

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

**П. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ТРЕХХЛОРИСТОГО
ТИТАНА И РАЗЛИЧНЫХ АЛКИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ**

A. П. Фирсов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков

Известно [1, 2], что полимеризация пропилена в присутствии комплексного катализатора, образованного из $TiCl_3$ и $Al(C_2H_5)_3$, приводит к образованию полимеров стереорегулярной структуры. Полимеризация пропилена в указанной каталитической системе была открыта и подробно исследована в работах Натта с сотрудниками [1, 2]. Однако стереоспецифические катализаторы, в состав которых входил бы не триэтилалюминий, а другие алюминийалкилы, мало изучены. Известна одна работа [3], посвященная этому вопросу, в которой были использованы алюминийалкилы, начиная от триметилалюминия и кончая три-*n*-октилалюминием. В указанной работе кинетика полимеризации не изучалась, а были лишь определены выходы полимера за определенное время полимеризации при одной температуре.

Между тем, для понимания механизма процесса полимеризации в системе $TiCl_3$ и AlR_3 весьма важно выяснить, как влияет изменение алкильных групп в триалкилалюминии на кинетику полимеризации пропилена. Весьма важно также было установить стереоизомерный состав продуктов полимеризации в зависимости от взятого триалкилалюминия.

В данной работе была изучена полимеризация пропилена в системах, в которых в качестве сокатализаторов были использованы $Al(C_2H_5)_3$, $Al(n-C_3H_7)_3$, $Al(iso-C_4H_9)_3$, $Al(C_6H_5)_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl$.

Экспериментальная часть

Описание полимерационной установки. Полимеризацию пропилена проводили в стеклянной вакуумной установке, общая схема которой показана на рис. 1. Устройство установки позволяло проводить процесс полимеризации в течение длительного времени при автоматическом поддержании постоянного давления пропилена в реакторе и записи расхода пропилена по падению давления на приборе ЭПП-09.

Основными частями установки были: реактор 1; приспособление 2 для ввода компонентов катализатора в реактор; buretka 3 емкостью 100 мл с колбой, из которой растворитель подавали в реактор; приспособление 4 для автоматического поддержания постоянного давления пропилена в реакторе; манометр 5 для установления заданного давления в реакторе; приспособление 6 для записи скорости реакции по изменению давления пропилена (ЭПП-09); колбы, служившие емкостями для пропилена, 7; осушительные колонки 8; вакуумная часть, состоящая из форвакуумного и диффузионного насосов 9.

Реактор емкостью 400 мл был снабжен стеклянной рубашкой, через которую циркулировала вода с температурой, регулируемой с точностью $\pm 0,1^\circ$. Реактор был снабжен мешалкой с магнитным приводом. Число оборотов мешалки можно было варьировать от 300 до 1000 в минуту. Соединение реактора с остальной частью установки осуществлялось посредством шлифа. Общее давление в реакторе не могло быть выше 1 atm.

Компоненты катализатора ($TiCl_3$ и AlR_3) вводили в реактор в запаянных ампулах, которые разбивали специальным приспособлением в начале опыта.

Получение и очистка пропилена и *n*-гептана. Необходимо заметить, что процесс полимеризации пропилена в катализитической системе $TiCl_3$ и AlR_3 очень чувствителен к примесям. Поэтому на чистоту пропилена, *n*-гептана, который применяли в качестве растворителя, AlR_3 и $TiCl_3$ было обращено особое внимание.

Пропилен получали дегидратацией изопропилового спирта на окиси алюминия при 370° . Сушку пропилена производили следующим образом. Вначале пропилен пропускали через три колонки, наполненные щелочью, через две колонки с перхлоратом магния и через колонку с фосфорным ангидридом. После пропускания через осушительные колонки пропилен конденсировали в ловушке жидким азотом. При размораживании первую и последнюю фракции пропилена отбрасывали, а основную фракцию пропилена переводили в колбу емкостью 11 л, в которой находилась натриевая проволока. Над натриевой проволокой пропилен сушили не менее трех дней. Затем пропилен перемешивали в ловушку. При размораживании первую и последнюю фракции снова отбрасывали, а основную часть пропилена направляли в емкости, в которых создавалось давление до 2 ат.

