

## MoO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 体系催化丁二烯聚合中 烯丙基卤素的作用\*

陈滇宝 方旺喜 王利峡 汤志宏 扈 梅 唐学明

(青岛化工学院高分子材料系, 青岛, 266042)

### 摘 要

MoO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-Al(i-Bu)<sub>2</sub>OPhCH<sub>3</sub>(-m) 体系催化丁二烯 1,2- 聚合过程中添加 C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>X (X=Cl, Br 和 I) 对聚合物分子量有较好的调节作用, 其中以 C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br 的调节作用最强,  $\overline{M}_n$  从  $17.5 \times 10^5$  降至  $3.5 \times 10^5$ , 但对催化活性有一定的影响. 在测定催化体系的 UV 光谱、<sup>13</sup>C-NMR 谱、聚合活性和聚合动力学参数的基础上, 讨论了 C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>X 在催化体系中的行为.

**关键词** 1,2-聚丁二烯、Ziegler-Natta 催化体系、MoO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>X (X=Cl, Br 和 I)

烯丙基卤素 (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>X, X=Cl, Br 和 I) 对钼系, 如 MoCl<sub>4</sub> 和 MoCl<sub>5</sub> 体系<sup>[1-4]</sup>, 催化丁二烯聚合的活性、聚合物微观结构等均有一定影响, 特别对分子量有较好的调节作用, 被视作一种链转移剂. 当其用量较小时对聚合反应速率、催化剂利用率及表观活化能等均无明显影响<sup>[3]</sup>. 在新开发的 MoO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 催化体系中, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>X 对聚合物分子量亦有明显的调节作用. 当提高 Al/Mo (摩尔比) 时催化活性的变化规律出现了新现象. 根据该体系聚合动力学测定、UV 光谱和 <sup>13</sup>C-NMR 谱测定, 对 C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>X 的作用进行了初步讨论.

### 实 验 部 分

**1. 原料及催化剂制备** 实验用原料及催化剂制备均同前报<sup>[5]</sup>.

**2. 聚合物分析和测试** 聚合物表征同前文<sup>[1-5]</sup>. 用 751G 分光光度计测定试样的 UV 光谱, 在通高纯氮下室温测定. 用 AC-80FT (Bruker) 谱仪室温测定试样 <sup>13</sup>C 谱, TMS 作内标, D<sub>2</sub>O 锁场.

### 结 果 与 讨 论

#### 1. C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>X 与催化活性

将主催化剂 MoO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 溶于乙酸乙酯 (EA), 按丁二烯 (Bd)-Al(i-Bu)<sub>2</sub>OPhCH<sub>3</sub>(-m)

\* 1992 年 2 月 24 日收到; 国家自然科学基金资助课题

(Al) -  $\text{MoO}_2\text{Br}_2 - \text{C}_3\text{H}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  和  $\text{I}$ ) 的加料方式, 以加氢汽油为聚合溶剂, 选择不同 Al/Mo (摩尔比, 下同), 改变  $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}/\text{Mo}$  的实验结果示于图 1. 在  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$  和  $\text{C}_3\text{H}_5\text{I}$  体系中 Al/Mo = 40 — 90, 在  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$  体系中 Al/Mo = 40 — 50, 催化活性, 即单体转化率, 均随  $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}/\text{Mo}$  增加而逐渐下降, 与  $\text{MoCl}_4$  和  $\text{MoCl}_5$  体系相似<sup>[1-4]</sup>. 但在  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$  体系中当 Al/Mo = 70 — 90 时, 转化率却随  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}/\text{Mo}$  增大而升高; 另一方面, 与未加  $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$  的  $\text{MoO}_2\text{Br}_2$  体系相比<sup>[5]</sup>, 沿图 1 的纵方向当固定  $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}/\text{Mo}$  时, 转化率均随 Al/Mo 增高而上升, 又随  $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}/\text{Mo}$  增大而增加, 其中以  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$  最显著, 这是一种新的实验现象.

