

**О СПЕЦИФИЧЕСКОМ МЕХАНИЗМЕ ОГРАНИЧЕНИЯ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕПЕЙ ПРИ ГЕТЕРОГЕННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

*C. E. Бреслер, M. I. Моссвицкий, I. Я. Поддубный,
Ши Гуань-и*

Реакция ограничения полимерной цепи наряду с реакциями ее зарождения и роста является одним из основных элементарных актов процесса полимеризации. Установление механизма этой реакции и ее роли в суммарном процессе должно способствовать правильной интерпретации экспериментальных результатов, относящихся как к кинетике процесса полимеризации, так и к молекулярно-весовым распределениям образующихся полимеров. Исследованиями многих авторов в настоящее время установлен характер реакций, приводящих к инактивированию полимерных цепей при радикальной и в некоторых случаях гомогенной ионной полимеризации. Вполне закономерно, что некоторые из этих механизмов широко используются при обсуждении результатов, получаемых при полимеризации под действием недавно открытых гетерогенных комплексных катализаторов [1]. Вместе с тем, следовало ожидать, что в гетерогенных процессах могут иметь место также и специфические механизмы ограничения молекулярных цепей.

Наличие подобного механизма было нами действительно обнаружено при изучении полимеризации изопрена под действием комплексного катализатора, образованного взаимодействием $\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ с TiCl_4 [2]. Было установлено, что в указанном случае рост макромолекул происходит очень быстро и интервал времени от момента зарождения активной цепи до ее дезактивирования исчисляется малыми долями минуты. Вследствие этого в системе практически сразу устанавливается стационарное молекулярно-весовое распределение. Однако молекулярно-весовые распределения полимеров, экспериментально полученные при помощи ультракентрифуги, коренным образом отличались от равновесных распределений, соответствующих известным до настоящего времени кинетическим схемам полимеризации. Они характеризуются сравнительно малым коэффициентом дисперсии и, главное, смещены в высокомолекулярную область; в полимере в большинстве случаев практически отсутствуют макромолекулы с молекулярным весом менее 200—300 тысяч.

Эти результаты свидетельствуют о наличии специального механизма ограничения цепей, весьма чувствительного к молекулярному весу (длине) цепи, вследствие чего обрыв цепи происходит лишь в определенном, достаточно узком, интервале молекулярных весов. Ни один из общеизвестных механизмов обрыва цепей не удовлетворяет этому условию, и нами был предложен новый механизм, обусловленный гетерогенным характером реакции полимеризации, а именно тем фактом, что во время своего роста полимерная цепь прикреплена одним концом к каталитическому комплексу на поверхности катализатора. Такая молекула по сравнению со свободной обладает меньшим числом конформационных степеней свободы, а следовательно, и меньшей конформационной энтропией.

Вследствие этого оказывается, что после достижения растущей макромолекулой определенных размеров, характерных для данной системы, становится термодинамически выгодным освобождение ее закрепленного на поверхности конца, так как этот акт сопровождается понижением свободной энергии.

В настоящей работе приводится теоретическое обоснование предложенного механизма ограничения и обсуждаются результаты экспериментов по седиментации в ультрацентрифуге полимеров, полученных под действием гетерогенных комплексных катализаторов.

Расчет изменения конфигурационной энтропии полимерной цепи в растворе при закреплении одного из ее концов в точке на непроницаемой стенке. Освобождение или закрепление конца полимерной цепи на непроницаемой стенке сопровождается соответственно возрастанием или убыванием конфигурационной энтропии на величину ΔS , пропорциональную разности логарифмов статистических сумм для свободной цепи и для цепи вблизи стенки с закрепленным на ней концом. При выводе уравнения для ΔS использован метод квазирешетки, применявшийся рядом авторов ранее для определения числа конфигураций свободной макромолекулы в растворе [3]. Сначала наложим лишь одно ограничение на возможные положения полимерной цепи, полагая, что ее первый сегмент локализован в определенном элементарном объеме (ячейке) пространства. Тогда, пре-небрегая взаимодействием рассматриваемой полимерной цепи с другими макромолекулами, получим, что второй сегмент может попасть в одну из γ ячеек около первого (γ — координационное число). Третьему и последующим сегментам доступны ($\gamma - 1$) ячеек.

