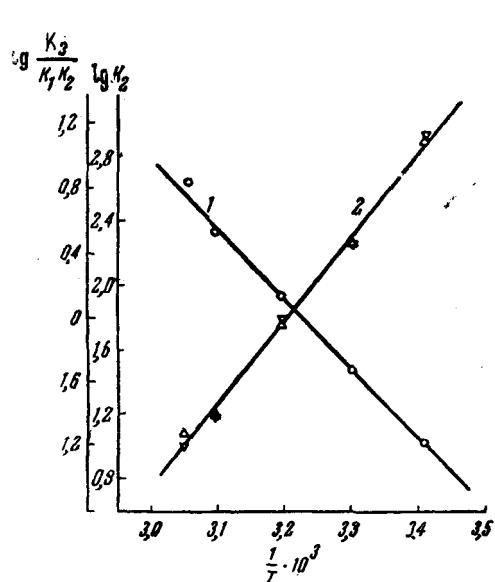


Рис. 5

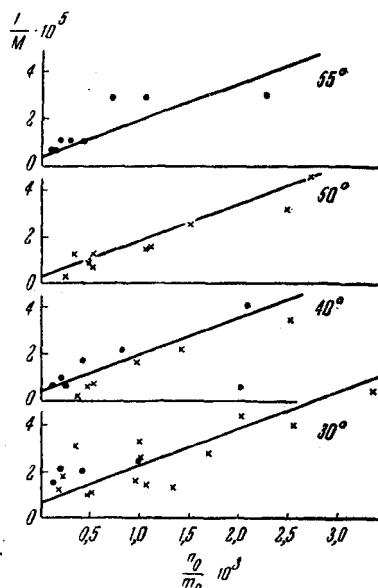


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость $\lg k_2$ (прямая 1) и $\lg k_3/k_1 k_2$ (прямая 2) от обратной абсолютной температуры

Рис. 6. Зависимость величины, обратной молекулярному весу полимера, от отношения начальных концентраций бутиллития (n_0) и изопрена (m_0) для четырех температур; экспериментальные точки: x — первой серии и \bullet — второй серии опытов

(p), очевидно, описывается уравнением: $dp/d\tau = k_4 n^* \cdot m$, а скорость реакции полимеризации — $dm/d\tau = k_2 n^* \cdot m$; следовательно, $dp/dm = k_4/k_2$. После интегрирования получаем $p = k_4(m_0 - m)/k_2$. Среднечисленный молекулярный вес образовавшегося полимера при полном завершении реакции ($m = 0$) будет:

$$M_r = \frac{68m_0}{n_0 + k_4 \cdot m_0 / k_2} \quad \text{или} \quad \frac{68}{M_r} = \frac{n_0}{m_0} + \frac{k_4}{k_2}.$$

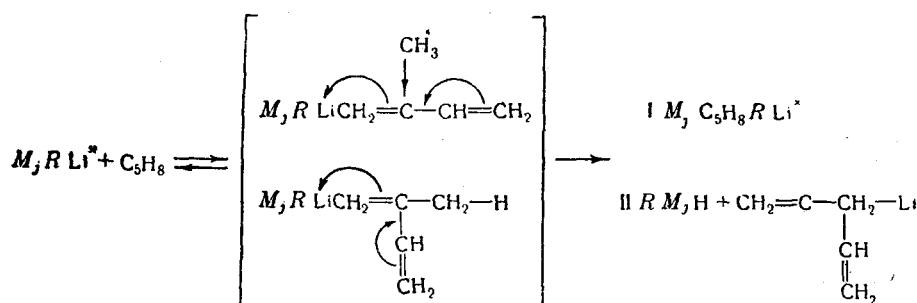
Действительно, экспериментальные точки ложатся вокруг прямых $1/M_r$ от n_0/m_0 (см. рис. 6). Наклон прямых на рис. 6 отвечает условию, что при $k_4/k_2 = 0$ справедливо равенство:

$$\frac{1}{M_r} = \frac{1}{68} \cdot \frac{n_0}{m_0}.$$

Большой разброс точек обусловлен двумя основными причинами: погрешностью при дозировке катализатора и наличием непостоянной деструкции образцов полизопрена при определении его характеристи-

