

钼体系与铁体系催化丁二烯聚合 反应聚合度与链转移的研究*

夏少武 王建新 贺传鹏 牛节光 毕研枢

(青岛化工学院应用化学系, 青岛, 邮政编码: 266042)

摘 要

本文分别研究了 $\text{MoCl}_2(\text{n-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2-(\text{i-Bu})_2\text{AlOph}$ 体系, $\text{Fe}(\text{naph})_2-\text{Al}(\text{i-Bu})_3-\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 体系催化丁二烯聚合反应中聚合度与引发类型, 聚合度与链转移的关系。建议用聚合度-时间曲线来决定是快引发还是慢引发, 判断链转移反应的存在。对于慢引发非稳态聚合反应, 提出选择准稳态来决定主要的链转移反应。并分别用图解积分法与等速比法处理数据, 两种方法得到一致结果。

对等速比法的正确性从理论上进行了分析, 采用链转移强度因子 T_i 表示向 i 组分转移的程度, 并以比值 $\phi_i = T_i/T$ 表征第 i 种链转移剂的转移能力。

关键词 聚合动力学、链转移、链引发、聚合度、丁二烯聚合

聚合度是有着明显动力学特征的量。本文分别研究了以钼体系 $[\text{MoCl}_2(\text{n-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2-(\text{i-Bu})_2\text{AlOph}]$, 铁体系 $[\text{Fe}(\text{naph})_2-\text{Al}(\text{i-Bu})_3-\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}]$ 为催化剂, 加氢汽油为溶剂, 丁二烯聚合反应的数均聚合度与时间的关系, 由 $\bar{P}_n-t$ 曲线的特征来决定引发类型, 判断链转移的存在与否; 对于慢引发非稳态体系, 提出选择准稳态来决定主要的链转移剂, 并分别用等速比法, 图解积分法处理数据, 两种方法得到一致结果。

实 验 部 分

原料 催化剂和聚合反应同文献[1,2]。

聚合物的分析: 聚合物的特性粘度 $[\eta]$ 用乌氏粘度计于 $30.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 的甲苯溶液中测定, 按下式计算^[3]

$$[\eta]_{\text{甲苯}}^{30^\circ\text{C}} = \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)/C}$$

粘均分子量用下式计算^[4]:

$$[\eta] = 9.10 \times 10^{-5} M_v^{0.8}$$

数均分子量 $\bar{M}_n$ 用简单的 GPC 装置测定。

结 果 与 讨 论

1 数均聚合度-时间曲线

* 1990年11月19日收到; 国家自然科学基金资助课题

分别以钼系、铁系催化剂,在单体初始浓度,聚合温度一定的条件下,以数均聚合度 $\bar{P}_n$ 对时间 t 作图(图 1、图 2),图 1 为钼体系催化,由图中的曲线看出,聚合初期接近直线,以后变得平缓^[1],图 2 为铁体系催化,图中可视为直线的部分较短,曲线弯曲,出现极值^[2]。两种曲线的差异,反映出两体系引发类型的不同。

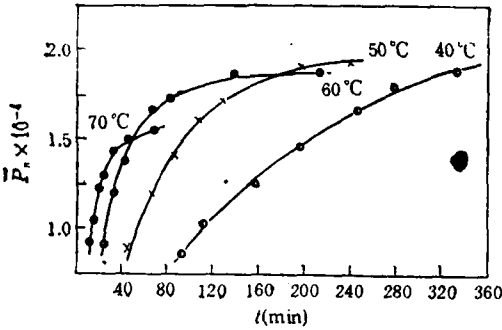


图 1 $\bar{P}_n-t$ 的关系(钼体系)

聚合条件: $[M]_0 = 2.59 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $\text{Mo}/M = 2.0 \times 10^{-4}$, $\text{Al}/M_0 = 25$

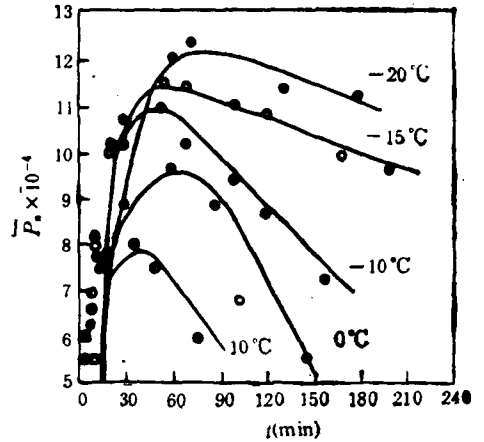


图 2 $\bar{P}_n-t$ 的关系(铁体系)