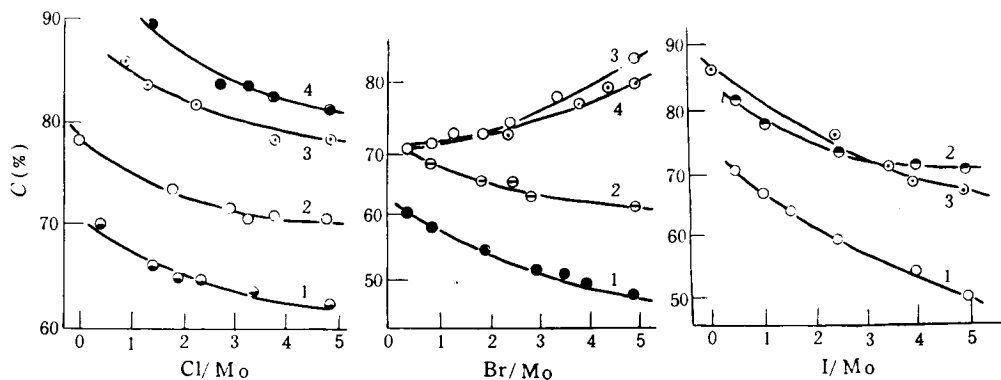


Fig.1 Effect of  $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$  on polymerization activity in molybdenum Catalyst system

$\text{Mo}/\text{Bd} = 6 \times 10^{-5}$ ; 333.15 K; 4h

## 2. $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$ 与聚合物分子量

$\text{MoO}_2\text{Br}_2$  体系催化丁二烯 1,2-聚合, 聚合物分子量较其它钼系高, 一般  $\overline{M}_n = 1.7 \times 10^6$ ,  $\overline{M}_{n(\text{Max.})} = 2.5 \times 10^6$ , 分子量分布  $\overline{M}_w/\overline{M}_n < 2$ , 较其它钼系窄, 聚合物中 1,2-链节含量高达 98%, 高于其它钼系<sup>[5]</sup>. 图 2 上显示了添加  $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$  的聚合物分子量的变化规律, 均随  $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}/\text{Mo}$ , 即 Cl/Mo, Br/Mo 和 I/Mo 的增加,  $\eta$  或  $\overline{M}_n$  显著降低. 其中  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$

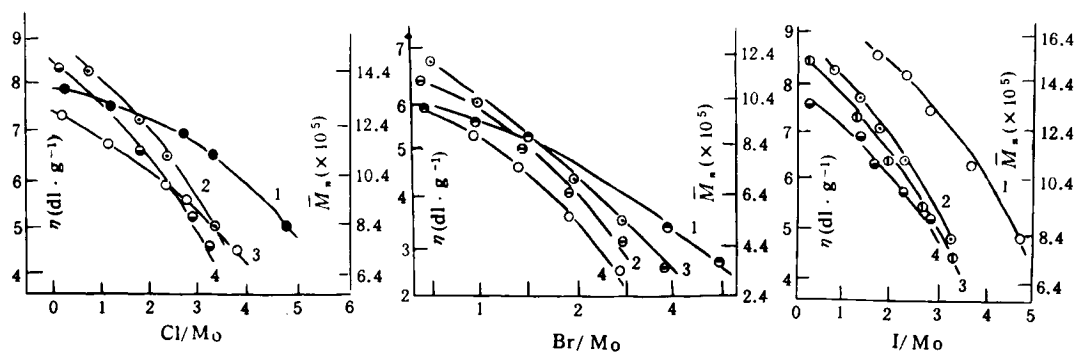


Fig.2 Effect of  $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$  on molecular weight of polymer in molybdenum Catalyst system