ческой вязкости. При полимеризации изопрена при 30° константа скорости реакции переноса цепей, а следовательно, и скорость реакции примерно в 2000 раз меньше скорости реакции роста цепей. С повышением температуры полимеризации удельное значение реакции переноса цепей довольно значительно снижается (при 50° отношение $k_2/k_4 \approx 5000$), так как энергия активации реакции переноса цепей за счет мономера примерно на 9 ккал/г-моль меньше энергии активации реакции роста цепей. Такие низкие значения констант k_4 по сравнению с величиной k_2 обусловлены исключительно низкой (примерно на 10 порядков) величиной предэкспоненциального множителя.

Следовательно, из двух конкурирующих реакций



вторая хотя и имеет меньшую энергию активации, но из-за пространственных затруднений и энтропийного фактора протекает на несколько порядков медленнее. Первая реакция сопровождается выделением тепла — 15,5 ккал/г-моль, вторая, вероятно, протекает без заметного выделения тепла.

Так как реакция переноса цепей на мономер не играет существенного значения и если величина k_1 отличается на два-три порядка от величины k_2 , то молекулярно весовое распределение получаемого полимера изопрена должно быть очень узким, а кривая распределения близка к гауссовой кривой. В этом случае среднечисленный и средневесовой молекулярные веса полимера должны совпадать. Нами были измерены в некоторых опытах кроме средневискозиметрического молекулярного веса также среднеосмотический (см. табл. 2). Совпадение в пределах ошибки измерений (кроме опыта 14) указанных двух средних молекулярных весов дает основание утверждать, что получающийся полизопрен по молекулярно-весовому распределению является очень однородным.

Таблица 2

Величины средневискозиметрических и среднеосмотических молекулярных весов полимеров из первой серии опытов

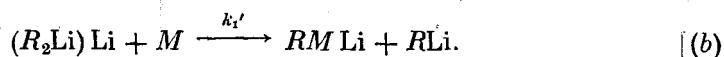
№ опытов	14	13	10	4	1
\bar{M} -вискозиметрический (тыс.)	955	64	345	121	69
\bar{M} -осмотический (тыс.)	630	50	322	134	77
Температура полимеризации	40	40	50	50	50

Результаты измерений содержания 1,2 и 3,4 звеньев изопрена в нескольких образцах полимера показали, что микроструктура последнего не зависит от температуры полимеризации и от начальной концентрации катализатора и мономера: содержание суммы 1,2 и 3,4 звеньев лежит в интервале 5—7%.

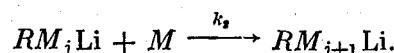
До настоящего времени высказываются соображения, что реакция полимеризации двуэтиленовых углеводородов с сопряженной связью металлоорганическими соединениями щелочных металлов относится к реакциям со ступенчатым механизмом [7, 8]. Наличие обнаруженной нами зависимости скорости реакции от исходной концентрации бутилития, как это кажется на первый взгляд, как будто можно объяснить наличием реакции димеризации металлоорганических соединений в растворе [9, 10]. Исходя из представлений о ступенчатом механизме реакции, процесс полимеризации представляется в следующем виде: в полимеризации участвуют только мономерные молекулы металлоорганического соединения, образующиеся в результате самопроизвольной диссоциации димерной формы:



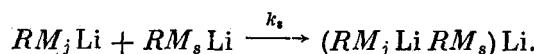
или в результате взаимодействия с изопреном:



Рост полимерных цепей заключается в ступенчатом присоединении молекул изопрена с образованием на каждой ступени нового литийорганического соединения:



Обрыв роста цепей заключается в реакции димеризации:



Очевидно, концентрацию литийорганических соединений в виде мономерной формы в растворе при наличии реакции (a) можно найти из равенства

$$K = \frac{[\text{Li} R]^2}{[(R_2\text{Li})\text{Li}]}$$

или при наличии реакции (b) из равенства:

$$k_1' [(R_2\text{Li})\text{Li}] [M] = k_3 [\text{Li} R]^2,$$

так как всегда $n_0 = n + 2 [(R_2\text{Li})\text{Li}]$, где $n = [\text{Li} R]$. Поэтому скорость реакции полимеризации в первом случае будет:

$$W = k_2 \cdot n \cdot m = \frac{1}{4} k_2 K \cdot m \{(1 + 8n_0/K)^{1/2} - 1\},$$