Таким образом, общее число способов (v_z) которыми могут быть размещены z последовательно связанных сегментов (т. е. число возможных конфигураций полимерной цепи) дается в рассматриваемом случае (без учета объемных эффектов) следующим уравнением:

$$v_z = \gamma(\gamma - 1)^{z-2} \approx (\gamma - 1)^{z-1}, \quad (1)$$

а конфигурационная энтропия полимерной цепи

$$S_z = k \ln v_z \approx k(z-1) \ln(\gamma - 1). \quad (2)$$

Теперь вернемся к интересующему нас случаю, когда конец (первый сегмент) полимерной молекулы закреплен на непрозрачной для ее сегментов плоскости. При этом второй сегмент может попасть в $\gamma/2$ ячеек около первого (так как остальные $\gamma/2$ ячеек, доступные этому сегменту, находятся по ту сторону плоскости). Для каждого из остальных сегментов число разрешенных положений определяется расположением предыдущего сегмента: если он находится на плоскости, то для последующего сегмента доступны $(\gamma - 1)/2$ ячеек. При всех других расположениях предыдущего сегмента в разрешенном полупространстве последующему доступны все $(\gamma - 1)$ ячеек.

Вероятность расположения i -го сегмента на плоскости может быть определена, если исходить из следующих соображений. На расстоянии r от точки закрепления вероятность (ω) нахождения сегмента на плоскости определяется отношением числа элементарных ячеек со стороной Δr , укладывающихся на окружности радиусом r , к числу таких же ячеек, укладывающихся на полусфере, которая опирается на эту окружность:

$$\omega = \frac{2\pi r (\Delta r)^2}{2\pi r^2 \Delta r} = \frac{\Delta r}{r}. \quad (3)$$

Для сегмента, следующего за лежащим на плоскости, половина соседних ячеек оказывается недоступной. Следовательно, вероятность того, что ячейка, соседняя с предыдущим звеном недоступна последующему, равна $1/2 \omega$ или $1/2 (\Delta r/r)$.

Соответственно вероятность (ω') того, что эта ячейка доступна сегменту молекулы, дается следующим выражением:

$$\omega' = 1 - \frac{1}{2} \omega = 1 - \frac{1}{2} \frac{\Delta\rho}{\rho}. \quad (4)$$

Приближенно расстояние i -го сегмента от точки закрепления молекулы определяется его среднеквадратичным смещением, т. е. $\rho \simeq \sqrt{\bar{\rho}^2} = b\sqrt{i}$ (b — длина сегмента).

Тогда приняв $b \simeq \Delta\rho$, получим

$$\omega'_i = 1 - \frac{1}{2\sqrt{i}}. \quad (5)$$

Следовательно, число конфигураций, которые может принять макромолекула, состоящая из z сегментов, с первым сегментом, закрепленным на стенке, приближенно равно:

$$\begin{aligned} v'_z &\simeq \prod_{i=2}^{i=z} (\gamma - 1) \left(1 - \frac{1}{2\sqrt{i}} \right) = (\gamma - 1)^{z-1} \prod_{i=2}^{i=z} \left(1 - \frac{1}{2\sqrt{i}} \right) \\ \ln \prod_{i=2}^{i=z} \left(1 - \frac{1}{2\sqrt{i}} \right) &= \sum_{i=2}^{i=z} \ln \left(1 - \frac{1}{2\sqrt{i}} \right) \simeq \int_2^z \ln \left(1 - \frac{1}{2\sqrt{i}} \right) di. \end{aligned}$$