$\text{Mo}/\text{Bd} = 6 \times 10^{-5}$ ; 333.15 K; 4h

对分子量的调变作用最强, 在 Al/Mo=40—90, Br/Mo=2.5—3.5 范围内,  $\overline{M}_n \doteq 3.5 \times 10^5$ . 当固定 C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>X/Mo, 从上往下随 Al/Mo 增加分子量下降, 这与图 1 上聚合活性随 Al/Mo 增加而增加的变化规律——对应. 这说明了在一定 Al/Mo 范围内, 随 C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>X 增加, 活性下降, 聚合物分子量同步下降; 若以图 2 曲线上同一  $\eta$  或  $\overline{M}_n$  值而论, 则出现随 Al/Mo 增大, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>X/Mo 是减小的规律. 这一结果表明 C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>X 有调节分子量的功能, 可视为一种链转移剂; 此外, 它还能与活性中心和 Al 相互作用, 表示为<sup>[4,5]</sup>

$$k = k_p[\rho^*] = k_p\alpha[\text{Mo}]_0 = f([\text{Mo}]_0, [\text{Al}]_0, [\text{Bd}]_0, [\text{C}_3\text{H}_5\text{X}]_0, [\text{Mo}]_0[\text{Al}]_0, [\text{Al}]_0[\text{C}_3\text{H}_5\text{X}]_0, [\text{Mo}]_0[\text{Al}]_0[\text{Bd}]_0, [\text{Mo}]_0[\text{Al}]_0[\text{Bd}]_0[\text{C}_3\text{H}_5\text{X}]_0) \tag{1}$$

式 (1) 表示活性中心浓度  $[\rho^*]$  或催化剂利用率  $\alpha$  分别与各种组分初始浓度的 1 次项, 2 次项, 3 次项和 4 次项有关. 聚合反应不存在双基终止时, 数均聚合度  $\overline{\rho}_n$  有下式<sup>[1-4]</sup>

$$1/\overline{\rho}_n = [\rho^*]/X \cdot [\text{Bd}]_0 + k_{tr\text{Bd}}/k_p + k_{tr1}[\text{C}_3\text{H}_5\text{X}]/k_p[\text{Bd}] \tag{2}$$

式中  $k_{tr\text{Bd}}$  是向单体的链转移速率常数,  $k_{tr1}$  是向 C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>X 的链转移速率常数,  $k_p$  是活性链增长速率常数, X 是单体转化率, 在低转化率时  $[\text{Bd}] \doteq [\text{Bd}]_0$ , 在固定 C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>X/Mo 时, (2) 式简化为:

$$1/\overline{\rho}_n = [\rho^*]/X \cdot [\text{Bd}]_0 + k_{tr}/k_p \tag{3}$$

这里,  $k_{tr} = k_{tr\text{Bd}} + k_{tr1}[\text{C}_3\text{H}_5\text{X}]/[\text{Bd}]_0$ . 实验上用  $1/\overline{\rho}_n$  对  $1/X \cdot [\text{Bd}]_0$  作图求取  $[\rho^*]$  和  $k_{tr}/k_p$ . 显然  $[\rho^*]$  和  $k_{tr}/k_p$  两项之值共同决定了  $\overline{\rho}_n$  值.

当固定 Mo/Bd 时, Al/Mo 值的变化主要决定了  $[\rho^*]$ , 而 C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>X 的用量决定了  $k_{tr}/k_p$  值, 也会影响  $[\rho^*]$  的变化. 在一定条件下, Al 和 C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>X 之间的相互作用会在图 1 曲线的变化规律上出现新现象. 当体系中各组分间的相互作用之结果使 (3) 式中的  $[\rho^*]$  和  $k_{tr}/k_p$  的变化是一增一减相消时,  $\overline{\rho}_n$  或  $\eta$ 、 $\overline{M}_n$  就取定值; 当两者同时增大, 就出现  $\overline{M}_n$  明显降低.  $[\rho^*]$  和  $k_{tr}/k_p$  的实测值列于表 1 和 2 内, 其中添加 C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br 体系的  $k_{tr}/k_p$  值是其余两个的 2—3 倍,  $[\rho^*]$  约为其余的 1.5 倍. 这与图 2 上 C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br 体系调变分子量的作用最强相一致, 这里 C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br/Mo 决定了  $k_{tr}/k_p$  值, 成为控制聚合物分子量的主因. 表列数据, 显示出温度对分子量也有一定的调节作用.