во втором

$$W = \frac{k_1 \cdot k_2 m^2}{4k_3} \left\{ \left(1 + \frac{8k_3 \cdot n_0}{k_1' \cdot m} \right)^{1/2} - 1 \right\}.$$

При больших значениях n_0 , когда $(8n_0/K)^{1/2} \gg 1$ или $(8k_3 \cdot n_0 / k_1' m)^{1/2} \gg 1$, уравнения приобретают вид:

$$W = 0,707 k_2 \cdot K^{1/2} \cdot n_0^{1/2} m$$

$$W = 0,707 k_2 \left(\frac{k_1'}{k_3} \cdot n_0 \right)^{1/2} \cdot n^{3/2}.$$

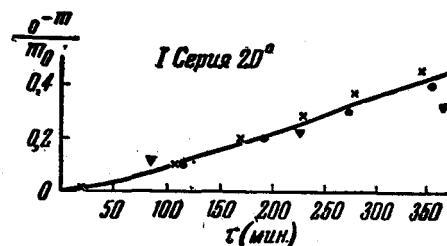
Следовательно, при больших концентрациях катализатора скорость полимеризации должна быть пропорциональна квадратному корню из концентрации катализатора и концентрации мономера в первой или полуторной степени.

Таким образом, полученные нами экспериментальные данные на примере полимеризации изопрена бутиллитием являются новым доказательством, что реакции полимеризации двуэтиленовых углеводородов металлоорганическими соединениями и, очевидно, щелочными металлами относятся к реакциям со сложным катализитическим механизмом, а не к реакциям ступенчатой полимеризации, представляющими простой металлоорганический синтез.

Экспериментальная часть

Для изучения кинетики полимеризации изопрена применен дилатометрический метод. Ампула для полимеризации состояла из двух сосудов (объем 40—50 мл), соединенных градуированной трубкой с ценой деления 0,1—0,2 мл и разделенных тонкой стеклянной перегородкой у основания одного из сосудов. После прогрева при 200—250° в вакууме (остаточное давление 2—5 мм) в течение 2—4 час. одного из сосудов ампулы, последний методом конденсации заполняли примерно 20 мл тщательно очищенного растворителя (в первой серии опытов газовым бензином и во второй *n*-гексаном) и 10 мл изопрена и отшиваали от устройства для заполнения ампул. Окончательная очистка растворителя и изопрена производилась последовательной двойной перегонкой с бутиллитием. Технический изопрен содержал, согласно анализу с малеиновым ангидридом, 99,8—99,9% изопрена. Во второй сосуд ампулы, также после тщательного прогрева под вакуумом, вводили необходимое количество раствора бутиллития в газовом бензине (1-я серия) или в *n*-гексане (2-я серия) и также перепаивали. Раствор бутиллития получали прямым действием металлического лития на хлористый бутил в соответствующем растворителе. Содержание бутиллития в растворе определяли методом двойного титрования [11].

Рис. 7. 1-я серия опытов, кинетические кривые при температуре реакции 20°. Начальная концентрация бутиллития ($\text{e-моль л}^{-1} \cdot 10^3$): \blacktriangledown — 0,6; \times — 1,0; \bullet — 3,0



После того как содержимое ампулы принимало температуру термостата встряхиванием ампулы или при помощи электромагнита бойком, находящимся внутри ампулы, ломали перегородку, смешивали растворы изопрена и бутиллития, отмечали время и уровень начального объема смешанных растворов. Полимеризацию доводили практически до полного исчерпывания изопрена. Точность измерения уменьшения объема составляла ± 2 —4% (относительных). Средний молекулярный вес полимера определяли вискозиметрическим методом по четырем точкам. В нескольких опытах первой серии определен средний осмотический молекулярный вес полученного полимера (см. табл. 2). Расчет среднего молекулярного веса производили по формуле: $\lg M = 5,00 + 1,162 \lg [\eta]$. В некоторых опытах сделано определение содержания суммы 1,2 и 3,4 звеньев изопрена методом инфракрасной спектроскопии на обертонах [12] (первая серия опытов) или на основном tone [13] (вторая серия опытов). Кинетические кривые приведены на рис. 7—14.

