

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ
НА КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**I. КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ
СКОРОСТЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -ОЛЕФИНОВ НА СИСТЕМЕ $TiCl_3 - AlR_3$
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБАХ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ПРОЦЕССА**

**В. И. Цветкова, О. Н. Пирогов, Д. М. Лисицын,
Н. М. Чирков**

При синтезе высокомолекулярных соединений из α -олефинов широко используются различные катализитические системы [1, 2]. Для многих из известных систем катализитическая активность сложным образом изменяется во времени. Количественная обработка результатов, полученных с применением таких катализаторов, и сравнение активности последних представляет значительные трудности и требует тщательного изучения характера изменения активности во времени при различных условиях. При использовании в качестве катализатора треххлористого титана в сочетании с различными металлоорганическими соединениями эта задача решается относительно просто, так как такого рода катализитические системы в ряде случаев сохраняют активность постоянной в течение продолжительного времени [3, 4]. Это позволяет провести количественное сопоставление данных о скорости полимеризации, полученных при применении разных методов исследования: статического, квазистатического, когда в реакционной среде поддерживается постоянная концентрация мономера, и динамического.

В настоящей работе мы ограничимся рассмотрением различных случаев, которые могут иметь место при осуществлении процесса полимеризации в статических и квазистатических условиях.

В реакционной зоне треххлористый титан находится в виде более или менее тонкоизмельченного порошка; триалкилалюминий с обычно применимыми растворителями (чаще всего это нормальные парафиновые углеводороды) образует гомогенный раствор. Ряд фактов свидетельствует о том, что реакция глубокой полимеризации α -олефинов в этом случае является чисто гетерогенным процессом, протекающим на поверхности треххлористого титана, на которой адсорбирован триалкилалюминий. К этим фактам относятся: отсутствие глубокой полимеризации при наличии в зоне реакции только одного из компонентов $TiCl_3$ или AlR_3 ; линейная связь между скоростью полимеризации и количеством $TiCl_3$ при определенной его дисперсности, отсутствие глубокого взаимодействия (кроме явления хемосорбции) между $TiCl_3$ и AlR_3 , по крайней мере при умеренных температурах ($20-70^\circ$), при которых чаще всего осуществляется полимеризация α -олефинов. Можно полагать, что основным актом полимеризации (роста цепи) является внедрение мономера между металлом и алкилом. Химически активной связью катализатора может быть в принципе связь $Al - R$ или $Ti - R$. Последняя может образоваться в результате обменной реакции на поверхности.

Таким образом, понятие активных центров, широко применяемое в гетерогенном катализе, но не всегда конкретизируемое, для рассматриваемого

мой катализитической системы приобретает определенный смысл: активный центр определяется как место адсорбции триалкилалюминия на поверхности катализатора и число активных центров равно или кратно числу адсорбированных молекул AlR_3 .

Для реакций, протекающих на поверхности, скорость, выраженная в числе молей, реагирующих в единицу времени dN/dt (моль/сек), является линейной функцией трех величин: концентрации активных центров на поверхности c^* (моль/см²), величины поверхности катализатора S (см²), концентрации мономера на поверхности катализатора c_m (моль/см²):

$$\frac{dN}{dt} = k' c^* S c_m. \quad (1)$$

Если акт реакции осуществляется без промежуточной стадии адсорбции мономера на поверхности катализатора, то

$$\frac{dN}{dt} = k'' c^* S c_m, \quad (2)$$

где c_m — концентрация мономера в растворе.

Отметим, что такая же зависимость между скоростью реакции и концентрацией реагента в гомогенной фазе может иметь место также и в первом случае, если концентрация мономера на поверхности катализатора пропорциональна концентрации его в гомогенной фазе:

$$c_m = K_m c_m. \quad (3)$$

Действительно, в этом случае уравнение (1) можно переписать следующим образом:

$$\frac{dN}{dt} = k' K_m c_m S c^* = k''' c_m S c^*, \quad (4)$$

т. е. при указанном условии в обоих рассмотренных случаях уравнения для скорости реакции становятся не различимыми по форме; однако, если реакция протекает по первому механизму, то константа скорости k''' включает в себя термодинамическую константу адсорбции мономера K_m , тогда как во втором случае k'' является истинной константой скорости элементарного акта реакции роста цепи.