Введением переменной $y = (1 - (1/2\sqrt{i}))$ искомый интеграл сводится к табличному. Окончательно имеем:

$$v'_z \simeq (\gamma - 1)^{z-1} e^{-z^{1/2}}. \quad (6)$$

Соответственно конфигурационная энтропия

$$S'_z = k \ln v'_z \simeq k(z-1) \ln(\gamma-1) - kz^{1/2}. \quad (7)$$

Таким образом, из уравнений (2) и (7) следует, что закрепление конца полимерной цепи на плоскости приводит к уменьшению конфигурационной энтропии макромолекулы на величину

$$\Delta S \simeq kz^{1/2}. \quad (8)$$

В лучшем приближении величина ΔS может быть вычислена, если учесть, что для состоящей из z сегментов молекулы с закрепленным на плоскости концом число сегментов, заключенных между концентрическими полусферами с радиусами ρ и $(\rho + \Delta\rho)$ дается уравнением:

$$n(\rho) = 2z \left(\frac{3/2}{zb^2\pi} \right)^{-3/2} e^{-\frac{3}{2}\rho^2/b^2} 2\pi\rho^2\Delta\rho. \quad (9)$$

Тогда для числа конфигураций можно написать:

$$v'_z \simeq \prod_{\rho=0}^{\infty} \left[(\gamma - 1) \left(1 - \frac{\Delta\rho}{2\rho} \right) \right]^{n(\rho)}. \quad (10)$$

Решение уравнения (10) с учетом (9) дает:

$$v'_z \simeq (\gamma - 1)^{z-1} e^{-\left(\frac{3}{2\pi} z\right)^{1/2}}. \quad (11)$$

Следовательно,

$$S'_z = k(z-1) \ln(\gamma-1) - k \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{1/2} z^{1/2} \quad (12)$$

и

$$\Delta S = k \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{1/2} z^{1/2}. \quad (13)$$

Механизм ограничения молекулярных цепей и теоретический расчет молекулярно-весовых распределений. Чтобы конкретизировать дальнейшие рассуждения, будем исходить из наиболее обоснованной в настоящее время модели роста полимерной цепи при гетерогенной катализитической полимеризации. Согласно этой модели растущая полимерная цепь имеет на своем активном конце алкил- или галогеналкилалюминий. Последний образует с галогенидом титана на поверхности катализатора катализитический комплекс посредством мостиковой («половинной») связи. Эта связь характеризуется энергией $10\text{--}15 \text{ ккал/моль}$ и является, очевидно, наименее прочным звеном, связывающим полимерную молекулу с поверхностью. Следовательно, отрыв такой молекулы от поверхности катализатора с наибольшей вероятностью происходит именно по этой связи, т. е. сопровождается диссоциацией каталитического комплекса. На возможность обратимой диссоциации каталитических комплексов впервые указал Натта с сотрудниками [4].

Рассмотрим в отдельности реакции диссоциации и рекомбинации каталитического комплекса. Константа скорости химической реакции (K) определяется соотношением

$$K = \frac{kT}{h} e^{-(\Delta U^* - T\Delta S^*)/kT}, \quad (14)$$

k — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка, ΔU^* — энергия активации, ΔS^* — энтропия активации.

Активированное состояние для мономолекулярной реакции диссоциации сохраняет структуру исходного комплекса, т. е. макромолекула, как и в исходном состоянии, связана с поверхностью.

Поэтому энтропия активации в рассматриваемом случае, как и в иных мономолекулярных реакциях, мала, т. е. $T\Delta S^* \ll \Delta U^*$. Следовательно, константа скорости отрыва полимерных цепей от поверхности катализатора $K_1 = 10^2 \div 10^4$ сек $^{-1}$. Столь большое значение K_1 свидетельствует о том, что рост полимерной цепи должен многократно прерываться вследствие диссоциации активного центра по мостиковой связи. При этом алюминий остается на конце цепи, и рост ее может быть возобновлен после восстановления каталитического комплекса.

Скорость обратной реакции рекомбинации каталитического комплекса, когда одним из реагентов является полимерная молекула, определяется уже не энергией активации, а энтропией активации, значение которой зависит от размеров полимерной цепи.