聚合条件: $[M]_0 = 1.85 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $\text{Fe}/M = 4.0 \times 10^{-4}$, $\text{Cl}/\text{Fe} = 1.5$; $\text{Al}/\text{Fe} = 10$

对于只以链转移为终止的聚合体系,聚合度表示式为:

$$\bar{P}_n = \frac{\int_0^t R_p dt}{\int_0^t R_i dt + \sum_j \int_0^t R_{tj} dt} \quad (1)$$

式中 R_p, R_i, R_{tj} 分别是链增长,链引发及链转移速率,如果令

$$[M_p] = \int_0^t R_p dt \quad (2)$$

$$[P^*] = \int_0^t R_i dt \quad (3)$$

式中 $[M_p]$ 表示在聚合时间 t 内聚合物的浓度(用单体摩尔数计算), $[P^*]$ 表示活性中心浓度。

对于钼催化聚合体系已得到在 50°C 恒速聚合能保持 2h^[1]。对于铁体系聚合物浓度 $[M_p]$ 与时间 t 的关系如图 3 所示,由图中看出转化率在 50% 之前时, $[M_p]$ 与 t 近似呈直线关系,即与恒速聚合阶段相对应,故由直线的斜率可求得 R_p ,进而求得 k_p ,现将不同温度的值列于表 1 中。

表 1 铁体系不同温度下链增长速率常数

温度(°C)	-20	-15	-10	0	10
$R_p \times 10^3 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1})$	4.29	5.77	7.92	10.00	17.3
$k_p \times 10^3 (\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1})$	2.8	3.8	5.1	6.2	10.8

对于恒速率聚合, $[M_p] = R_p t$, 根据式(2),(3),则式(1)变为:

$$\bar{P}_n = \frac{R_p t}{[P^*] + \sum \int_0^t R_{tr} dt} \quad (4)$$

由(4)式看出,对快引发 $[P^*]$ 近似为常数;在恒速聚合条件下,无链转移反应存在时,聚合度-时间曲线应呈直线关系;而在有链转移反应时,由于通常 $k_p > k_{tr}$, 所以曲线应呈上升趋势。属于快引发的铁体系催化丁二烯聚合反应,给出了这一实验结果(见图1)^[1]。

在恒速聚合条件下,如果 $[P^*]$ 不是常数,随反应的进行而不断增加,由(4)式看出, $\bar{P}_n$ - t 关系为一曲线。对于有链转移存在的反应,显然当 $[P^*]$ 增大时, R_{tr} 也必然增大, $[P^*]$ 与 R_{tr} 都是使 $\bar{P}_n$ 降低的因素;由于 R_p 随着反应时间 t 的增加而增大,它是使 $\bar{P}_n$ 上升的因素。当使 $\bar{P}_n$ 下降的因素超过上升的因素时,曲线开始下弯,出现极大值,极值处表明两因素的作用相互抵消。因此说,聚合度-时间曲线出现极

