

УДК 66.095.26:678.762

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА  
ПОД ВЛИЯНИЕМ БУТИЛКАЛЬЦИЙОДИДА

Е. И. Тинякова, Э. З. Эйвазов, Н. А. Смирнягина

Хорошо известно, что щелочные металлы и их металлоорганические соединения вызывают процесс полимеризации диенов. Микроструктура образующихся полимеров сильно зависит от природы противоиона (щелочного металла) и растворителя; при переходе от Li к Na, K, Rb и Cs возрастает доля 1,2- или 3,4-звеньев. В том же направлении действуют электронодонорные соединения, особенно при полимеризации, инициированной литийорганическими соединениями. Подробный обзор работ в этой области дан в [1].

Сведения о полимеризации щелочноzemельными металлами весьма скучны. Лишь в последние годы появилось несколько работ, в которых показана возможность полимеризации диенов под влиянием металлических бария, стронция, кальция [2—5] и кальцийорганических соединений [4] и изучена микроструктура образующихся полимеров. В полимерах изопрена содержится 20—35% 3,4-звеньев при полном отсутствии 1,2-звеньев. В этой группе большой интерес представляют кальцийорганические соединения. Брайс и Скинер [6], описавшие синтез кальцийорганических соединений и изучившие их, указывают, что по ряду свойств они ближе к литийорганическим соединениям, чем к соединениям Гриньяра. Электроотрицательность кальция, как и лития, по данным [7] равна 1.

Способность кальцийорганических соединений возбуждать полимеризацию была показана нами ранее [4].

Это сообщение посвящено изучению основных закономерностей этого процесса.

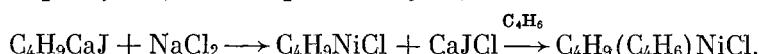
В работе использовалась смесь  $C_4H_9CaJ$  и  $(C_4H_9)_2Ca$ , полученная при реакции йодистого бутила с металлическим кальцием в среде диэтилового эфира по методике, описанной в [6].

Соотношение  $RCaJ : R_2Ca$  в получаемом продукте колебалось в пределах (2—3) : 1. Используемую смесь  $RCaJ + R_2Ca$  будем в дальнейшем называть «кальциййодбутилом». Полимеризацию проводили в ампулах или дилатометрах, заполнившихся в условиях, исключающих попадание влаги и кислорода в систему. Диэтиловый эфир по возможности полностью удалялся (см. ниже). В табл. 1 суммированы экспериментальные данные, характеризующие микроструктуру полибутадиена в зависимости от условий полимеризации. При проведении процесса в «массе» или в растворе в бензole или в гептане образуется полимер, содержащий около 90% 1,4-звеньев и около 10% 1,2-звеньев. Содержание 1,4-цис-звеньев в различных образцах колебалось от 13 до 39%. Введение электронодонорных соединений приводит к изменению микроструктуры полибутадиена, причем наиболее сильное влияние оказывает тетрагидрофуран (ТГФ). Полимер, полученный при полимеризации в ТГФ (ТГФ : бутадиен = 1 : 1 по объему), не содержал 1,4-цис-звеньев; доля 1,2-звеньев возросла до 63%.

Диэтиловый эфир оказывает значительно меньшее влияние на микроструктуру — даже при полимеризации бутадиена в растворе в диэтиловом эфире ( $(C_2H_5)_2O : C_4H_6 = 1 : 1$  по объему) в полученным полимере содержится 12% 1,4-цик-звеньев и 18% 1,2-звеньев. На основании этих данных можно сделать вывод, что наблюдаемые различия в соотношении цис-транс-звеньев в полимерах, получаемых в бензole (см. табл. 1), обусловлены, по-видимому, влиянием следов эфира, остающихся в кальцийиодобутиле. Это предположение подтверждается результатами опытов 6 и 7, в которых использовался толуольный раствор кальцийорганического соединения, практически не содержащий эфира (приготовление его см. ниже).

Таким образом, при полимеризации в углеводородном растворе или в блоке получаемый полимер близок по микроструктуре к полибутадиену, образующемуся под влиянием литийорганических соединений или лития, а при полимеризации в присутствии электронодонорных соединений — к полимерам, образующимся под влиянием других щелочных металлов или LiR в полярных средах [1].