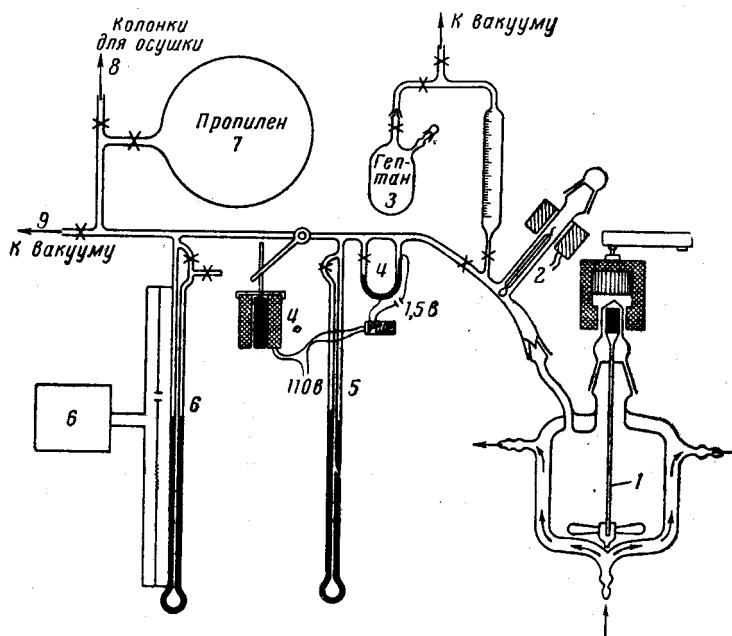


Рис. 1. Общая схема установки

Емкости были снабжены шплинтованными кранами. В процессе поступления в реакцию пропилен проходил через ловушку, наполненную 80%-ным раствором триизобутилалюминия.

В качестве растворителя использовали спектроскопически чистый *n*-гептан [4].

Получение AlR_3 и $TiCl_3$. Триизобутилалюминий, трипропилалюминий, триэтилалюминий и монохлордиэтилалюминий были дважды перегнаны и имели высокую степень чистоты. Для проверки чистоты этих соединений нами были проведены некоторые контрольные анализы по газовыделению с идентификацией продуктов разложения на хроматтермографе. Анализ по газовыделению подтвердил высокую степень чистоты указанных соединений.

Трифенилалюминий был получен в лабораторных условиях обменной реакцией дифенилртути с алюминием [5]. Отметим, что в отличие от других AlR_3 трифенилалюминий является твердым веществом, трудно растворимым в *n*-гептане.

Треххлористый титан был получен при восстановлении четыреххлористого титана водородом по методу, описанному в руководстве Брауэра [6]. Треххлористый титан имел окраску, свойственную α -модификации.

Операции с $TiCl_3$ и AlR_3 проводили в специальном ящике в атмосфере аргона.

Для работы использовали образцы $TiCl_3$ определенной степени измельченности и тщательно очищенные от следов $TiCl_4$ прогреванием в высоком вакууме.

Описание проведения опытов. После того как колбы были наполнены пропиленом до 2 ат, боретка наполнена *n*-гептаном и ампулы с $TiCl_3$ и AlR_3 введены в установку, реактор с прилегающими к нему частями тренировали под вакуумом ($\sim 10^{-3}$ мм) в течение нескольких часов. Затем разбивали ампулы (как пра-

вило, вначале ампулу с AlR_3). Содержимое каждой из ампул смывали в реактор n -гептаном.

Дальнейшими операциями были подача воды при температуре опыта из термостата в рубашку реактора, приведение во вращение мешалки и растворение пропилена в реакционной среде. Процесс растворения пропилена занимал не более 2—4 мин.

Давление пропилена в реакционном сосуде составляло 170—300 мм рт. ст. Опыты проводили в интервале от 40 до 70°.