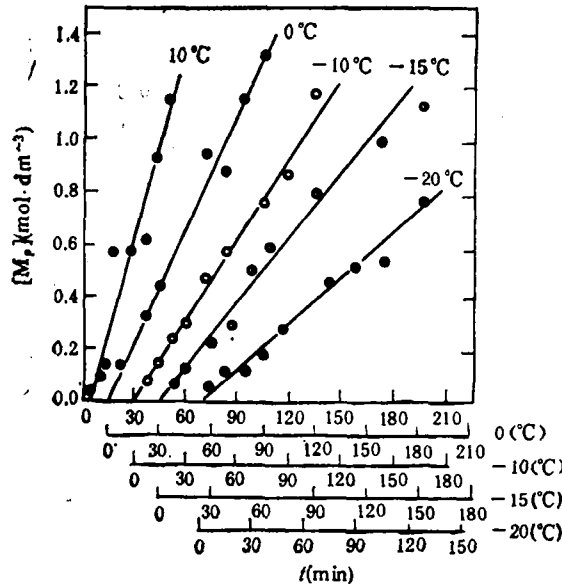


图3 铁体系 $[M_p]$ 与 t 的关系聚合条件同图2

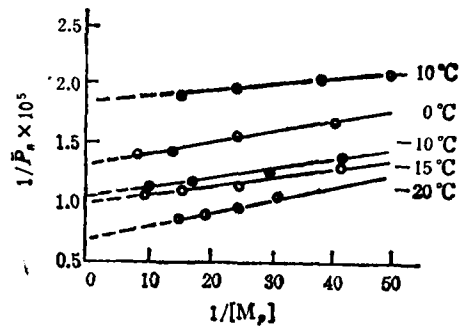


图4 $1/\bar{P}_n$ 与 $1/[M_p]$ 的关系

聚合条件: $Fe/M = 4.0 \times 10^{-4}$, $Al/Fe = 10$, $Cl/Fe = 1.5$, $0^\circ C$

值,正反映出活化中心浓度随时间增加而增加的现象。根据键谷勤等^[2]的定义,可以看出此种反应为慢引发非稳态聚合。属于慢引发的铁体系催化丁二烯聚合反应,给出了这一实验结果(图2)^[2]。

对于慢引发体系在聚合反应初期,因为活性中心生成很慢,一旦生成又易消耗掉,可近认为在一段时间内活性中心浓度 $[P^*]$ 不变,视为准稳态,准稳态的活性中心浓度用 $[P^*]_s$ 标记:

$$[P^*]_s = \int_0^{t_s} R_i dt \quad (5)$$

式中 t_s 表示准稳态聚合的最终时间。

在准稳态阶段的链增长速率 R_p 可视为常数,由于 $[P^*]_s$ 很小,故链转移速率 R_{tr} 更小,它与 $[P^*]$ 相比可忽略不计,所以(4)式可简化为

$$\bar{P}_n = \frac{R_p}{[P^*]_s} t \quad (6)$$

由(6)式看出 $\bar{P}_n$ 与时间成正比, 这与图 2 中的直线部分相对应, 由于直线部分非常短, 可以推断出, 准稳态聚合时间很短暂。

2 链转移

前面讨论指出, 对于钼体系 $\bar{P}_n-t$ 关系成曲线上升, 对于铁体系有极值出现, 都表明链转移反应的存在。对于此二体系, 分别选择稳态或准稳态来决定主要链转移反应是方便的, 进而可以推知非稳态链转移反应。本文选择两种方法处理数据, 一是图解积分法^[7]; 一是等速比法。

(1) 图解积分法

以铁体系为例进行讨论。根据文献[2], 为确保在准稳态阶段, 选择转化率在 10% 之前。

① 向单体的链转移反应

若链转移速率 R_{iy} 表示为

$$R_{iy} = k_{iy}[P^*][y]^{\beta} \quad (7)$$

式中 y 为链转移剂。链增长速率方程表示为:

$$R_p = k_p[P^*][M] \quad (8)$$

假设向单体的链转移反应是主要的, 即 $[y] = [M]$, 令 $\beta = 1$, 将(8)式代入(7)式得

$$R_{iM} = \frac{k_{iM}}{k_p} R_p \quad (9)$$

将式(9)代入式(1), 在恒速聚合阶段, 对于准稳态, 经变换得

$$1/\bar{P}_n = [P^*]_i/[M_p] + k_{iM}/k_p \quad (10)$$

以 $1/\bar{P}_n$ 对 $1/[M_p]$ 作图, 若得直线则表明向单体的转移是主要的, 若得曲线则表明向单体转移是次要的。由图 4 看出, 得到的是一条直线, 因此向单体的链转移是主要的。由斜率求得 $[P^*]_i$, 由截距求得 k_{iM}/k_p 。代入已求得的 k_p (见表 1), 即可求得 k_{iM} , 现将求得不同温度的结果列于表 2。由表 2 看出 k_{iM} 的数值很小, 数量在 10^{-2} 左右, 它的数值随温度升高而增加。

表 2 铁体系催化丁二烯聚合反应向单体的链转移速率常数

温度(°C)	-20	-15	-10	0	10
$[P^*]_i \times 10^7 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	3.7	4.5	3.5	2.2	2.9
$k_{iM}/k_p \times 10^7$	6.6	6.9	8.0	9.8	1.4
$k_{iM} \times 10^2 (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	1.9	2.6	4.1	6.1	12.3