Изучено также влияние галогенидов никеля и кобальта на полимеризацию бутадиена под влиянием кальцийиодобутила. В присутствии хлористого никеля процесс протекает с большой скоростью, а образующийся полимер содержит преимущественно 1,4-цик-звенья (до 78%); доля 1,2-звеньев в полимерной цепи уменьшается до 2%. Наблюданное изменение стереоспецифичности и активности обусловлено, очевидно, переходом активного центра на атом никеля \* с образованием соответствующего π-аллильного соединения никеля, являющегося, как было показано в [9], катализатором цис-1,4-полимеризации бутадиена:



Несколько повышенное содержание 1,4-транс-звеньев может быть обусловлено протеканием обменных реакций  $RNiCl$  и  $RCaJ$ , приводящих к образованию  $RNiJ$ , являющегося катализатором 1,4-транс-полимеризации [10].

При полимеризации бутадиена под влиянием системы  $RCaJ + CoCl_2$  получается полимер смешанной структуры, содержащий примерно равные

\* Возможность подобных реакций была ранее показана на примере системы  $(C_4H_7)_3Cr + NiCl_2$  [8].

Полимеризация бутадиена под влиянием кальцийорганического соединения

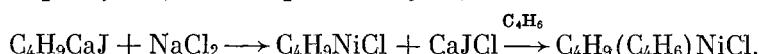
Таблица 1

Опыт, №	Растворитель	Температура, °C	Продолжительность, часы	Выход полимера, %	Содержание звеньев, %			Концентрация бутадиена в растворе, моль/л	Концентрация $C_4H_9CaJ$ , моль/л
					цик-1,4	транс-1,4	1,2-		
1	—	20	72	75	19	71,5	9,5	11,5	$1,5 \cdot 10^{-2}$
2	—	20	48	25	15	75	10	11,5	$1,5 \cdot 10^{-2}$
3	Бензол	50	2	40	21,5	67,5	11	2,4	$0,7 \cdot 10^{-2}$
4	Гентап	50	4 $\frac{1}{3}$	55	17,5	70	12,5	2,4	$0,7 \cdot 10^{-2}$
5	Бензол	50	3,5	48	13	78,5	8,5	2,4	$0,7 \cdot 10^{-2}$
6	То же	50	2	40	39	47,5	13,5	2,4	$0,7 \cdot 10^{-2}$
7	»	50	2,5	45	31,5	61,5	7	2,4	$0,7 \cdot 10^{-2}$
8	»	50	2,5	48	23	69	8	2,4	$0,7 \cdot 10^{-2}$
9	»	50	6	80	25	64,7	10,3	2,4	$0,7 \cdot 10^{-2}$
10	$(C_2H_5)_2O$	20	168	30	12	70	18	5,8	$1,5 \cdot 10^{-2}$
11	ТГФ	20	240	25	0	37	63	5,8	$1,5 \cdot 10^{-2}$
12	То же	20	92	13	0	43	57	5,8	$1,5 \cdot 10^{-2}$

лены, по-видимому, влиянием следов эфира, остающихся в кальцийиодобутиле. Это предположение подтверждается результатами опытов 6 и 7, в которых использовался толуольный раствор кальцийорганического соединения, практически не содержащий эфира (приготовление его см. ниже).

Таким образом, при полимеризации в углеводородном растворе или в блоке получаемый полимер близок по микроструктуре к полибутадиену, образующемуся под влиянием литийорганических соединений или лития, а при полимеризации в присутствии электронодонорных соединений — к полимерам, образующимся под влиянием других щелочных металлов или  $LiR$  в полярных средах [1].

Изучено также влияние галогенидов никеля и кобальта на полимеризацию бутадиена под влиянием кальцийиодобутила. В присутствии хлористого никеля процесс протекает с большой скоростью, а образующийся полимер содержит преимущественно 1,4-цик-звенья (до 78%); доля 1,2-звеньев в полимерной цепи уменьшается до 2%. Наблюданное изменение стереоспецифичности и активности обусловлено, очевидно, переходом активного центра на атом никеля \* с образованием соответствующего  $\pi$ -аллильного соединения никеля, являющегося, как было показано в [9], катализатором цис-1,4-полимеризации бутадиена:



Несколько повышенное содержание 1,4-транс-звеньев может быть обусловлено протеканием обменных реакций  $RNiCl$  и  $RCaJ$ , приводящих к образованию  $RNiJ$ , являющегося катализатором 1,4-транс-полимеризации [10].