Действительно, в этой реакции активированное состояние по своей структуре мало отличается от конечного, т. е. переход в активированное состояние сопряжен с закреплением конца полимерной цепи на поверхности. Однако при этом, как следует из уравнения (13), конфигурационная энтропия цепи уменьшается на величину $\Delta S = k(3/2\pi)^{1/2}z^{1/2}$. Последняя при достаточно большом значении z составит основную часть энтропии активации для реакции восстановления каталитического комплекса.

Из вышеизложенного следует, что вероятность нахождения макромолекулы в растворе (x) или у поверхности ($1 - x$) определяется следующим соотношением

$$\frac{x}{1-x} = e^{-(\Delta U - T\Delta S)/kT}, \quad (15)$$

где ΔU — энергия связи полимерной молекулы с поверхностью катализатора.

На основании соотношений (13) и (15) легко получить следующее уравнение молекулярно-весового распределения полимера:

$$\frac{dw}{dM} = \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{3M}{2\pi r M_0} \right)^{1/2} e^{-\frac{\Delta U}{RT}} + \left(\frac{3M}{2\pi r M_0} \right)^{1/2}}{\left(1 + e^{-\frac{\Delta U}{RT}} + \left(\frac{3M}{2\pi r M_0} \right)^{1/2} \right)^2}, \quad (16)$$

где w — весовая доля, r — число мономерных звеньев в кинетическом сегменте, M_0 — молекулярный вес мономера, R — газовая постоянная.

Это распределение характеризуется кривой, коэффициент дисперсии которой $(\delta \bar{M}/\bar{M})$ определяется уравнением

$$\frac{\delta M}{M} \simeq \frac{3RT}{\Delta U}. \quad (17)$$

Таким образом, коэффициент дисперсии кривой распределения определяется энергией связи растущей полимерной молекулы с поверхностью катализатора. При значении $\Delta U \simeq 10-15$ ккал/моль коэффициент дисперсии молекулярно-весового распределения [приближенно равен 0,15, т. е. весьма мал. Согласно уравнению (16) максимум кривой МВР (\bar{M}_p) соответствует условию

$$\Delta U = RT \left(\frac{3\bar{M}_p}{2\pi r M_0} \right)^{1/2}. \quad (18)$$

Отсюда легко получить:

$$\bar{M}_p = \frac{2\pi r M_0 (\Delta U)^2}{3R^2} \cdot \frac{1}{T^2}, \quad (19)$$

т. е. при ограничении цепей по предлагаемому механизму \bar{M}_p является функцией температуры и изменяется пропорционально $1/T^2$.

Экспериментальная часть

Проведение полимеризации. Полимеризацию изопрена осуществляли как в чистом мономере, так и в растворе. В качестве растворителя использовали гексан, октан и бензол. Исходная концентрация мономера в растворе составляла 25%. Полимеризацию бутадиена проводили в октане при исходной концентрации мономера 25%.

В качестве катализатора применяли каталитическую систему, образованную взаимодействием $TiCl_4$ с $Al(iso-C_4H_9)_3$. Во всех опытах по полимеризации изопрена без растворителя исходное молярное отношение $TiCl_4$ к мономеру составляло 1 : 3000. При полимеризации изопрена и бутадиена в растворителе это отношение составляло 1 : 800. В зависимости от задаваемого соотношения между компонентами катализатора $TiCl_4$ добавляли к равному или большему количеству $Al(iso-C_4H_9)_3$.

Растворы $Al(iso-C_4H_9)_3$ и $TiCl_4$ в гексане (при концентрации ~ 0,2 моль/л) вводили из сосудов Шленка в один из отсеков тщательно оттернированной реакционной ампулы, после чего отсек запаивали. В другой отсек перегоняли предварительно очищенные и выдержаные над бутиллитием мономер и растворитель. Соединение компонент реакционной смеси осуществлялось путем разрушения бойком стеклянной перегородки, разделяющей отсеки.