② 向催化剂的链转移

如果催化剂的某一成份是主要的链转移剂 y , 将(2)式代入(1)式, 令 $\beta = 1$, 经变换得;

$$\frac{[M_p]}{\bar{P}_n} = \int_0^t R_i dt + \frac{k_{iy}}{k_p} \int_0^t \frac{R_p}{[M]} [y] dt \quad (11)$$

对于恒速聚合有:

$$\frac{[M_p]}{\bar{P}_n} = \int_0^t R_i dt + \frac{k_{tr} R_p}{k_p} \int_0^t \frac{[y]}{[M]} dt \quad (12)$$

在准稳态, 链转移速率很小, 可近似认为 $[y]$ 是常数, 故可写成

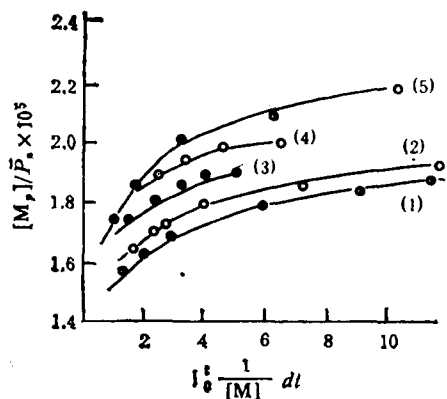


图5 主催化剂的 $[M_p]/\bar{P}_n$ 与 $\int_0^t \frac{1}{[M]} dt$ 的关系

聚合条件:

$Al/M = 4.0 \times 10^{-3}$, $Cl/M = 6.0 \times 10^{-4}$ $[M]_0 = 1.85$ $mol \cdot dm^{-3}$, $0^\circ C$ $[Fe]_0 (mol \cdot dm^{-3})$:

(1) 4.0×10^{-4} , (2) 5.0×10^{-4} (3) 6.0×10^{-4} ,
(4) 7.0×10^{-4} (5) 8.0×10^{-4}

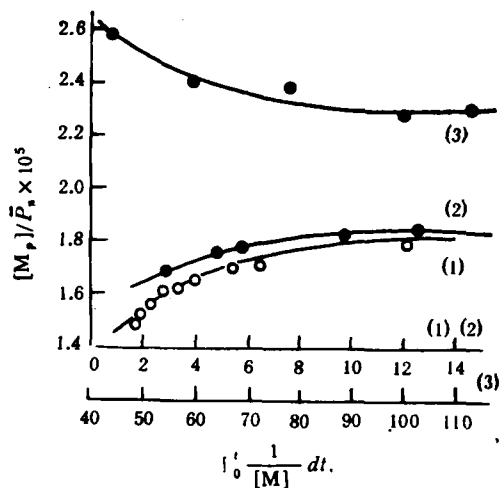


图6 助催化剂 $[M_p]/\bar{P}_n$ 与 $\int_0^t \frac{1}{[M]} dt$ 的关系

$Fe/M = 4.0 \times 10^{-4}$, $Cl/Fe = 1.5$ $[M]_0 = 1.85$ $mol \cdot dm^{-3}$, $0^\circ C$

(1) $Al/Fe = 10$, (2) $Al/Fe = 15$, (3) $Al/Fe = 20$

$$\frac{[M_p]}{\bar{P}_n} = \int_0^t R_i dt + \frac{k_{tr} R_p [y]}{k_p} \int_0^t \frac{1}{[M]} dt \quad (13)$$

测得不同时间的 $[M]$, 由图解积分, 求得

$\int_0^t \frac{1}{[M]} dt$ 的值, 以 $[M_p]/\bar{P}_n$ 对 $\int_0^t \frac{1}{[M]} dt$

作图, 向主催化剂 $Fe(naph)_2$ 的链转移得图5, 向助催化剂 $Al(i-Bu)_3$ 的链转移得图6, 向催化剂第三组分 $CH_2=CHCH_2Cl$ 的链转移得图7。图5、图6曲线, 表明向 $Fe(naph)_2$, $Al(i-Bu)_3$ 的链转移是次要的。图7是直线表明向 $CH_2=CHCH_2Cl$ 的链转移是主要的。由直线斜率求得 $0^\circ C$ 的 $k_{rel}/k_p = 3.9 \times 10^{-3}$, 代入已求得的 $k_p = 6.2 \times 10^3 dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$, 求得 $k_{rel} = 24.2 dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$ 。实验证明向溶剂加氢汽油的链转移可忽略不计。