При полимеризации бутадиена под влиянием системы  $RCaJ + CoCl_2$  получается полимер смешанной структуры, содержащий примерно равные

\* Возможность подобных реакций была ранее показана на примере системы  $(C_4H_7)_3Cr + NiCl_2$  [8].

количества 1,2- и 1,4-*цис*-звеньев (45 и 42 % соответственно). Такая структура характерна для полимеров, полученных на частично восстановленном кобальтовом катализаторе [11–13].

В работе изучены также основные закономерности полимеризации бутадиена под влиянием кальциййодбутила. Процесс проводили в растворе в бензole при концентрации бутадиена 1,2–4 моль/л и концентрации кальциййодбутила  $(0,35–1,4) \cdot 10^{-2}$  моль/л при 20–60°. На рис. 1 приведены

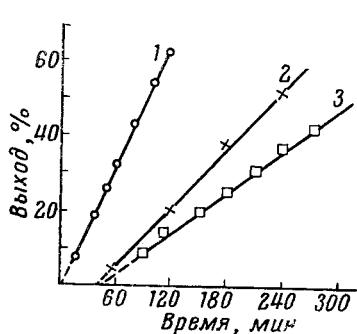


Рис. 1

Рис. 1. Полимеризация бутадиена в растворе в бензole при 60° (1), 50° (2) и 40° (3)

Концентрация бутадиена 1,4 моль/л; концентрация бутилкальциййодида  $0,7 \cdot 10^{-2}$  моль/л

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации бутадиена от температуры (а) и концентрации мономера (б)

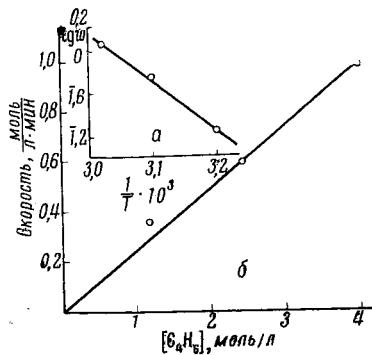


Рис. 2

данные о кинетике полимеризации бутадиена при 40, 50 и 60°. Из рис. 1 видно, что реакция начинается после некоторого индукционного периода, продолжительность которого увеличивается с понижением температуры полимеризации. После окончания индукционного периода процесс протекает с постоянной скоростью. На рис. 2, а представлена зависимость логарифма скорости от обратной температуры. Рассчитанное значение суммарной энергии активации полимеризации бутадиена под влиянием RСаТ составляет 20,8 ккал/моль. Полученное значение близко к значению энергии активации полимеризации бутадиена под влиянием литийорганических соединений. Изучена зависимость скорости полимеризации от концентрации бутадиена и кальциййодбутила (при постоянной концентрации катализатора и мономера соответственно). На рис. 3 представлены результаты опытов по полимеризации бутадиена при 50° при концентрации RСаД  $0,7 \cdot 10^{-2}$  моль/л и концентрации бутадиена 1,2, 2,4 и 4 моль/л. Из рис. 2, б следует, что скорость полимеризации прямо пропорциональна концентрации мономера в первой степени:  $w = k_{C_m}$ .

На рис. 4 представлены данные опытов по полимеризации бутадиена при различных концентрациях кальциййодбутила и постоянной концентрации бутадиена. Скорость процесса возрастает с концентрацией кальциййодбутила. Однако в связи с тем, что использованное нами соединение не было индивидуальным (смесь RСаД + R<sub>2</sub>Са) и содержало примеси эфира и аллоксисоединений, полученные результаты не могут быть использованы для кинетических расчетов.

Как было указано выше, процесс полимеризации под влиянием йодистого бутилкальция характеризуется наличием индукционного периода. По аналогии с полимеризацией под влиянием литийалкилов можно было предполагать, что индукционный период обусловлен медленным взаимодействием первичного кальцийорганического соединения с мономером, т. е. медленной стадией инициирования. Для подтверждения этого предположения была изучена кинетика реакции кальциййодбутила с бутадиеном.