Tab.1 Comparison among the ratios of  $k_{tr}/k_p$  in allyl-halogen system\*

| $\begin{matrix} T(\text{K}) \\ k_{tr}/k_p \times 10^5 \\ \text{C}_3\text{H}_5\text{X} \end{matrix}$ |        |        |        |        |        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                                                                                                     | 323.15 | 333.15 | 338.15 | 343.15 | 348.15 |
| C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Cl                                                                    | 5.6    | 6.0    | 6.4    | 6.7    | 7.2    |
| C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Br                                                                    | 14.6   | 18.4   | 12.0   | 15.0   | —      |
| C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> I                                                                     | 6.0    | 6.5    | —      | 7.5    | 8.6    |

\* C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>X/Mo=3.0 (mole ratio); Al/Mo=50; Mo/Bd=1.0×10<sup>-4</sup>

Tab.2 Comparison of the concentration of active center in different allyl-halogen systems\*

| $[\rho^*] \times 10^6$<br>$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | $T$ (k) |        |        |        |        |        |
|------------------------------------------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                                                            |         | 323.15 | 333.15 | 338.15 | 343.15 | 348.15 |
| $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$                             |         |        |        |        |        |        |
| $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$                            |         | 5.8    | 6.1    | 6.5    | 6.8    | 8.4    |
| $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$                            |         | 8.1    | 9.3    | 10.2   | 14.9   | —      |
| $\text{C}_3\text{H}_5\text{I}$                             |         | 4.6    | 5.9    | —      | 6.2    | 7.1    |

\* Polymerization condition is the same as in Tab.1

为了比较各体系中发生的链转移总次数与分子量调变的关系,应用公式(4)<sup>[1-2]</sup>

$$\bar{\gamma} = x \cdot [\text{Bd}]_0 / [\rho^*] \cdot k_{tr} / k_p \tag{4}$$

式中 $\bar{\gamma}$ 表示平均每个活性中心所产生的链转移次数,可改写成

$$\bar{R} = \bar{\gamma} \cdot [\rho^*] = x \cdot [\text{Bd}]_0 \cdot k_{tr} / k_p \tag{5}$$

$\bar{R}$ 是体系中平均总链转移摩尔次数,其实测值列在表3中.显然, $\bar{R}$ 越大,分子量应越

Tab.3 Average number of chain transfer in  $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$  systems

| $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$  | 323.15 (K)     |                       | 333.15 (K)     |                       | 338.15 (K)     |                       | 343.15 (K)     |                       | 348.15 (K)     |                       |
|---------------------------------|----------------|-----------------------|----------------|-----------------------|----------------|-----------------------|----------------|-----------------------|----------------|-----------------------|
|                                 | $\bar{\gamma}$ | $\bar{R} \times 10^6$ | $\bar{\gamma}$ | $\bar{R} \times 10^6$ | $\bar{\gamma}$ | $\bar{R} \times 10^6$ | $\bar{\gamma}$ | $\bar{R} \times 10^6$ | $\bar{\gamma}$ | $\bar{R} \times 10^6$ |
| $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ | 30.0           | 173.4                 | 30.4           | 185.4                 | 31.0           | 198.3                 | 31.0           | 207.4                 | 27.0           | 223.4                 |
| $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ | 55.8           | 452.0                 | 61.3           | 570.1                 | 37.2           | 379.4                 | 31.2           | 464.9                 | —              | —                     |
| $\text{C}_3\text{H}_5\text{I}$  | 40.4           | 185.8                 | 34.2           | 201.8                 | —              | —                     | 37.5           | 232.5                 | 37.5           | 266.3                 |