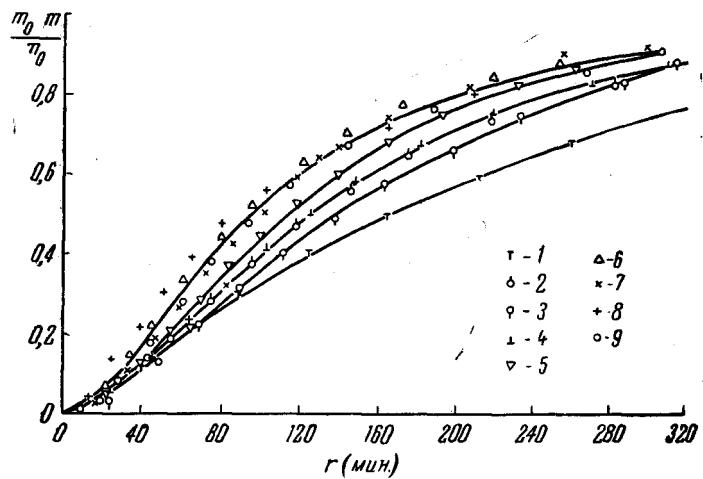


Рис. 8. 30°: 1 — 0,6; 2 — 1,0; 3 — 1,5; 4 — 1,5; 5 — 2,1;
6 — 2,7; 7 — 2,9; 8 — 3,0; 9 — 4,8

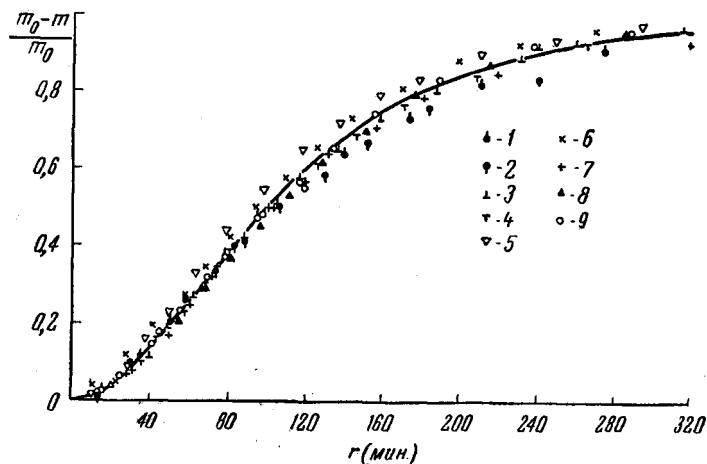


Рис. 9. 30°: 1 — 3,1; 2 — 4,0; 3 — 5,9; 4 — 6,0; 5 — 7,3;
6 — 7,6; 7 — 10,0; 8 — 11,0; 9 — 16,0