Обработка экспериментальных данных. Экспериментально определяемые величинами являлись скорость полимеризации пропилена при постоянном давлении и стереоизомерный состав полипропилена. Скорость определяли по количеству израсходованного пропилена в ходе полимеризации за единицу времени. Так как скорость полимеризации пропилена пропорциональна давлению или концентрации мономера и количеству TiCl_3 [1, 2], то

$$w = \frac{dN}{dt} = k c_{\text{C}_2\text{H}_4} G_{\text{TiCl}_3} = k K_\Gamma p_{\text{C}_2\text{H}_4} G_{\text{TiCl}_3}, \quad (1)$$

где k — константа скорости, K_Γ — константа Генри и $c_{\text{C}_2\text{H}_4}$ — концентрация пропилена в n -гептане. Если w имеет размерность моль $\text{C}_2\text{H}_4/\text{мин.}$, а $c_{\text{C}_2\text{H}_4}$ — моль $\text{C}_2\text{H}_4/\text{л}$, то k будет иметь размерность

$$k = \frac{w}{c_{\text{C}_2\text{H}_4} G_{\text{TiCl}_3}} \text{ л/мин} \cdot \text{г TiCl}_3 \quad (1a)$$

Для вычисления концентраций пропилена нами использовались как наши, так и литературные данные [1, 2] о растворимости пропилена в n -гептане при нескольких температурах. В соответствии с указанными данными концентрация пропилена в n -гептане определяется формулой:

$$c_{\text{C}_2\text{H}_4} = 2,72 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{\frac{3260}{4,575 \cdot T}} p_{\text{C}_2\text{H}_4} \text{ моль/л} \quad (2)$$

где $p_{\text{C}_2\text{H}_4}$ выражено в ат.

Давление пропилена ($p_{\text{C}_2\text{H}_4}$) в зоне реакции определяли из соотношения:

$$p_{\text{C}_2\text{H}_4} = p_{\text{общ}} - p_{\text{гепт}}, \quad (3)$$

где $p_{\text{гепт}}$ — упругость паров гептана при температуре опыта. Энергии активации определяли обычным графическим способом.

Результаты опытов

Кинетика полимеризации пропилена. На рис. 2, *a* и *b* приведены зависимости констант скорости полимеризации от времени при постоянном давлении пропилена и 70° в зоне реакции для триэтилалю-

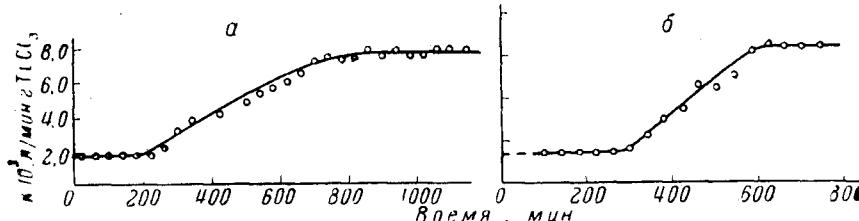


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации пропилена при постоянном давлении и 70° от времени: *a* — в присутствии TiCl_3 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 170 \text{ мм}$; *b* — в присутствии TiCl_3 и $\text{Al}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$, $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 164 \text{ мм}$.

миния и трипропилалюминия. Из приведенных кинетических кривых видно, что при проведении процесса полимеризации при постоянном давлении пропилена в ходе процесса можно отметить два участка: нестационарный, в течение которого скорость растет, и стационарный, когда ско-

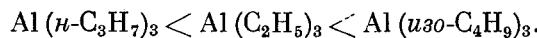
рость полимеризации постоянна. Характер кинетических зависимостей оказался аналогичным для различных алюминийалкилов. Отметим, что для системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и крупнодисперсного TiCl_3 наши данные совпадают с данными, имеющимися в литературе [1].

Так же как и в отмеченной работе, мы наблюдали зависимость периода установления постоянной скорости от давления пропилена в зоне реакции. Эту зависимость с удовлетворительной точностью можно выразить формулой

$$\tau_{1/2} = Q \cdot \frac{1}{P_{\text{C}_2\text{H}_5}}, \quad (4)$$

где $\tau_{1/2}$ — время достижения скорости, равной половине стационарной скорости.