Принимая во внимание, что

$$S = S_0 q, \quad (5)$$

где S_0 — удельная поверхность катализатора, выраженная в см²/г, q — вес катализатора в г, а текущая концентрация мономера в растворе

$$c_m = \frac{N_{\text{ж}}^0 - N_{\text{ж}}}{v_{\text{ж}}}, \quad (6)$$

где $N_{\text{ж}}^0$ — количество мономера в жидкой фазе в начале реакции, $N_{\text{ж}}$ — уменьшение количества мономера в жидкой фазе за время t , $v_{\text{ж}}$ — объем жидкой фазы в момент времени t , после подстановки в уравнение (2) будем иметь:

$$\frac{dN}{dt} = k'' c^* S_0 q \frac{N_{\text{ж}}^0 - N_{\text{ж}}}{v_{\text{ж}}}. \quad (7)$$

В данном случае константа скорости k'' имеет размерность л/сек·моль, т. е. является константой бимолекулярного процесса, осуществляющегося при соударении находящегося в растворе мономера с активным центром на поверхности катализатора. (Если окажется, что реакция протекает через стадию адсорбции мономера, то найденное значение k'' должно рассматриваться как произведение $k' K_m$.) Согласно литературным [4], а также полученным нами данным (см. табл. 1), при молярных соотноше-

ниях $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_3$, лежащих в пределах от 0,3 : 1 до 10 : 1, скорость полимеризации не зависит от концентрации $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Это свидетельствует о том, что при обычно применяющихся концентрациях и температурах осуществляется полное или практически полное заполнение поверхности TiCl_3 сокатализатором.

Таблица 1

Полимеризация пропилена в конденсированной пропан-пропиленовой фракции при различных соотношениях между $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и TiCl_3
(Температура 70°; начальное содержание C_2H_4 24–30 объемн. %,
 $P_{\text{сумм}} = 27–28 \text{ atm}$)

Концентрация TiCl_3 , г/л	Концентрация $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, г/л	Молярное отношение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_3$	$k_{\text{прив}} \cdot 10^4$, л/мин в TiCl_3
3,2	0,78	0,33	6,1
1,5	0,65	0,58	5,7
1,2	0,8	0,9	7,4
1,1	0,71	0,89	8,2
0,56	0,56	1,35	6,3
0,68	0,83	1,65	7,8
0,68	0,86	1,7	6,4
0,69	0,94	1,8	7,1
0,64	0,89	1,9	7,8
0,26	0,47	2,5	7,4
0,93	2,16	3,2	7,3

Для этих условий можно принять величину c^* постоянной, а следовательно, в этом случае

$$\frac{dN}{dt} = kS_0q \frac{N_{\text{ж}}^0 - N_{\text{ж}}}{v_{\text{ж}}}, \quad (8)$$

где находимая из опыта константа $k = k''c^*$ (или $k = k'''c^*$) имеет размерность л/мин/см².

Приведенное в дифференциальной форме уравнение для скорости реакции справедливо как при проведении реакции в квазистатических условиях, когда поддерживается постоянная концентрация мономера в реакционной зоне, так и при проведении реакции в статических условиях. Интегральная форма уравнения, которая более удобна для определения величин констант скорости и, соответственно, активности катализатора, будет иметь различный вид в зависимости от условий проведения опыта.

Если в реакционной среде поддерживается постоянная концентрация мономера (квазистатические условия), то скорость

$$W = \frac{N}{t} = kS_0q c_m \quad \text{или} \quad k = \frac{W}{S_0q c_m}, \quad (9)$$

где N — количество мономера, вступившего в реакцию за время t .

В статических условиях количество мономера в реакционной зоне уменьшается по мере протекания процесса. Общее количество мономера, вступившего в реакцию, может быть определено по уменьшению содержания его в жидкой и газовой фазах. Если концентрация олефина в растворе пропорциональна давлению его в газовой фазе, т. е.

$$c_m = K_r P_m, \quad (10)$$

то доля мономера, находящегося в жидкой фазе,

$$\gamma = \frac{c_m \cdot v_{\text{ж}}}{c_m v_{\text{ж}} + \frac{P_m v_r}{RT}} = \frac{1}{1 + \frac{v_r}{v_{\text{ж}} \cdot RT \cdot K_r}} \quad (11)$$

и

$$N_{ж} = N\gamma. \quad (12)$$

Объем жидкой фазы $v_{ж}$ складывается, очевидно, из объема растворителя v' и объема растворенного мономера v''

$$v_{ж} = v' + v''. \quad (13)$$

Рассмотрим сначала более простой случай. Допустим, что начальная концентрация мономера в жидкой фазе невелика, и объем жидкой фазы определяется практически количеством взятого растворителя. В этом случае уменьшением объема жидкой фазы, которое происходит при полимеризации мономера, можно пренебречь, т. е. в рассматриваемом случае в любой момент времени

$$v_{ж} = v_{ж}^0 \approx v'. \quad (14)$$

Принимая во внимание равенства (12), (14) и разделив обе части уравнения (8) на N_0 , получим следующее выражение для скорости реакции

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{kS_0q\gamma}{v_{ж}^0} (1 - \alpha), \quad (15)$$

где $\alpha = N/N_0$ — степень превращения.