由以上实验结果看出, 本体系主要存在向氯丙烯、单体的链转移反应。比较它们的转

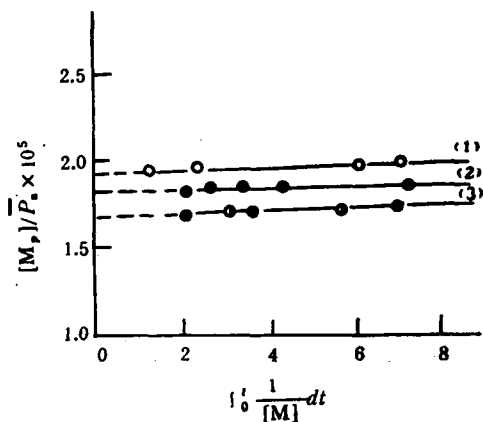


图7 催化剂第三组分 $[M_p]/\bar{P}_n$ 与 $\int_0^t \frac{1}{[M]} dt$ 的关系

$Fe/M = 4.0 \times 10^{-4}$ $Al/Fe = 10$ $[M]_0 = 1.85 mol \cdot dm^{-3}$, $0^\circ C$

(1) $Cl/Fe = 2.0$, (2) $Cl/Fe = 1.5$, (3) $Cl/Fe = 1.0$

移速率常数, k_{rel} 比 k_{LM} 大三个数量级。实际上应比较的是链转移速率, 考虑单体浓度比氯丙烯大三个数量级 ($[M]_0 = 1.85 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[Cl]_0 = 1.11 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), 故这两组分都是主要的链转移剂。

(2) 等速比法

已知准稳态 $[P^*]$, 很小近似为常数, 在反应初期单体 $[M]_0$, 链转移剂 $[y]_0$ 的变化也很小。因此可近似认为在反应初期它们为常数。由于 $k_p \gg k_{ty}$, 能够推知 $R_{ty,0}$ 很小, 但从相对比较链转移反应的大小来说并不失去意义。可以假定 $R_{ty,0}$ 与 $R_{p,0}$ 之比, 同某时刻 t 的链转移速率 $R_{ty,t}$ 与链增长速率 $R_{p,t}$ 之比近似相等:

$$R_{ty,0}/R_{p,0} \doteq R_{ty,t}/R_{p,t} \quad (14)$$

称这种方法为等速比法

将(7),(8)两式代入(14)式, 令 $\beta = 1$ 得:

$$[y]_0/[M]_0 \doteq [y]/[M] \quad (15)$$

对 y 求和有

$$\sum_y [y]_0/[M]_0 \doteq \sum_y [y]/[M]$$

由

$$1 - [M]/[M]_0 \doteq 1 - \sum_y [y] / \sum_y [y]_0$$

可得:

$$\sum_y [y]_0/[M]_0 \doteq \sum_y \Delta[y]/\Delta[M] \quad (16)$$

上式中 $\Delta M, \Delta y$ 分别表示在某一时刻 t 反应掉的单体浓度与链转移剂的浓度, 因此有:

$$\Delta[M] = [M]_0 - \int_0^t R_p dt \quad (17)$$

$$\Delta[y] = \int_0^t R_{ty} dt \quad (18)$$

$$\sum_y \Delta[y] = \sum_y \int_0^t R_{ty} dt$$

$$\sum_y [y]_0/[M]_0 = \sum_y \int_0^t R_{ty} dt / \int_0^t R_p dt \quad (19)$$

令

$$T = \sum_y \int_0^t R_{ty} dt / \int_0^t R_p dt \quad (20)$$

因为初始浓度为常数, 所以 T 为常数。由(20)式看出 T 是衡量链转移强度的因子。

在准稳态将(20)式代入(1)式可以导出:

$$1/\bar{P}_n = [P^*]_0 / \int_0^t R_p dt + T \quad (21)$$

在固定主、助催化剂量配比的条件下, 以不同的起始浓度 $[M]_0$, 得到的 $1/\bar{P}_n$ 对 $1/\int_0^t R_p dt$ 作图, 必然也得直线, 由直线的截距求得 T 。