Интересно отметить, что существует зависимость времени установления постоянной скорости полимеризации от природы взятого для полимеризации триалкилалюминия. Указанные времена, отнесенные к одинаковому давлению пропилена, возрастают в следующей последовательности:



Возрастание скорости, возможно, связано с увеличением поверхности TiCl_3 путем дробления кристаллов растущими полимерными цепями. Таким образом, например, объясняется возрастание скорости в начальный период в работе Натта [1]. Если это объяснение правильно, то стационарному участку, очевидно, должна соответствовать возросшая по сравнению с исходной поверхность катализатора. Трудно заранее сказать, будет ли развитие поверхности происходить одинаково при разных температурах. Это создает определенные трудности при изучении температурной зависимости скорости полимеризации. Чтобы исключить эти трудности, измерение температурной зависимости производилось нами в ходе одного опыта на одном образце TiCl_3 следующим образом. При наиболее высокой из исследованных температур (70°) процесс проводили до установления постоянной скорости полимеризации. После этого производили измерения скорости последовательно при 60, 50 и 40°. Затем повторяли измерение скорости при 70°. При этом обычно наблюдалось некоторое возрастание скорости, что указывало на изменение активности катализатора в ходе измерений. В связи с этим снова производили измерение температурной зависимости и повторяли измерение скорости реакции при 70°. Близкое соответствие скоростей при 70° указывало на то, что достигнуто стабильное состояние катализатора, и, следовательно, найденные значения констант могут быть отнесены к одной и той же поверхности.

В табл. 1 приведены значения констант скорости полимеризации на стационарном участке при различных температурах и величины энергий активации, вычисленные на основании полученных данных. Зависимость скорости от температуры исследовали при молярном отношении $\text{AlR}_3 : \text{TiCl}_3 \approx 3 : 1$.

Таблица 1

Значения констант скорости и величины энергий активации при полимеризации пропилена в присутствии TiCl_3 и различных алюминийалкилов

AlR_3	$\frac{\text{AlR}_3}{\text{TiCl}_3}$	$k \cdot 10^3 \text{ л./мин}\cdot\text{г TiCl}_3$					
		70°	60°	50°	40°	30°	$E, \text{ккал/моль}$
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	2,84	9,9	5,65	3,03	1,48		13,6
$\text{Al}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3$	3,24		7,51	4,50	2,31	1,098	13,4
$\text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$	3,28	7,9	4,97	2,48	0,99		14,2
$\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	3,45	2,29	1,28	0,65	0,36		13,2

На рис. 3 графически представлена зависимость скорости полимеризации от температуры.

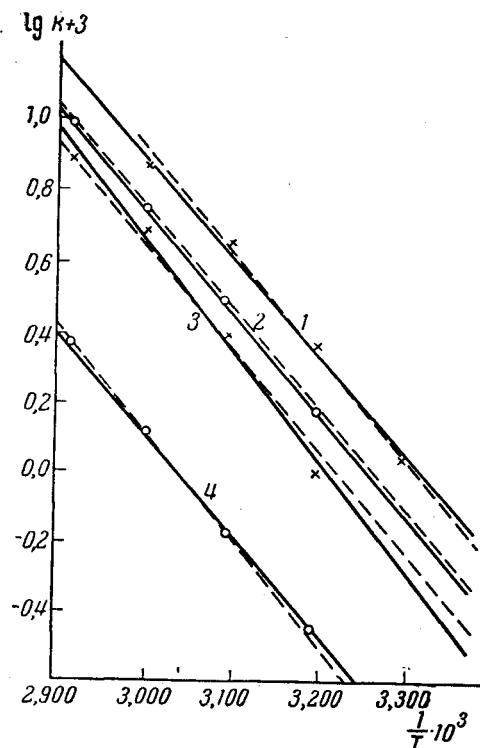
Как видно из табл. 1, при любой из исследованных температур константы скорости для различных AlR_3 имеют близкие значения. Наименьшая константа наблюдалась для трифенилалюминия — она примерно в 6 раз меньше константы наиболее активного из применяющихся сокатализаторов — трипропилалюминия.

Из приведенной таблицы видно, что величины энергий активации также оказались близкими: максимальное различие составляет 1 ккал, что лежит в пределах ошибок опыта.

В литературе имеются данные о кинетике полимеризации пропилена в системе TiCl_3 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. В работах Натта с сотрудниками [1,2] для крупнодисперсных образцов TiCl_3 было найдено значение энергии акти-

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации пропилена от температуры для различных AlR_3 .

Пунктирные линии — соответствующие зависимости, если E для всех изученных AlR_3 одинакова (13500 ккал/моль): 1 — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; 2 — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; 3 — $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$; 4 — $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$



вации, равное 14000 ккал/моль; константа скорости при 70°, вычисленная нами (в размерности, принятой в настоящей работе), равна $9,6 \cdot 10^{-3}$ л/мин · г TiCl_3 . В нашей работе для этой катализитической системы получены практически те же результаты (см. табл. 1).