Реакцию проводили при  $50^\circ$  при концентрации  $\text{RCaJ} = 0,7 \cdot 10^{-2}$  моль/л и концентрации бутадиена 1,2 моль/л. Процесс характеризовался по выходу бутана после разложения пробы водой. В той же пробе определяли выход полимера. На рис. 5 приведены результаты двух опытов. В первом из них применялся раствор кальциййодбутила в толуоле, во втором — его эфирный раствор. В изученных условиях первичное кальцийорганическое

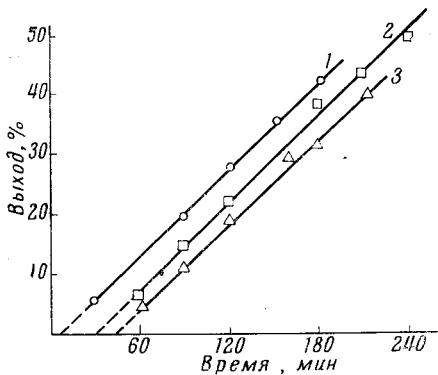


Рис. 3. Влияние концентрации бутадиена на скорость полимеризации при  $50^\circ$ . Концентрация бутадиена, моль/л: 1 — 1,4; 2 — 2,4; 3 — 1,2; концентрация бутилкальциййодида  $0,7 \cdot 10^{-2}$  моль/л

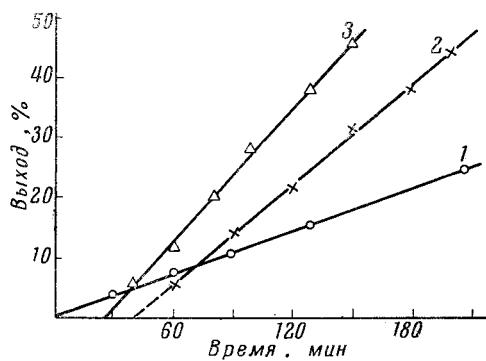


Рис. 4. Влияние концентрации бутилкальциййодида на кинетику полимеризации при  $50^\circ$ . Концентрация бутадиена 2,4 моль/л; концентрация бутилкальциййодида, моль/л: 1 —  $0,35 \cdot 10^{-2}$ , 2 —  $0,7 \cdot 10^{-2}$ , 3 —  $1,4 \cdot 10^{-2}$

соединение расходуется сравнительно медленно и даже при выходе полимера 42% в системе остается около 20% исходного кальциййодбутила, причем реакция с эфирным раствором кальциййодбутила протекает несколько быстрее, чем с толуольным. Изучено также влияние условий полимеризации на молекулярный вес образующегося полимера. На рис. 6

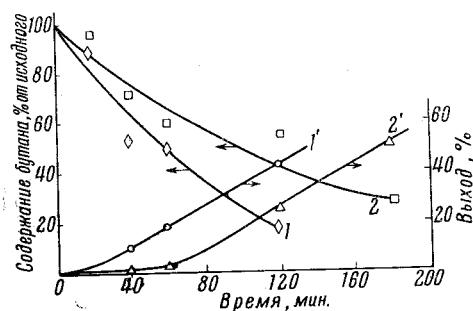


Рис. 5. Расход бутилкальциййодида в ходе полимеризации при  $50^\circ$ : 1, 2 — расход бутилкальциййодида, 1', 2' — выход полимера. Концентрация бутилкальциййодида  $0,7 \cdot 10^{-2}$  моль/л; концентрация бутадиена 1,2 моль/л

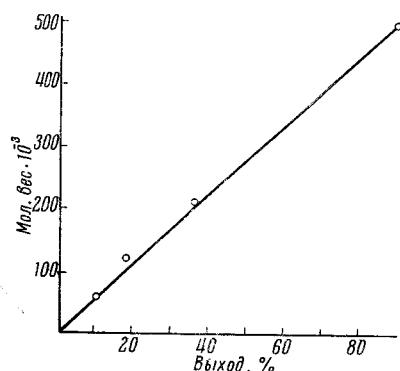


Рис. 6. Изменение молекулярного веса полибутадиена с глубиной полимеризации при  $20^\circ$ . Концентрация бутилкальциййодида  $0,7 \cdot 10^{-2}$  моль/л; концентрация бутадиена 4 моль/л