Определение молекулярно-весовых распределений. Молекулярные веса и молекулярно-весовые распределения (МВР) определяли методом седиментации в ультракентрифуге, снабженной оптикой Свенссона с фазоконтрастной пластинкой при скорости вращения ротора 46 000 об/мин, соответствующей 150 000 g. Опыты по седиментации полизопрена вели в октановом растворе. В качестве растворителя полибутадиена в этих опытах использовали смесь гексана с гептаном в отношении 1 : 1, которая оказалась в данном случае близкой по своим свойствам к тета-растворителю. Седиментацию всех образцов полимера изучали при ряде концентраций в интервале 0,05—0,25%. Для каждой концентрации с учетом поправки на диффузию рассчитывали распределения по константам седиментации, которые затем экстраполировали к бесконечному разбавлению [5]. С целью установления для полизопрена функциональной зависимости экстраполированных к бесконечному разбавлению значений константы седиментации S_0 от молекулярного веса были определены значения S_0 для ряда гомогенных фракций, выделенных из полидисперсных образцов методом двукратного дробного осаждения из разбавленных растворов. Абсолютные значения молекулярного веса этих фракций были определены осмотическим методом¹. Была получена следующая зависимость $S_0 = f(M)$ для полизопрена в октане при 20°.

$$S_0 = 0,0447 \cdot M^{0,416}. \quad (20)$$

Для полибутадиена мы ограничились построением кривых распределения только по константам седиментации.

¹ Полизопреновые фракции и значения осмотических молекулярных весов были представлены в наше распоряжение Е. Г. Эренбург, за что авторы выражают ей свою искреннюю благодарность.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Предложенный выше механизм ограничения молекулярных цепей при гетерогенной полимеризации предполагает возможность получения полимеров с очень узким молекулярно-весовым распределением. Для экспериментального подтверждения этого механизма опыты по полимеризации должны вестись в условиях, исключающих все другие механизмы ограничения — перенос, термическое дезактивирование и др., приводящие к установлению обычного равновесного распределения и, следовательно, маскирующие интересующий нас специфический механизм ограничения молекулярных цепей. Задача постановки таких опытов была решена путем использования для полимеризации изопрена и бутадиена катализатора при соотношении его компонент 1 : 1, выдержанного в течение нескольких часов при комнатной температуре в отдельном отсеке реакционной ампулы. Температура полимеризации не превышала 20—30°. Результаты полимеризации в чистом мономере и в указанных выше растворителях

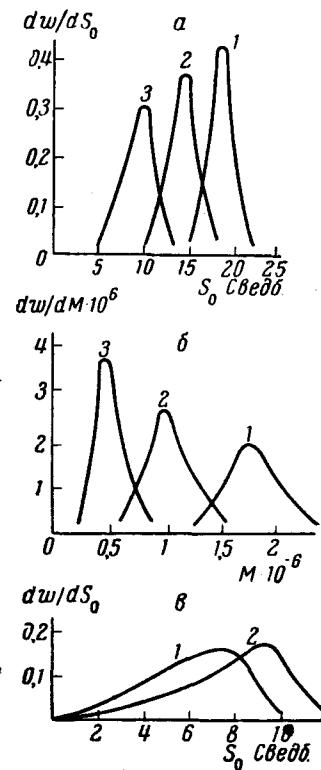


Рис. 1. Молекулярно-весовые распределения полизопренов: *a* — в координатах $(dw/dS_0) - S_0$. Катализатор выдержан в течение суток, $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 : \text{TiCl}_4 = 1 : 1$. Температура полимеризации: 1—30°; 2—0°, 3—30°; *б* — те же МВР, что и на рис. 1,*a*, но в координатах $(dw/dM) - M$; *в* — в координатах $(dw/dS_0) - S_0$, температура полимеризации 30°:
1 — выдержанный катализатор при соотношении компонент 1 : 1 с добавкой $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ в мономер, 2 — свежий катализатор при соотношении компонент 1 : 1