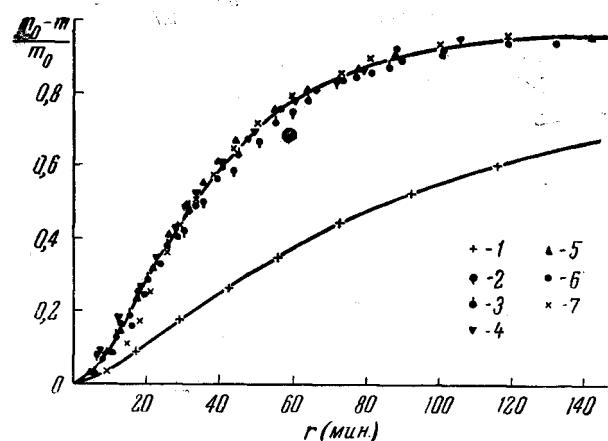


Рис. 10. 40°: 1 — 1,0; 2 — 1,4; 3 — 1,5; 4 — 2,8; 5 — 3,8;
6 — 7,3; 7 — 12,0

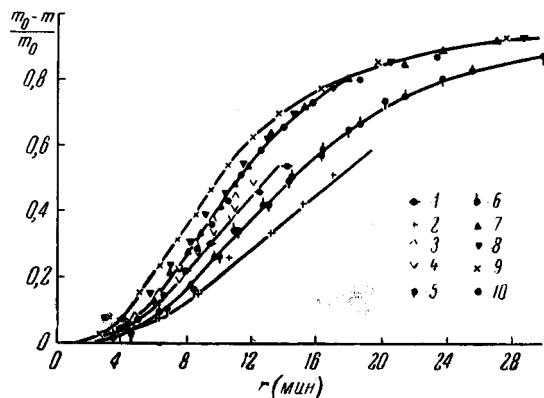


Рис. 11. (см. рис. 7) 50°; 1 — 0,9; 2 — 1,3; 3 — 1,5; 4 — 1,5;
5 — 2,9; 6 — 3,4; 7 — 4,2; 8 — 6,9; 9 — 7,1; 10 — 11,0

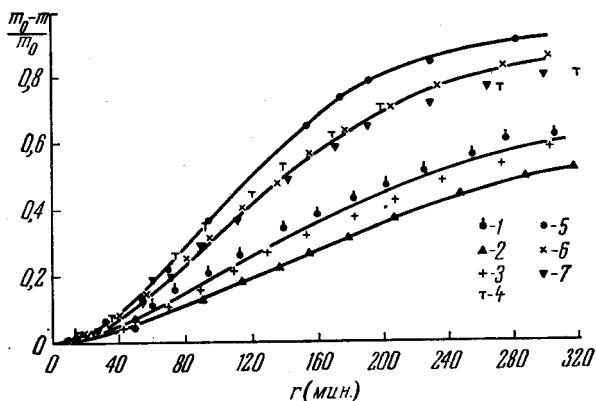


Рис. 12. 2-я серия опытов, кинетические кривые при температуре реакции 30°. Начальная концентрация бутиллития в-моль л⁻¹.10³): 1 — 0,2; 2 — 0,4; 3 — 1,3; 4 — 1,9; 5 — 4,1;
6 — 4,1; 7 — 4,2