приведены полученные экспериментальные данные о изменении молекулярного веса с глубиной полимеризации. Полимеризацию проводили при  $20^\circ$  при концентрации бутадиена 4 моль/л и кальциййодбутила  $0,7 \cdot 10^{-2}$  моль/л в специальной ампуле, снабженной отводами и позволяющей отбирать пробы из одной реакционной смеси. Из приведенных данных видно, что молекулярный вес полимера непрерывно возрастает с увеличением глубины полимеризации. Аналогичные данные получены и при  $50^\circ$ .

Полученные результаты однозначно указывают на то, что процесс полимеризации под влиянием кальциййодбутила протекает по типу «живущих» цепей.

В табл. 2 приведены данные, характеризующие изменение молекулярного веса в зависимости от концентраций мономера и катализатора и от температуры процесса. В связи с ростом молекулярного веса с глубиной полимеризации для оценки влияния различных факторов на молекулярный вес следовало проводить процесс до одинаковой конверсии. Полученные

Таблица 2

**Изменение молекулярного веса полибутадиена  
в зависимости от глубины полимеризации и условий процесса  
(Растворитель — бензол)**

Температура полимеризации, °C	Концентрация C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> , моль/л	Концентрация RСaJ, моль/л · 10 <sup>2</sup>	Выход полимера, %	Мол. вес · 10 <sup>-3</sup>
20	4	0,7	10,1	60,3
20	4	0,7	18,1	120*
20	4	0,7	36,0	20,9*
20	4	0,7	88,5	501*
50	4	0,7	12,3	77,7**
50	4	0,7	20,0	107,0**
50	4	0,7	49,8	173,9**
50	1,2	0,7	42,9	70,8
50	2,38	0,7	54,5	120,0
50	4,0	0,7	49,8	173,9
50	5,0	0,7	34,6	316,0
50	2,38	0,38	32,5	31,6
50	2,38	0,7	54,5	120
50	2,38	1,4	46,2	88
40	2,38	0,7	47	133
50	2,38	0,7	54,6	120
60	2,38	0,7	87,5	115

\* Пробы из одного реактора.

\*\* Полимеризация в отдельных дилатометрах.

нами данные позволяют сделать лишь качественную оценку закономерностей — молекулярный вес полимера возрастает с повышением концентрации бутадиена и при понижении концентрации кальциййодбутила. При повышении температуры полимеризации от 40 до 60° наблюдается тенденция к некоторому понижению молекулярного веса, что может быть обусловлено, в первую очередь, увеличением числа активных центров. Экспериментально найденные значения молекулярных весов значительно выше рассчитанных при предположении, что на каждой молекуле кальциййодбутила растет одна полимерная цепь, т. е. эффективно используется лишь часть кальцийорганического соединения. Природа этого явления выясняется.

Полученные нами экспериментальные результаты позволяют сделать вывод о том, что в блоке и в углеводородных растворителях полимеризация под влиянием кальциййодбутила протекает по поляризованной связи кальций — углерод, аналогично полимеризации под влиянием щелочных металлов, по типу «живущих» цепей.

Высокое содержание 1,4-звеньев в полибутадиене позволяет полагать, что кальцийорганические соединения могут представить в дальнейшем интерес для получения стереорегулярных полимеров.

### Экспериментальная часть

Кальциййодбутил синтезировали из йодистого бутила и металлического кальция в диэтиловом эфире по методике, описанной в [6]. По окончании реакции раствор кальциййодбутила фильтровали через систему пористых стеклянных фильтров

№ 2 и 3 отделяли от эфирата йодистого кальция. Полученный раствор собирали в «оттравленный» сосуд Шленка и хранили в нем при охлаждении. Раствор анализировали на содержание  $(C_4H_9)_2Ca$  и  $C_4H_9CaJ$ . Для определения суммарного содержания связей Ca—С и Ca—OC определенный объем раствора гидролизовали водой и титровали продукт гидролиза 0,1 н. HCl. Для определения содержания  $RCaJ$  в продукте гидролиза определяли содержание йода по Фольгарду. Содержание активного кальцийорганического соединения ( $RCaJ + R_2Ca$ ) определяли по количеству бутана, выделяющегося при гидролизе кальцийорганического соединения. Анализ проводили в приборе, изображенном на рис. 7 и состоявшем из колбы-рессивера, двух ампул и