Интересно отметить, что близкое значение энергии активации (13 000 ккал/моль) было получено нами также при использовании в качестве

Таблица 2

Зависимость стереоизомерного состава полипропилена от природы AlR_3 , при полимеризации пропилена на комплексном катализаторе TiCl_3 и AlR_3 (растворитель *n*-гептан, $\text{AlR}_3/\text{TiCl}_3 \sim 3$, моли)

AlR_3	Полипропилен, нерастворимый в кипящем гептане, % (изотактический)	Полипропилен, растворимый в кипящем гептане и нерастворимый в холодном, % (блоксополимер)	Полипропилен, растворимый в холодном гептане, % (атактический)
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	79,4	7,5	13,1
$\text{Al}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3$	71,8	10,8	17,4
$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$	74,5	9,6	15,9
$\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	65,4	13,6	21,0
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	81,5	5,3	13,2
$\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{J}^1$	68,9		

¹ В присутствии $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{J}$ наблюдалась очень низкая скорость полимеризации пропилена.

сокатализатора $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Однако в этом случае наблюдалась плохая воспроизводимость величин констант скорости при использовании диэтилалюминийхлорида разного приготовления.

Стереоизомерный состав полипропилена. В табл. 2 приведен стереоизомерный состав полипропилена, полученного в присутствии TiCl_3 и различных алкильных и галоидозамещенных соединений алюминия. Фракционирование производили по известной методике [7] обработкой полимера n -гептаном при 20° и температуре кипения.

Стереоизомерный состав полимера, полученного с применением $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$, оказался одинаковым.

Максимальная разница в содержании изотактических структур наблюдалась для $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ и составила 16%.

Обсуждение полученных результатов

Скорость полимеризации пропилена определяется следующим выражением:

$$w_p = k_p S_{\text{TiCl}_3} c_p^* c_{\text{C}_2\text{H}_4}, \quad (5)$$

где k_p — константа роста; S_{TiCl_3} — поверхность TiCl_3 ; c_p^* — концентрация активных центров на единице поверхности TiCl_3 , участвующих в данный момент в росте полимерных цепочек; $c_{\text{C}_2\text{H}_4}$ — концентрация пропилена в n -гептане. До сих пор не выяснен вопрос, из какого состояния олефин вступает в реакцию: из адсорбированного или из раствора. При выводе уравнения полагали, что олефин входит в реакцию без предварительной стадии адсорбции на поверхности катализатора.

Из общего числа активных центров (c_p^*), присутствующих на единице поверхности TiCl_3 , следует выделить центры, на которых растут полимерные цепи в данный момент времени (c_p^*), и центры, на которых в тот же момент времени не происходит роста полимерных цепей (c_i^*). Очевидно, что

$$c_0^* = c_p^* + c_i^*. \quad (6)$$

Под актами инициирования полимеризации нами понимаются акты внедрения первых молекул мономера. В таком случае скорость инициирования равна:

$$w_i = k_i S_{\text{TiCl}_3} c_i^* c_{\text{C}_2\text{H}_4}, \quad (7)$$

где k_i — константа инициирования. Под актами роста полимерной цепи понимаются все последующие акты внедрения мономерных звеньев, для которых константы скорости полагаются одинаковыми. Выражение для скорости роста было написано выше [формула (5)].

В стационарной области полимеризации должно выполняться следующее соотношение:

$$w_i = \frac{1}{v} \cdot w_p, \quad (8)$$

где v — степень полимеризации. Подставляя в (8) выражение скоростей (5) и (7) и выражая $c_i^* = c_0^* - c_p^*$, согласно формуле (6), находим, что

$$c_p^* = \frac{k_i}{\frac{1}{v} k_p + k_i} \cdot c_0^*. \quad (9)$$

Подставляя найденное выражение для c_p^* (9) в формулу (5), находим:

$$w_p = \frac{\frac{k_p k_i}{1/v k_p + k_i}}{S_{\text{TiCl}_3} c_0^* c_{\text{C}_2\text{H}_4}}. \quad (10)$$

Согласно приведенному выражению скорость полимеризации в общем случае имеет сложную зависимость от температуры. Температурный коэффициент реакции определяется константой роста, константой иницииро-

вания и в неявном виде (через степень полимеризации) скоростью обрыва полимерных цепей.