В интегральной форме это уравнение имеет следующий вид:

$$2,3 \lg \frac{1}{1 - \alpha} = k_{набл} \cdot t, \quad (16)$$

где

$$k_{набл} = \frac{kS_0q\gamma}{v_{ж}^0}. \quad (17)$$

При выполнении условий (14) и (10)

$$\alpha = \frac{N}{N_0} = \frac{c_m^0 - c_m}{c_m^0} = \frac{P_m^0 - P_m^t}{P_m^0}, \quad (18)$$

и, следовательно, уравнение для скорости реакции может быть записано также следующим образом

$$2,3 \lg \frac{c_m^0}{c_m} = k_{набл} \cdot t \quad (19)$$

или

$$2,3 \lg \frac{P_m^0}{P_m^t} = k_{набл} \cdot t. \quad (20)$$

При высокой начальной концентрации мономера в растворе интегральная форма уравнения для скорости реакции имеет несколько более сложный вид. В этом случае объем жидкой фазы в начальный момент времени

$$v_{ж}^0 = v' + v_0'', \quad (21)$$

в момент времени t

$$v_{ж} = v' + \frac{N_{ж}^0 - N_{ж}}{N_{ж}^0} v'' = v_{ж}^0 - \frac{N_{ж}}{N_{ж}^0} v_0'', \quad (22)$$

начальная концентрация мономера в жидкой фазе

$$c_m^0 = \frac{N_{ж}^0}{v_{ж}^0} \quad (23)$$

и текущая концентрация мономера

$$c_M = \frac{N_{ж}^0 - N_{ж}}{\frac{v_{ж}^0}{N_{ж}^0} v_0''}. \quad (24)$$

Обозначая $\frac{v_0''}{v_{ж}^0} = \beta$ (доля объема жидкой фазы, занимаемая мономером), будем иметь

$$\frac{dN}{dt} = \frac{kS_0 q (N_{ж}^0 - N_{ж})}{v_{ж}^0 \left(1 - \frac{N_{ж}}{N_{ж}^0} \beta\right)} \quad (25)$$

или

$$\frac{dN}{dt} = \frac{kS_0 q \gamma (N_0 - N)}{v_{ж}^0 \left(1 - \frac{N}{N_0} \beta\right)}. \quad (26)^1$$

Разделив обе части этого уравнения на N_0 , получим

$$\frac{da}{dt} = \frac{kS_0 q \gamma (1 - \alpha)}{v_{ж}^0 (1 - \beta\alpha)}. \quad (27)$$

Зависимость между текущей концентрацией мономера в жидкой фазе и степенью превращения α может быть найдена из равенства:

$$\alpha = \frac{N}{N_0} = \frac{c_M^0 v_{ж}^0 - c_M v_{ж}^0 (1 - \beta\alpha)}{c_M^0 v_{ж}^0}, \quad (28)$$

откуда найдем следующую формулу для вычисления α по текущей концентрации мономера

$$\alpha = \frac{c_M^0 - c_M}{c_M^0 - \beta c_M}. \quad (29)$$

После интегрирования уравнения (27) получим

$$(1 - \beta) \ln \frac{1}{1 - \alpha} + \beta\alpha = k_{набл} t. \quad (30)$$

Нетрудно видеть, что при $\beta \rightarrow 0$ (малые концентрации мономера в растворе) уравнение (27) и соответственно уравнение (30) превращаются в обычные уравнения мономолекулярного закона (15) и (16); при $\beta \rightarrow 1$ (чистый мономер без растворителя) реакция имеет псевдодонувовой порядок, что является следствием постоянства концентрации мономера в жидкой фазе в ходе процесса.