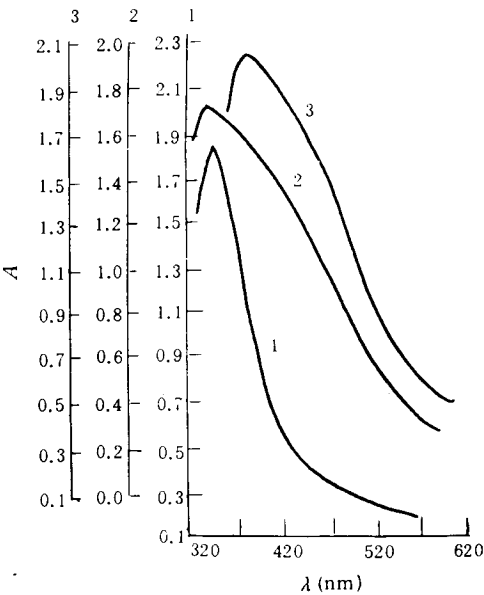
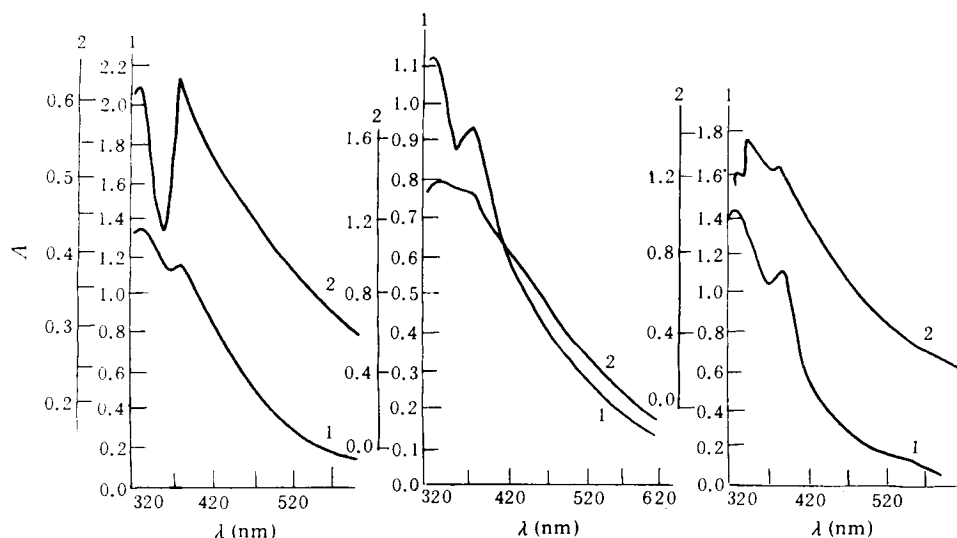


Fig.3 UV Spectra of Bd-Al-Mo system  
1. Mo-EA system; 2. Al/Mo=10; Mo/Bd=2×10<sup>-4</sup>;  
3. Al/Mo=40; Mo/Bd=2×10<sup>-4</sup>

低.表中 $\bar{R}_{(\text{Br})} > \bar{R}_{(\text{I})} > \bar{R}_{(\text{Cl})}$ ,与图2上分子量的变化规律相一致.再以333.15K为例考察图2上曲线3,在 $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}/\text{Mo}=3$ 时,存在 $\bar{M}_{n(\text{Cl})}:\bar{M}_{n(\text{Br})}:\bar{M}_{n(\text{I})}=2.6:1.0:2.5$ ,而 $\bar{R}_{(\text{Cl})}:\bar{R}_{(\text{Br})}:\bar{R}_{(\text{I})}=1.0:3.1:1.1$ ,则有 $\bar{M}_{n(\text{Cl})} \cdot \bar{R}_{(\text{Cl})}:\bar{M}_{n(\text{Br})} \cdot \bar{R}_{(\text{Br})}:\bar{M}_{n(\text{I})} \cdot \bar{R}_{(\text{I})}=2.6:3.1:2.8$ ,即 $\bar{M}_{n(\text{Cl})} \cdot \bar{R}_{(\text{Cl})} \simeq \bar{M}_{n(\text{Br})} \cdot \bar{R}_{(\text{Br})} \simeq \bar{M}_{n(\text{I})} \cdot \bar{R}_{(\text{I})}$ ,与实验规律基本相符.