Переходя к анализу результатов данной работы, заметим, что приводимые в табл. 1 эффективные константы относятся к стационарной области и в свете вышеизложенного имеют следующее выражение:

$$k = \frac{k_p k_i}{\frac{1}{v} k_p + k_i} S_{TiCl_3} c_0^* \quad (11)$$

Как величины констант инициирования (k_i), так и их энергии активации должны существенно зависеть от природы взятых в качестве сокатализаторов различных AlR_3 , поскольку на скорость внедрения первого мономера природа алкильной группы должна оказывать сильное влияние. В то же время константы роста (k_p) для различных AlR_3 должны быть практически одинаковыми. Здесь предполагается ступенчатая полимеризация, при которой алкильная группа, связанная с Al или Ti , с ростом полимерной цепочки удаляется от активной связи.

На опыте наблюдалась практически одинаковая температурная зависимость скорости полимеризации для различных AlR_3 . Энергия активации для всех исследованных соединений равна $13\ 500 \pm 400$ ккал/моль. Это позволяет сделать вывод о том, что экспериментально измеряются константы роста полимерной цепи.

Действительно, как нетрудно видеть из формулы (11), это может иметь место, если выполняется условие

$$k_i \gg \frac{1}{v} \cdot k_p.$$

В этом случае

$$k = k_p S_{TiCl_3} c_0^* = A S_{TiCl_3} c_0^* e^{-E_p/RT}.$$

Значения предэкспоненциальных множителей для различных AlR_3 , рассчитанные при указанной величине энергии активации, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Значения предэкспоненциальных множителей $A S_{TiCl_3} c_0^*$ для различных AlR_3
($E = 13,5$ ккал/моль)

AlR_3	$Al(C_2H_5)_3$	$Al(\text{н-}C_5H_7)_3$	$Al(\text{изо-}C_4H_9)_3$	$Al(C_6H_5)_3$
$A S_{TiCl_3} c_0^* \text{ л/мин} \cdot \text{г TiCl}_3$	$4,0 \cdot 10^6$	$6,02 \cdot 10^6$	$3,15 \cdot 10^6$	$0,9 \cdot 10^6$

Из таблицы следует, что для изученных AlR_3 предэкспоненты имеют близкие значения. Заметно отличается лишь предэкспонент для $Al(C_6H_5)_3$.

Следует затронуть еще один вопрос, связанный с механизмом полимеризации олефинов на гетерогенных комплексных катализаторах. Обычно предполагается, что нарастание полимерной цепочки происходит вследствие взаимодействия с активным центром молекулы олефина, предварительно адсорбированной на поверхности катализатора. Однако не исключена другая возможность вхождения мономера в реакцию полимеризации. Можно предположить, что нарастание цепочки полимера происходит при соударении молекулы олефина, находящейся в растворе, с поверхностью $TiCl_3$, на которой находятся активные центры.

Нами была вычислена возможная при этом скорость полимеризации и сопоставлена с экспериментально наблюдаемым значением. Из анализа данных Натта [2] об адсорбции триэтилалюминия на треххлористом титане следует, что при полимеризации поверхность $TiCl_3$ практически пол-

ностью заполнена молекулами $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Примем, что все адсорбированные молекулы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ образуют активные центры. В таком случае практически каждое соударение молекулы олефина с поверхностью TiCl_3 должно приводить к столкновению с активным центром.

Используя формулу для числа ударов молекул о поверхность [8]¹, находим число ударов молекул, приходящихся на единицу поверхности TiCl_3 при 70° и при давлении пропилена, равном 1 ат за 1 сек.:

$$n = \frac{N_0 P}{(2\pi MRT)^{1/2}} = \frac{6 \cdot 0.6 \cdot 10^{23} \cdot 1.01 \cdot 10^6}{(2\pi \cdot 42 \cdot 8.31 \cdot 10^7 \cdot 343)^{1/2}} = 2.2 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1},$$

где N_0 — число Авогадро; P — давление пропилена, выраженное в барах; $R = 8.31 \cdot 10^7$; n — число ударов молекул пропилена на 1 см² за 1 сек.