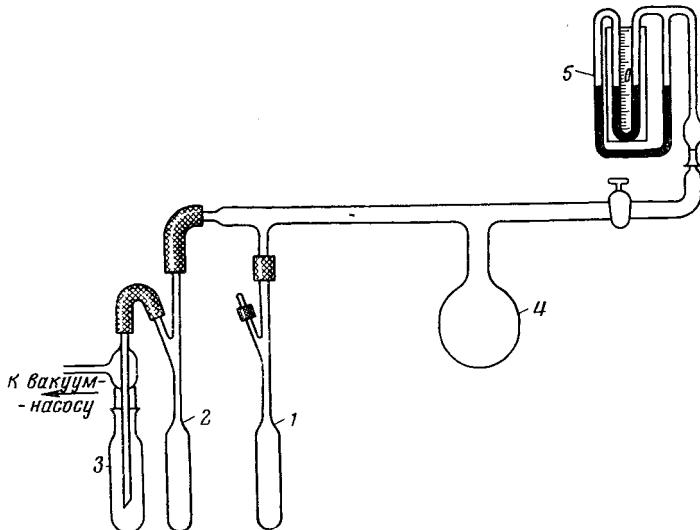


Рис. 7. Схема установки для определения концентрации бутилкальциййодида (по выходу бутана):

1 и 2 — ампулы, 3 — ловушка, 4 — баллон-рессивер, 5 — вакуумметр

вакуумметра. Перед началом анализа всю систему прогревали в течение 30 мин. в вакууме, после чего в ампулу 1 вводили определенный объем эфирного раствора кальцийорганического соединения. Эфир удаляли концентрацией в вакууме в ампулу 2, охлаждавшуюся жидким азотом. Последние порции эфира удаляли при нагревании ампулы 1 до 50°. После этого ампулу 2 отключали от системы, а в ампулу 1 вводили дегазированный раствор соляной кислоты. Всю систему термостатировали при 20° и замеряли перепад давления, вызванный выделившимся бутаном. Зная объем всей системы и перепад давления, рассчитывали объем выделившегося газа. Выделившийся газ конденсировали в специальную ампулу, охлаждаемую жидким азотом, и подвергали хроматографическому анализу. При использовании принятой методики содержание диэтилового эфира в газовой смеси не превышало 5% от объема выделившегося бутана.

Сопоставление данных о выходе бутана и общей основности продукта гидролиза показывает, что наряду с  $RCaJ + R_2Ca$  в системе присутствуют оксиалкильные производные, образующиеся, по-видимому, при расщеплении диэтилового эфира кальцийорганическим соединением.

В некоторых опытах использовали раствор кальцийорганического соединения в толуоле. В этих случаях эфирный раствор кальциййодбутила по каплям вводили в кипящий толуол. Эфир и часть толуола отгоняли, остаток фильтровали через стеклянные пористые фильтры № 3 и 4. Очень низкая концентрация получаемых растворов не позволила использовать этот прием при проведении всей работы.

Бутадиен-1-ректификат (99,2%  $C_4H_6$ ) дополнительно осушали окисью алюминия и гидридом кальция.

Бензол промывали конц.  $H_2SO_4$ , водой, сушили хлористым кальцием и перегоняли на колонке, после чего сушили окисью алюминия и металлическим натрием.

ТГФ очищался раствором  $NaOH$  и сушили гидридом кальция и металлическим натрием.

Диэтиловый эфир пропускали через колонку, заполненную хроматографической окисью алюминия и выдерживали над металлическим натрием.

**Методика проведения полимеризации.** Полимеризацию проводили в стеклянных ампулах или дилатометрах, снабженных магнитными мешалками. Ампулы заполняли на распределительной гребенке в условиях, исключающих попадание в систему кислорода и влаги. В предварительно прогретую в вакууме

ампулу (или дилатометр) вводили эфирный раствор кальциййодбутила. Эфир переконденсировали в вакууме в специальную ампулу, охлаждаемую жидким азотом. Реакционную ампулу (дилатометр) выдерживали при 50° в течение 30 мин., после чего в нее вводили растворитель и мономер.