оказались практически идентичными. На рис. 1, *a* и *б* приведены МВР полизопренов, полученных с соблюдением указанных условий при —30°, 0° и 30°. Они характеризуются полным отсутствием низкомолекулярных компонент и малым коэффициентом дисперсии. В качественном соответствии с теорией (уравнения (17) и (19)) повышение температуры полимеризации ведет к увеличению коэффициента относительной дисперсии и понижению молекулярного веса. Однако молекулярный вес падает не пропорционально $1/T^2$, как этого следовало ожидать согласно уравнению (19), а быстрее. Это может быть связано с тем фактом, что жесткость цепи (а следовательно, и параметр r в уравнении (19)), вообще говоря, зависит от температуры, что нами не учитывалось ввиду отсутствия в литературе конкретных данных. Кроме того, с повышением температуры полимеризации начинает проявляться так называемое «термическое» ограничение молекулярных цепей. При дальнейшем росте температуры оно играет главенствующую роль, и при 60° уже образуется весьма полидисперсный и низкомолекулярный полимер ($M \approx 160\ 000$).

Одним из других факторов, вызывающих «преждевременный» обрыв молекулярных цепей, является наличие в катализаторе свободного триизобутилалюминия [6]. Это было проверено нами проведением специальных опытов, в которых приготовленный заранее катализатор (соотношение компонент равно 1 : 1) вводили в мономер, содержащий дозированные количества $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$. При этом в начале полимеризации, пока избыток $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ остается в свободном состоянии, скорость полимериза-

ции сохраняется примерно такой же, какой она была бы без добавки свободного алюминийорганического соединения или даже возрастает (рис. 2), но МВР полимеров резко сдвигается в область низких молекулярных весов (см. 1, в, кривая 1). Эти результаты свидетельствуют о том, что механизм ограничения цепей под действием не связанных химически алюминийорганического соединения сходен с механизмом реакции переноса, т. е. идет с регенерацией активных центров.

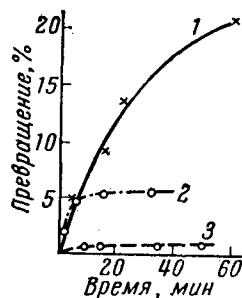
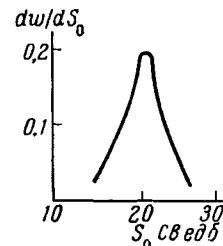


Рис. 2. Кинетика полимеризации изопрена при 30°:
1 — $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 : \text{TiCl}_4 = 1 : 1$, 2 — то же + половина по сравнению с содержанием в катализаторе количества $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ с мономером; 3 — $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 : \text{TiCl}_4 = 1,5 : 1$.

Выше отмечалось, что для образования полимеров с узким МВР необходимо выдержать катализатор в течение нескольких часов до начала полимеризации. При использовании для полимеризации свежеприготовленного катализатора в полимере присутствуют наряду с высокомолекулярными и самые низкомолекулярные составляющие (см. рис. 1, в, кривая 2). Влияние выдержки катализатора может быть обусловлено присутствием в свежем катализаторе некоторого количества свободного $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, являющегося, как показано выше, переносчиком цепи. Однако, согласно имеющимся в литературе данным [7], уже через 10 мин. после соединения компонент катализатора в нем практически нет свободного $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$. Возможно, что за время выдержки происходит формирование (созревание) каталитической поверхности и химическая «унификация» активных центров. В настоящее время этот вопрос изучается нами более детально.