Как видно из равенства (17), величина наблюдаемой константы скорости $k_{набл}$ зависит от количества катализатора и его поверхности, от объема жидкой фазы, от соотношения между количеством мономера в жидкой и газовой фазах. Если мономер практически полностью находится в жидкой фазе, т. е. $\gamma \approx 1$,

$$k_{набл} = \frac{kS_0 q}{v_{ж}^0}, \quad (31)$$

если основная часть мономера находится в газовой фазе, т. е.

$$\frac{P_m \cdot v_g}{RT_m v_{ж}^0} \gg 1,$$

то

$$k_{набл} = \frac{kS_0 q RT \cdot K_g}{v_g}. \quad (32)$$

¹ В рассматриваемом случае γ изменяется в ходе опыта вследствие изменения $v_{ж}$ и v_g , но для простоты изменением γ пренебрегаем.

Один из этих или промежуточный случай могут иметь место в реальных условиях, что определяется соотношением между объемом жидкой и газовой фаз и растворимостью мономера. Очевидно, что наблюдаемая константа скорости, имеющая размерность t^{-1} , которая включает ряд величин, зависящих от условий проведения опыта, не может являться непосредственной характеристикой активности катализатора. При сравнении активности различных катализаторов мы сопоставляли константы скорости, приведенные к 1 г катализатора и 1 л объема жидкой фазы

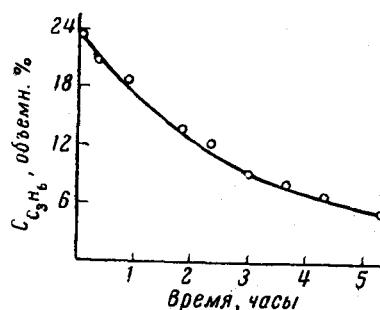


Рис. 1. Кинетическая кривая полимеризации пропилена в конденсированной пропан-пропиленовой фракции:

$T = 70^\circ$, $P_{\text{сумм}} = 28 \text{ ат}$, начальное содержание пропилена 23 объемн. %. TiCl_3 0,3 г; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 0,38 г, $v_{\text{ж}}^0 = 0,45 \text{ л}$

Приведенная константа скорости $k_{\text{прив}}$, включающая в себя величину удельной поверхности катализатора, полностью характеризует катализитическую активность конкретного контакта и непосредственно может быть использована при расчете скоростей процесса. При сравнении катализитического действия различных контактов необходимо сопоставление величин удельных констант, т. е. констант, отнесенных к единице поверхности катализатора

$$k_{\text{уд}} = \frac{k_{\text{набл}} \cdot v_{\text{ж}}^0}{qS_0\gamma}. \quad (34)$$

Однако определение поверхности действующего катализатора связано со значительными трудностями, так как она может изменяться в ходе процесса вследствие дробления контакта.

Рассмотрим несколько конкретных примеров вычисления констант скоростей полимеризации пропилена для различных условий проведения процесса.

Пример 1. Полимеризация осуществляется в квазистатических условиях (в ходе опыта в реакторе поддерживается постоянное давление пропилена; скорость реакции измеряется по расходу пропилена). Скорость полимеризации пропилена по данным Натта с сотрудниками [4] при 70° и давлении пропилена 1450 мм рт. ст. на стационарном участке достигает 15,5 г/час г TiCl_3 (сокатализатор — триэтилалюминий). Реакция осуществлялась в среде *n*-гептана. При указанных условиях концентрация пропилена в растворе составляет 0,62 моль/л = 26 г/л. На основании этих данных вычислим константу скорости полимеризации пропилена по уравнению (9)

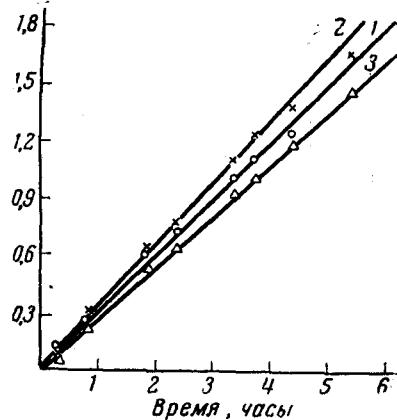
$$k_{\text{прив}} = \frac{15,5}{60 \cdot 26} = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ л/мин г } \text{TiCl}_3.$$

Пример 2. Полимеризация осуществляется в статических условиях при сравнительно невысокой начальной концентрации пропилена в реакционной смеси. На рис. 1 представлены результаты, полученные нами при изучении скорости полимеризации пропилена в конденсированной пропан-пропиленовой фракции с начальным содержанием пропилена 23% в присутствии TiCl_3 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ при 70° ($v_{\text{реакт}} = 0,55 \text{ л}$; $v_{\text{ж}}^0 = 0,45 \text{ л}$; $\text{TiCl}_3 = 0,3 \text{ г}$; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = 0,38 \text{ г}$).