Полимер осаждали метанолом, подкисленным соляной кислотой, и переосаждали метанолом из бензольного раствора. Микроструктуру полимера определяли методом ИК-спектроскопии.

Для определения расхода кальциййодбутила в ходе полимеризации ставили серию ампул в одинаковых условиях; через определенное время одну ампулу вынимали из термостата, охлаждали, присоединяли к установке (см. рис. 7) и вскрывали. Растворитель и непрореагировавший мономер удаляли переконденсацией в вакууме. К остатку приливали водный раствор соляной кислоты. После термостатирования замеряли перепад давления. Выделившийся газ конденсировали в специальную ампулу и подвергали хроматографическому анализу на хроматографе ХЛ-4; газовая смесь содержала бутан и бутадиен. Из полученных данных рассчитывали долю непрореагировавшего кальциййодбутила. Вязкость полимера определялась в толуоле при 25°. Молекулярный вес рассчитывали по уравнению  $M^0 \cdot 62 [\eta] / K$ , где  $K = 10,6 \cdot 10^{-4}$  [14].

### Выводы

1. Показано, что закономерности полимеризации диенов под влиянием кальцийорганических соединений соответствуют процессу, протекающему по закону «живущих» цепей. Скорость полимеризации пропорциональна концентрации бутадиена в первой степени и возрастает с повышением концентрации кальциййодбутила. Суммарная энергия активации процесса равна 20,8 ккал/моль.

2. Полибутадиен, образующийся под влиянием кальцийорганического соединения, содержит около 90% 1,4-звеньев. В отличие от литийорганических соединений система менее чувствительна к наличию электронодонорных соединений, в частности диэтилового эфира. Значительное увеличение содержания 1,2-звеньев наблюдается в присутствии тетрагидрофурана. Показано, что в присутствии хлористого никеля вследствие переноса активного центра на атом никеля образуется полимер преимущественно 1,4-*цикло*-конфигурации, т. е. со структурой, характерной для полимеризации под влиянием π-аллильных комплексов никеля.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчева, АН СССР

Поступила в редакцию  
3 XII 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. S. Bywater, Advances Polymer Science, 4, 66, 1965.
2. J. P. Kistler, F. Schue, J. P. Dole-Robbe, A. Millard, M. Brini, Bull. Soc. chim., 1964, 3149.
3. J. Kistler, Bull. Soc. chim., 1965, 764.
4. Е. И. Тинякова, Э. З. Эйвазов. Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1508.
5. Э. Эйвазов, Е. И. Тинякова. Высокомолек. соед., Б9, 764, 1967.
6. D. Bryse, A. C. Skingle, J. Chem. Soc., 1963, 577.
7. Л. Полинг. Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.
8. И. А. Орешкин, Г. М. Черненко, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 169, 1102, 1966.
9. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, Докл. АН СССР, 161, 583, 1965.
10. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, Е. И. Тинякова, В. Я. Яковлев, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1507.
11. E. Susa, J. Polymer Sci., C4, 399, 1964; Химия и технол. полимеров, 1965, № 2, 74.
12. П. А. Виноградов, Б. А. Долгоплоск, В. Н. Згонник, О. П. Паренаго, Е. И. Тинякова, Б. С. Туров, Докл. АН СССР, 163, 1147, 1965.
13. И. А. Орешкин, И. Я. Остротовская, В. А. Яковлев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 173, 1349, 1967.
14. B. L. Johnson, R. D. Wolfgang, Industr. and Engng Chem., 41, 1580, 1949.

### POLYMERIZATION OF BUTADIENE CAUSED BY BUTYLCALCIUM CHLORIDE

E. I. Tinyakova, E. Z. Aivazov, N. A. Smirnyagina  
Summary

The course of butadiene polymerization with butylcalcium iodide corresponds to the «living chains» reaction. Polymerization rate is proportional to the first power of butadiene concentration and is increased with [RCal]. The total activation energy is 20,8 kcal/mol. The polybutadiene obtained contains about 90% of 1,4-units. Addition of tetrahydrofuran brings sharp increase of 1,2-units share.