Расчетная скорость полимеризации на 1 г TiCl_3 равна:

$$w_{\text{расч}} = n \cdot S_{\text{TiCl}_3} e^{-\frac{13600}{RT}} = 2.2 \cdot 10^{23} \cdot 5 \cdot 10^4 \cdot 10^{-\frac{13600}{4.575 \cdot 343}} = \\ = 2.5 \cdot 10^{19} \text{ молекул/сек} \cdot \text{г TiCl}_3,$$

где S_{TiCl_3} — поверхность 1 г TiCl_3 , равная 5 м².

Наблюдаемая в действительности при указанных выше условиях скорость полимеризации равна: $w_{\text{наб}} = k \cdot c_{\text{C}_2\text{H}_5}$.

Опытное значение константы при 70° равно $9.9 \cdot 10^{-3}$ л/мин·г TiCl_3 . Концентрация пропилена в жидкой фазе, соответствующая давлению газообразного пропилена в 1 ат при 70° , равна 0,045 моль/л. Отсюда

$$\text{или } w_{\text{наб}} = 9.9 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{60} \cdot 0.045 \cdot 6.06 \cdot 10^{23} \text{ молекул/сек} \cdot \text{г TiCl}_3 \\ w_{\text{наб}} = 4.5 \cdot 10^{18} \text{ молекул/сек} \cdot \text{г TiCl}_3.$$

Таким образом, вычисленная скорость оказалась в 5 раз больше наблюдаемой. Учитывая приближенный характер расчета, совпадение можно считать удовлетворительным. Приведенный расчет в какой-то мере подтверждает реальность сделанного предположения.

Авторы выражают благодарность А. Ф. Попову за предоставление металлоорганических соединений алюминия.

Выводы

1. В работе изучалась кинетика полимеризации пропилена в присутствии TiCl_3 и различных AlR_3 : $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(n\text{-C}_8\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(iz\text{o-C}_4\text{H}_9)_3$ и $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.
2. Для указанных соединений алюминия определены константы скорости полимеризации в интервале от 40 до 70° , которые оказались близкими.
3. Для указанных сокатализаторов определены также энергии активации, которые практически оказались одинаковыми (13.500 ± 400 кал/моль).
4. Изучен стереоизомерный состав полипропилена в зависимости от природы применяемого сокатализатора.
5. Обсуждаются некоторые вопросы, связанные с механизмом полимеризации.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
27 IX 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, J. Pasquon, E. Giachetti, Angew. Chem., 69, 213, 1957.
2. G. Natta, J. Polymer Sci., 34, 21—48, 1959.
3. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Longi, Gazz. chim. ital., 88, 219, 1958.
4. G. Hesse, H. Schildknecht, Angew. Chem., 67, 739, 1955.
5. Сб.: Синтез металлоорганических соединений, Изд. АН СССР, М., в. 4, 1945, стр. 83.

¹ Указанную формулу неоднократно использовали для расчета скорости реакции в растворах [9] и она приводила к удовлетворительным результатам.

6. Г. Браузер, Руководство по препаративной неорганической химии, Изд. ин. лит., М., 1956, стр. 547.
7. G. Natta, J. Pasquon, E. Giachetti, Makromolek. Chem., 24, 258, 1957.
8. Э. Гуггенгейм, Дж. Пруд, Физико-химические расчеты, Изд. ин. лит., М., 1958.
9. Е. А. Мельви - Хьюз, Кинетика реакций в растворах, ГОНТИ, 1938.

**KINETICS AND MECHANISM OF POLYMERIZATION OF α -OLEFINS
OVER COMPLEX CATALYSTS.**

**II. POLYMERIZATION OF PROPYLENE IN THE PRESENCE
OF TITANIUM TRICHLORIDE AND VARIOUS ALKYLALUMINUM COMPOUNDS**

A. P. Firsov, V. I. Tsverkova, N. M. Chirkov

S u m m a r y

The polymerization of propylene under the influence of α -TiCl₃ and various AlR₃ compounds has been investigated. The aluminum compounds were Al(C₂H₅)₃, Al(n-C₈H₁₇)₃, Al(i-C₄H₉)₃ and Al(C₆H₅)₃. The polymerization rate constants over the range 40–70°C. were found to be of close values for all the above co-catalysts and the activation energies practically the same (13500±400 cal/mole). The stereoisomeric composition of polypropylene gas has been determined in relation to the nature of the AlR₃ co-catalyst.