Близкое соответствие между составом газовой и жидкой фаз для пропан-пропиленовых смесей [5] позволяет измерять скорость реакции и степень превращения по анализу газовой фазы.

Скорость полимеризации пропилена до больших степеней превращения удовлетворительно описывается мономолекулярным уравнением, как это видно из рис. 2, на котором представлены полулогарифмические анаморфозы кинетической кривой, приведенной на рис. 1, в координатах $f(\alpha) - t$ (в соответствии с уравнениями (30), (16) и (19)). Величина наблюдаемой константы скорости может быть найдена из наклона прямой, получающейся в соответствии с уравнением (30), при графическом изображении

Рис. 2. Полулогарифмические анаморфозы кинетической кривой, приведенной на рис. 1, в различных координатах в соответствии с уравнениями (30) (1), (16) (2) и (19) (3)



зависимости $(1 - \beta) \ln(1/(1 - \alpha)) + \alpha\beta = f(t)$ (прямая 1), и равна $5,1 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹ для приведенного опыта. Как видно из графика, при применении уравнения (16) получается несколько завышенная ($5,5 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹) величина константы (прямая 2 по оси ординат $\ln 1/(1 - \alpha)$). Применение уравнения (19) дает несколько заниженное значение ($4,5 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹) (прямая 3 по оси ординат $\ln c_m^0/c_m$). Расхождения в найденных значениях констант в данном случае составляют 4—8 %. Следовательно, при небольшой концентрации мономера, не превышающей 30 %, могут быть использованы приближенные уравнения (16) и (19), более удобные для расчетов. На основании полученных данных вычислим величину приведенной константы скорости

$$k_{\text{прив}} = \frac{k_{\text{набл}} \cdot v_{\text{ж}}^0}{q\gamma} = \frac{5,1 \cdot 10^{-3} \cdot 0,45}{0,3 \cdot 0,97} = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ л/мин г TiCl}_3.$$

В табл. 1 приведены результаты опытов по полимеризации пропилена в конденсированной пропан-пропиленовой фракции, содержащей 23—30 % C₃H₆, для различных соотношений между Al(C₂H₅)₃ и TiCl₃. Как видно из этой таблицы, величина приведенной константы скорости практически остается постоянной при изменении соотношения между Al(C₂H₅)₃ и TiCl₃ в изученных нами пределах (от 0,3 : 1 до 3,2 : 1).

П р и м е р 3. Полимеризация осуществляется в статических условиях. Содержание пропилена в реакционной смеси высокое, вследствие чего в ходе полимеризации происходит значительное уменьшение объема. В табл. 2 приведены результаты, полученные нами при полимеризации пропилена в конденсированной пропан-пропиленовой фракции при начальном содержании пропилена 66 и 90,5 % при температурах соответственно 70 и 63°, в присутствии треххлористого титана и триэтилалюминия. Так же, как и в предыдущем случае, скорость реакции измеряли по уменьшению концентрации пропилена в пробах, отобранных из газовой фазы.

Степень превращения α вычисляли по формуле (29). Полученные значения α приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, при использовании фракции, содержащей 90,5 % C₃H₆, понижение концентрации пропилена до 84 % соответствует степени превращения 0,45. При начальной концентрации пропилена 66 % понижение концентрации его до 51 % соответствует такой же степени превращения. В обоих случаях скорость полимеризации

Таблица 2

Полимеризация пропилена в конденсированной пропан-пропиленовой фракции с высоким содержанием пропилена

Время <i>t</i> , мин	Наблю- даемая концен- трация C_3H_6 , объемн. %	Степень превра- щения, α	$k_{\text{набл}} \cdot 10^3$, мин ⁻¹	$k_{\text{прив}} \cdot 10^3$, л/мин г $TiCl_3$	Время <i>t</i> , мин	Наблю- даемая концен- трация C_3H_6 , объемн. %	Степень превра- щения, α	$k_{\text{набл}} \cdot 10^3$, мин ⁻¹	$k_{\text{прив}} \cdot 10^3$, л/мин г $TiCl_3$
0	66				0	90,5			
30	61,5	0,18	6,4	10,5	20	88,3	0,21	10	6,6
60	55,5	0,33	5,8	9,5	37	86,3	0,34	9,4	6,2
90	52	0,44	5,4	8,9	55	84,0	0,45	8,5	5,6
Среднее		5,9		9,6		Среднее		9,3	