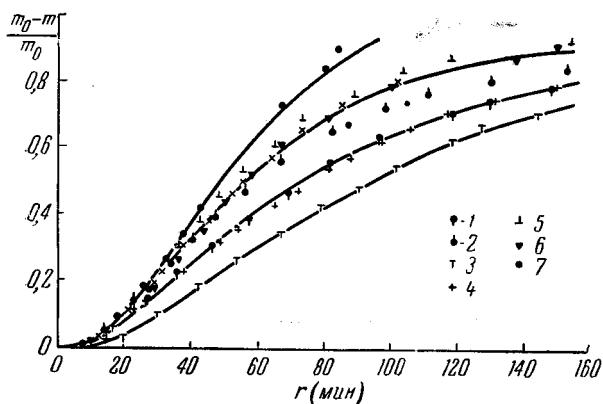


Рис. 13. 40°: 1 — 0,2; 2 — 0,4; 3 — 0,5; 4 — 1,3; 5 — 1,6;
6 — 2,3; 7 — 4,0

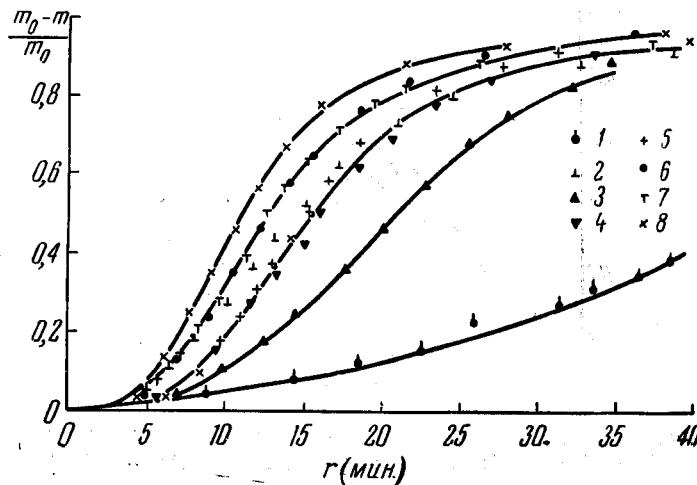


Рис. 14. 55°: 1 — 0,2; 2 — 0,25; 3 — 0,4; 4 — 0,6; 5 — 0,8;
6 — 1,3; 7 — 2,0; 8 — 4,3

Выводы

- Изучена кинетика реакции полимеризации изопрена бутиллитием в растворе предельных углеводородов.
- Реакция имеет механизм цепных каталитических реакций, в которых активными центрами являются сложные комплексные образования из металлоорганических соединений и мономерно-полимерных молекул.
- Обрыв роста цепей происходит в результате взаимодействия активных центров между собой или с металлоорганическими соединениями. При этом образуются новые металлоорганические соединения, большего молекулярного веса, способные вновь стать центрами полимеризации.
- Образующийся полимер имеет узкий фракционный состав, близкий к гауссовскому распределению, а величина среднего молекулярного веса полимера после завершения полимеризации обратно пропорциональна концентрации катализатора.
- Изменение температуры, а также концентрации мономера и катализатора не влияет на микроструктуру полимера (содержание 1,2 и 3,4 звеньев изопрена).

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
8 VIII 1958

ЛИТЕРАТУРА

- J. L. Bolland, Rubber. Chem. Technol., 14, 811, 1941.
- A. P. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 100, 275, 1955.
- А. А. Шейнкер, С. С. Медведев, ЖФХ, 29, 250, 1955.
- M. Morton, P. Salatiello, H. Landfield, J. Polymer. Sci., 8, 279, 1952.
- H. Hsieh, A. Tobolsky, J. Polymer. Sci., 25, 245, 1957.
- F. Gibbs, H. E. Diem, H. Tischner, Rub. Age, 81, 636, 1957.
- В. А. Кропачев, Б. А. Долгоплоск, Н. И. Николаев, Докл. АН СССР, 115, 516, 1957.
- K. Ziegler и др., Lieb. Ann., 541, 13, 45, 64, 1934.
- G. Wittig, E. J. Meuog, G. Lange, Lieb. Ann., 571, 167, 1951.
- К. Б. Пиотровский, М. П. Ронина, Докл. АН СССР, 115, 737, 1957.
- H. Gilman, A. H. Nauvein, J. Am. Chem. Soc., 65, 1515, 1944.
- М. П. Бургова, А. А. Коротков, Изв. АН СССР, сер. физ., 14, 452, 1950.
- Е. А. Покровский, М. В. Волькенштейн, Докл. АН СССР, 95, 301, 1954.

THE CATALYTIC POLYMERIZATION OF ISOPRENE BY BUTYLLITHIUM**A. A. Korotkov, N. N. Chesnokova, L. B. Trukhmanova****S u m m a r y**

The kinetics of the polymerization of isoprene by butyllithium in a solution of saturated hydrocarbons have been determined at 30, 40, 50 and 55°. The rate of reaction in the pseudo-steady stage at high catalyst concentrations has been found to be independent of the latter and proportional to the square of the monomer concentration. The value of the molecular weight of the polymers formed is approximately proportional to the ratio of the initial monomer and catalyst concentrations, and the mean numerical and mean weight values of the molecular weights of a single polymer specimen do not markedly differ from each other. The relations obtained in this study are explained on the assumption that the polymerization of isoprene by butyllithium is a catalytic chain reaction constituting four elementary acts: generation, growth, termination and transfer. The termination reaction consists in the interaction of active molecules, whereas the transfer, in their interaction with the monomer, with the formation of new organolithium compounds, capable of again becoming centers of polymerization. The kinetic equations derived have been confirmed experimentally. The activation energy of the reaction of chain growth has been found to equal $19.7 \pm \text{kcal/g. mole}$.