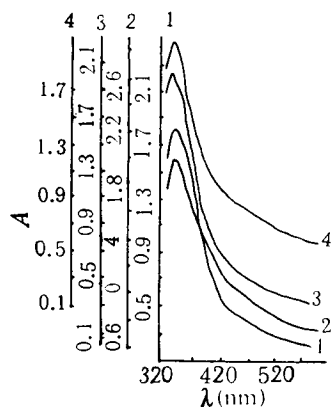
3.  $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$ 体系的UV光谱

为了进一步讨论 $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$ 分子在催化体系中的存在状态,图3和图4上分别给出了Bd-Al-Mo和Bd-Al-Mo- $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$ 体系的UV光谱.图3上曲线1是 $\text{MoO}_2\text{Br}_2$ 的乙酸乙酯(EA)溶液在 $\lambda=340\text{nm}$ 出现一特征荷移吸收带,与 $\text{MoCl}_4, \text{MoCl}_3$ 和 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ 体系十分相似<sup>[6,7]</sup>.在Bd-Al-Mo

Fig.4 UV spectra of  $\text{Bd}-\text{Al}-\text{Mo}-\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$  system

体系中,  $\text{Al}/\text{Mo}=10$ , 此带未移动, 但溶液已显浅黄色, 与曲线 1 相比, 吸收带右侧  $\lambda=380\text{nm}$  处微微隆起; 当  $\text{Al}/\text{Mo}=40$  时, 溶液显橙黄色, 吸收带为  $\lambda=380\text{nm}$ , 体系有催化活性. 根据  $\text{Mo}(\text{III})$  能与丁二烯生成  $1,2-\pi$  配合物的活性中心讨论<sup>[6,8]</sup>,  $\lambda=380\text{nm}$  可归属于  $\text{Bd} \rightarrow \text{Mo}(\text{III})$   $\pi$  配合物的荷移吸收带. 在图 4 的  $\text{Bd}-\text{Al}-\text{Mo}-\text{C}_3\text{H}_5\text{X}=0$  体系的 UV 光谱上,  $\text{Al}/\text{Mo}=10$  时,  $\lambda=380\text{nm}$  处荷移带清晰可见; 当  $\text{Al}/\text{Mo}=40$  时, 此带增强. 这一变化显示了  $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$  分子与丁二烯分子的结构上存在某种相似性. 表 4 内列出了两者的  $^{13}\text{C}$  化学位移值, 可看出丁二烯分子中 1 和 2 位碳原子上的电荷分布, 即  $\sigma$  电子和  $\pi$  电子云分布, 与  $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$  分子中双键碳原子十分相似, 故初步推测  $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$  分子中  $\pi$  键和丁二烯分子相似, 也能和  $\text{Mo}(\text{III})$  形成  $\pi$  配合物, 使  $\lambda=380\text{nm}$

吸收带增强. 在聚合体系的  $^{13}\text{C}$  谱上  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$  分子的烯碳峰均清晰可见.

Fig.5 UV spectra of  $\text{MoO}_2\text{Br}_2-\text{EA}-\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$  system

1.  $\text{Mo}-\text{EA}$  system;
  2.  $\text{Mo}-\text{EA}-\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$  system;
  3.  $\text{Mo}-\text{EA}-\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$  system;
  4.  $\text{Mo}-\text{EA}-\text{C}_3\text{H}_5\text{I}$  system;
- $\text{Cl}/\text{Mo}=0.2; \text{Br}/\text{Mo}=0.2;$   
 $\text{I}/\text{Mo}=0.2$