Подставив в уравнение (18) определенные экспериментально значения M_p , можно независимо оценить энергию связи растущей макромолекулы с катализатором. Для этого, однако, необходимо знать число (r) мономерных звеньев в одном кинетическом сегменте. К сожалению, соответствующих расчетов, учитывающих объемные эффекты, для

Рис. 3. Молекулярно-весовые распределения полибутадиена в координатах $(dw/dS_0) — S_0$. Выдержаный катализатор при соотношении компонент 1 : 1. Температура полимеризации 0°



изучавшихся нами систем, пока нет. Без учета объемных эффектов, в одном кинетическом сегменте цепи полизопрена содержится около двух мономерных звеньев. Учет объемных эффектов может привести к увеличению эффективного сегмента до четырех мономерных единиц. Тогда, учитывая, что у полимера, полученного при 30°, $\bar{M}_p \approx 5 \cdot 10^6$, имеем:

$$\Delta U = 2 \cdot 303 \left(\frac{3 \cdot 5 \cdot 10^5}{2\pi \cdot 4 \cdot 68} \right)^{1/2} \approx 17000 \text{ ккал/моль.}$$

Непосредственно энергия связи растущей цепи с поверхностью до настоящего времени не определена, однако полученное значение хорошо согласуется с энергией мостиковой связи в димеризованных молекулах алюминийорганических соединений (10—15 ккал/моль). Это еще раз подтверждает достоверность предложенного выше механизма ограничения.

Выше анализировались лишь данные, относящиеся к полимеризации изопрена. На рис. 3 приведено МВР полибутадиена, полученного полиме-

ризацией при 0°. Характер распределения свидетельствует о том, что и в этом случае имеет место специфический механизм ограничения молекулярных цепей.

В настоящей работе в качестве модели при теоретических и экспериментальных исследованиях мы использовали гетерогенный комплексный катализатор типа Циглера — Натта. Однако есть все основания полагать, что в определенных условиях предложенный нами специфический механизм ограничения должен проявляться и в иных случаях гетерогенной полимеризации, например при полимеризации на алфиновых и окисных катализаторах.

Выводы

1. На основании данных седиментации полимеров в ультрацентрифуге и кинетики полимеризации исследовался механизм реакций ограничения молекулярных цепей при полимеризации изопрена и бутадиена под действием комплексного катализатора $\text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3 + \text{TiCl}_4$.

2. Установлено, что полимеризация изопрена и бутадиена под влиянием комплексного катализатора $\text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3 + \text{TiCl}_4$ в определенных условиях (выдержаный катализатор, температура полимеризации, $\leq 30^\circ$) приводит к получению полимеров с очень узкими молекулярно-весовыми распределениями, сдвинутыми в область высоких молекулярных весов; при этом характер молекулярно-весового распределения не зависит от степени конверсии.

3. Предложен механизм ограничения молекулярных цепей при полимеризации гетерогенными комплексными катализаторами.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева
Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
21 VII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, J. Polymer Sci., 34, 21, 1959.
2. С. Е. Бреслер, М. И. Мозервичкий, И. Я. Поддубный, Н. Н. Чеснокова, Ж. техн. физики, 28, 2487, 1958.
3. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей М.—Л., АН СССР, 1959.
4. G. Natta, I. Pasquon, Atti Accad. Naz. Lincei, Rendi Sc. fis., 26, 617, 1959.
5. С. Я. Френкель, Успехи физ. наук, 53, 161, 1954.
6. G. Natta, I. Pasquon, E. Giacchetti, Chim. e. Ind., 40, 97, 1958.
7. H. Martin, J. Stedefeder, Liebigs Ann., 618, 17, 1958.

SPECIFIC MECHANISM OF MOLECULAR CHAIN TERMINATION IN HETEROGENEOUS POLYMERIZATION

S. E. Bresler, M. I. Mosevitskii, I. Ya. Poddubnyi, Shi Guan-i

Summary

The mechanism of chain termination has been investigated in the polymerization of butadiene and isoprene by a complex $\text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3 + \text{TiCl}_4$ catalyst by determination of polymer sedimentation in the ultracentrifuge and of the polymerization kinetics. It has been shown that polymerization effected with a day old catalyst of component ratio 1 : 1 at room temperature or below leads to a polymer with a very narrow molecular weight distribution band. This means that the probability of polymer chain termination sharply increases after the chain has attained a certain growth. An interpretation of this phenomenon has been proposed in terms of the difference in configuration entropy of the free macromolecule in solution and of the same molecule, one end of which is attached to a wall impervious to the molecular segments.