式(20)中的 y 可以是催化剂各组分 Fe, Al, Cl 以及单体 M , 溶剂 S , 将求和号展开,

有

$$T = C_M + C_{Fe} \frac{\int_0^t [Fe] dt}{\int_0^t [M] dt} + C_{Al} \frac{\int_0^t [Al] dt}{\int_0^t [M] dt} + C_{Cl} \frac{\int_0^t [Cl] dt}{\int_0^t [M] dt} + C_S \frac{\int_0^t [S] dt}{\int_0^t [M] dt} \quad (22)$$

式中 $C_y = k_{ty}/k_p$, 称为向链转移剂 y 的链转移常数。由于在准稳态, 可近似地认为各组分的浓度不变, 即 $[y] = [y]_0$, 则得^[6]:

$$T = C_M + C_{Fe} \frac{[Fe]_0}{[M]_0} + C_{Al} \frac{[Al]_0}{[M]_0} + C_{Cl} \frac{[Cl]_0}{[M]_0} + C_S \frac{[S]_0}{[M]_0} \\ = T_M + T_{Fe} + T_{Al} + T_{Cl} + T_S \quad (23)$$

可以看出上式各项均为常数, 若以 T 对 $1/[M]_0$ 作图, 由截距可得到 C_M 。

① 向单体的链转移

根据方程(21), 在固定其它配比的条件下, 在不同温度由丁二烯不同起始浓度 $[M]_0$ 的 $1/\bar{P}_n$ 对 $1/[M]_0$ 作图, 得到的都是直线。取 0°C 截距 T 对 $1/[M]_0$ 作图(图 8)得一

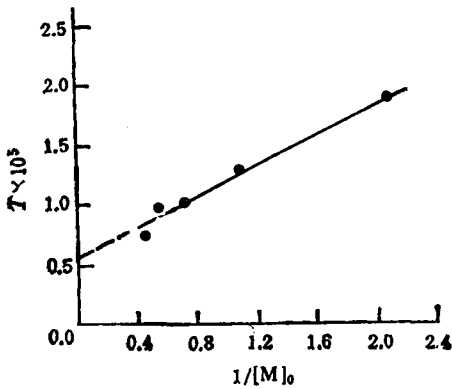


图 8 T 与 $1/[M]_0$ 的关系聚合条件: 同图 4

直线。这说明向单体的链转移速率与单体的浓度关系符合一级关系, $\beta = 1$ 。由图 8 的直线截距求得 $C_M = 7.1 \times 10^{-6}$ 。已知 0°C 的 $k_p = 6.2 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 故 $K_{tM} = 4.4 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

② 向催化剂的链转移

以主催化剂 $\text{Fe}(\text{naph})_2$ 的不同起始浓度的 $1/\bar{P}_n$ 对 $1/\int_0^t R_p dt$ 作图, 再将图中

所得直线的截距 T 对 $[Fe]_0$ 作图(图 9),

得到平行于横轴的直线, 这表明 $C_{Fe} \rightarrow 0$, 即向主催化剂转移的速率很小, 可以忽略。

用类似的方法, 求得向 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 的链转移(图 10)得到的是一条直线, 由直

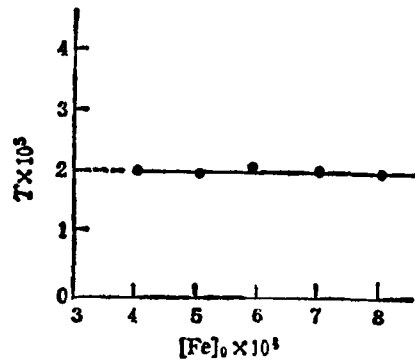


图 9 T 与 $[Fe]_0$ 的关系

$Al/M = 4.0 \times 10^{-3}$, $Cl/M = 6.0 \times 10^{-4}$,
 $[M]_0 = 1.85 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 0°C

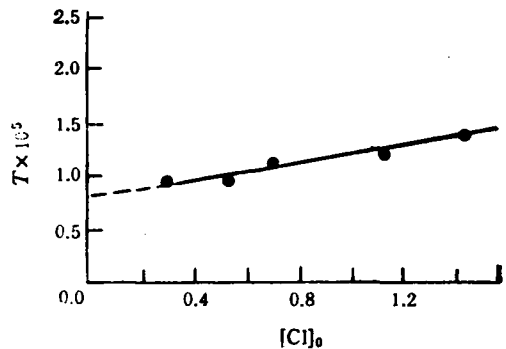


图 10 T 与 $[Cl]_0$ 的关系聚合条件: 同图 5

线的斜率求向 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 的链转移常数 $C_{\text{Cl}} = 7.7 \times 10^{-3}$; 代入 $k_p = 6.2 \times 10^5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 求得 0°C 的 $k_{\text{tCl}} = 47.7 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