Tab.4  $^{13}\text{C}$  Chemical shift of  $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$  and  $\text{C}_4\text{H}_6$ 

| $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}, \text{C}_4\text{H}_6$                                              |   |                         | $^{13}\text{C}$ chemical shift (ppm) |              |              |              |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---|-------------------------|--------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| 1                                                                                                 | 2 | 3                       | $\text{C}_1$                         | $\text{C}_2$ | $\text{C}_3$ | $\text{C}_4$ |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-$                                                                          |   | $\text{CH}_2-\text{Cl}$ | 117.82                               | 134.58       | 44.75        |              |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-$                                                                          |   | $\text{CH}_2-\text{Br}$ | 118.42                               | 134.80       | 31.97        |              |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-$                                                                          |   | $\text{CH}_2-\text{I}$  | 117.26                               | 135.93       | 4.97         |              |
| $\overset{1}{\text{CH}_2}=\overset{2}{\text{CH}}-\overset{3}{\text{CH}}=\overset{4}{\text{CH}_2}$ |   |                         | 117.20                               | 138.40       | 138.40       | 117.20       |

以上讨论说明了  $\text{Bd}$  分子与  $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$  分子有可能双方竞争  $\text{Mo(III)}$  上的配位点, 阻碍了  $\text{Bd}$  分子的进一步插入, 从而导致了活性链提前转移, 聚合物分子量降低. 图 5 上显示了加与未加  $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$  的  $\text{MoO}_2\text{Br}_2-\text{EA}$  体系在  $\lambda=340\text{nm}$  处都出现了荷移带, 意味着  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$  分子的  $\pi$  键和丁二烯分子相似均未能与高价态钼  $\text{Mo(VI)}$  形成  $\pi$  配合物.

## 参 考 文 献

- [1] 倪少儒、唐学明, 高分子通讯, **1982**, 5, 362
- [2] 徐 玲、杨曼华、唐学明, 高分子材料科学与工程, **1988**, 2 (4), 66
- [3] 陈滇宝、仲崇祺、方旺喜、刘晓东、唐学明, 合成橡胶工业, **1993**, 1, 24
- [4] 杨玉伟、秦 伟、樊明礼、唐学明, 高分子学报, **1989**, 5(5), 531
- [5] 陈滇宝、方旺喜、仲崇祺、唐学明, 弹性体, **1992**, 1, 1
- [6] 陈滇宝、孔宪思、刘 莉、唐学明, 高等学校化学学报, **1991**, 12 (2), 276
- [7] Chen, D., Zhon, C., Zhao, W., Li, D., Tang, X., PPS-Regional Meeting of Asia/Australia, Shanghai, China, **1991**, 1/2, 33
- [8] 奥利韦, G. H., 奥利韦, S., 著, 配位与催化, 北京, 科学出版社, **1975**, 285

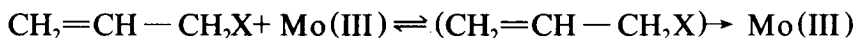
## FUNCTIONS OF ALLYL-HALOGEN IN POLYMERIZATION OF BUTADIENE WITH $\text{MoO}_2\text{Br}_2$ CATALYST SYSTEM

CHEN Dianbao, FANG Wangxi, WANG Lixia, TANG Zhihong,  
HU Mei, TANG Xueming

*(Department of Polymer Material Engineering, Qingdao Institute  
of Chemical Technology, Qingdao, 266042)*

### ABSTRACT

The effect of  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$  and  $\text{I}$ ) on polymerization activity and molecular weight of polymer has been studied in molybdenum catalyst system for 1,2-polymerization of butadiene. The functions of  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$  among three kind of allyl-halogen are the best for the catalytic activity and the regulation of molecular weight of 1,2-polybutadiene from  $\overline{M}_n=3.5 \times 10^5$  to  $17.5 \times 10^5$ . From the data obtained by  $^{13}\text{C}$ -nmr and UV spectra of  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$  and butadiene molecules as well as parameters of polymerization activity and kinetics it was proposed that a frequency mechanism which was under the control of the molecular weight of polymer existed in the reactions between complexing reaction and discomplexing reaction, i.e.



**Key words**  $\text{MoO}_2\text{Br}_2$ , Ziegler-Natta catalyst, Polymerization of butadiene, Allyl-Halogen