Примечание: $10^3, P_{\text{сумм}} = 29 \text{ ат}, TiCl_3 = 0,56 \text{ г}; Al(C_2H_5)_3 = 1,24 \text{ г}; v_{\text{ж}}^0 = 0,88 \text{ л}, v_{\text{peak}} = 1,5 \text{ л}$

Примечание: $63^\circ; P_{\text{сумм}} = 28 \text{ ат}, TiCl_3 = 1,85 \text{ г}; Al(C_2H_5)_3 = 1 \text{ г}; v_{\text{ж}}^0 = 1,2 \text{ л}, v_{\text{peak}} = 1,5 \text{ л}$

удовлетворительно описывается уравнением (30). Из табл. 2, в которой даны значения констант скорости для разных степеней превращения, вычисленные по этому уравнению, видно, что константа скорости в ходе процесса остается практически постоянной. Некоторое уменьшение константы в ходе процесса может быть обусловлено диффузионными ограничениями, возникающими вследствие большой концентрации полимера в реакционной среде в конце опыта. Приведенные константы скорости оказались равными в опыте с 66 %-ной фракцией ($70^\circ, P_{\text{сумм}} = 29 \text{ ат}, TiCl_3 = 0,56 \text{ г}, v_{\text{ж}}^0 = 0,88 \text{ л}, v_{\text{peak}} = 1,5 \text{ л}$).

$$k_{\text{прив}}^{(\text{ср})} = \frac{5,9 \cdot 10^{-3} \cdot 0,88}{0,56 \cdot 0,96} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ л/мин г } TiCl_3.$$

В опыте с 90,5 %-ной фракцией ($63^\circ, P_{\text{сумм}} = 28 \text{ ат}, TiCl_3 = 1,85 \text{ г}; v_{\text{ж}}^0 = 1,2 \text{ л}, v_{\text{peak}} = 1,5 \text{ л}$).

$$k_{\text{прив}}^{(\text{ср})} = \frac{9,3 \cdot 10^{-3} \cdot 1,2}{1,85 \cdot 0,98} = 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ л/мин г } TiCl_3.$$

Отметим, что при высокой начальной концентрации мономера в реакционной смеси (до 90 %) для приблизительной оценки константы может быть использовано уравнение (16), однако вычисленная по этому уравнению константа имеет завышенное значение (на 15 % для 90,5 %-ной фракции)¹. Уравнения (19) и (20) при высокой начальной концентрации мономера не применимы даже для приближенной оценки константы, так как они дают значения, заниженные в 5–10 раз.

Выводы

1. Выведено уравнение кинетики полимеризации пропилена на гетерогенных комплексных катализаторах, дающее возможность определения константы скорости для различных вариантов осуществления процесса.

2. Установлено, что константа скорости для системы $TiCl_3 - (C_2H_5)_3Al$ в процессе полимеризации пропилена сохраняет свое значение при изменении концентрации реагента в широких пределах (от 0,6 до 11 моль/л) и не зависит от свойств жидкой среды (растворителя), создаваемой *n*-гептаном, пропаном, пропиленом.

¹ При дальнейшем повышении концентрации ошибка резко возрастает.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. G. Gaylord, H. F. Mark, Linear and stereoregular addition polymers: polymerization with controlled propagation, N-H.-Y. — London, 1959.
2. Е. С. Кронгауз, А. П. Супрун, Усп. химии, 27, 1056, 1958.
3. Дж. Натта, И. Паскуони, Е. Джакетти, Химия и технол. полимеров, 1958, № 4, 17.
4. G. Natta, I. Pasquoni, E. Giachetti, Angew. Chem., 69, 213, 1957.
5. В. Б. Коган, В. М. Фридман, Справочник по равновесию между жидкостью и паром, Госхимиздат, 1957, стр. 225.

POLYMERIZATION KINETICS AND POLYMERIZATION MECHANISM
OF OLEFINS ON COMPLEX CATALYSTS. I. THE KINETIC EQUATIONS
AND RATE CONSTANTS OF POLYMERIZATION OF α -OLEFINS ON THE SYSTEM
 $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$ FOR DIFFERENT WAYS OF ACCOMPLISHING THE PROCESS

V. I. Tsvetkova, O. N. Pirogov, D. M. Lisitsyn, N. M. Chirkov

S u m m a r y

The kinetic equations have been derived for various methods of investigating α -olefin polymerization on $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$ catalysts. On the basis of the equations a comparison can be made of the rate constants and of the activities of various $TiCl_3$ specimens for different experimental procedures. Illustrations have been presented.