以同样的方法求得向 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 的链转移常数 $C_{\text{Al}} \rightarrow 0$, 向溶剂的链转移常数 $C_s \rightarrow 0$. 同图解积分法比较两者是一致的. 因此, (23) 式变为:

$$T = T_M + T_{\text{Cl}} \quad (24)$$

如果令

$$\phi_i = T_i / T \quad (25)$$

则(24)式变为:

$$\phi_M + \phi_{\text{Cl}} = 1 \quad (26)$$

式中 ϕ_i 表示向 i 组分的链转移次数占总次数之比. 将求得的 C_M, C_{Cl} 以及 $[\text{M}]_0, [\text{Cl}]_0$ 的初始浓度代入(23)式, 分别求得 $T_M = 7.1 \times 10^{-6}$, $T_{\text{Cl}} = 4.6 \times 10^{-6}$, 而 $\phi_M = 0.61$, $\phi_{\text{Cl}} = 0.39$. 所以铁体系催化丁二烯聚合反应的链转移向单体丁二烯转移是第一位的, 向催化剂第三组分 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 的链转移是第二位的.

(3) 链转移反应与聚合温度的关系

这里仅讨论向单体链转移反应与温度的关系. 由表 2 取不同温度的 k_{tM} , 按 Arrhenius 关系, 求得向单体的链转移反应的表观活化能 $E_{\text{tM}} = 29.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 $A_{\text{tM}} = 6.3 \times 10^4$, 同已求得的链增长表观活化能 $E_p = 18.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 $A_p = 4.1 \times 10^7$ 相比, 可以看出 $E_{\text{tM}} > E_p$, $A_{\text{tM}} < A_p$. 虽然链增长与链转移反应都是活性中心与单体之间的作用, 但在反应机理上是有差别的. 若近似认为 $A_{\text{tM}} \approx A_p$ 可得:

$$\begin{aligned} k_{\text{tM}}/k_p &= A_{\text{tM}}/A_p \cdot e^{-(E_{\text{tM}}-E_p)/RT} \\ &\approx e^{-(E_{\text{tM}}-E_p)/RT} \end{aligned} \quad (27)$$

代入表 3 中的数据, 求得 $E_{\text{tM}} = 44.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 比实验值大 $14.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这表明忽略机理上的差别, 假设 $A_{\text{tM}}/A_p \approx 1$ 是不合理的^[6].

参 考 文 献

- [1] 夏少武、王昌民、徐 玲、唐学明, 高等学校化学报, 1985, 10, 945
- [2] 郭小光、夏少武、张益梅、王保银、唐学明, 合成橡胶工业, 1988, 11(4), 290
- [3] 程熔时, 高分子通讯, 1960, 3, 159
- [4] 竹内安正, 日本化学协会志(日), 1978, 52, 481
- [5] Kogiya T. Izu M. Machi S. and Fukui K., Bull. Chem. Soc., Japan, 1969, 40, 1049
- [6] 倪少儒、高绪国、唐学明, 高分子通讯, 1983, 5, 328

STUDY OF POLYMERIZATION DEGREE AND CHAIN TRANSFER FOR BUTADIENE POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF MOLYBDENUM AND IRON CATALYST SYSTEMS

XIA Shaowu, WANG Jianxin, HE Chuanteng, NIU Jieguang, BI Yanshu

(Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao, Post code: 266042)

ABSTRACT

The relation between the degree of polymerization and the type of initiation as well as the relation between the polymerization degree and the chain transfer for butadiene polymerization under molybdenum and iron catalyst systems were studied. Time graph was suggested to be used to determine the type of initiation if there exists chain transfer reaction. For slowly-initiated non-steady state polymerization, it was proposed that the main chain transfer be decided in the quasisteady state period. Identical results were obtained by using graphical integration and the ratios of equal rates methods to deal with the data. Theoretical analysis was presented to provide the feasibility of the ratios of equal rates method.

Key words Butadiene polymerization, Molybdenum and iron catalyst systems