

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1967

УДК 66.095.26 : 678.742

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА НА $VCl_3 - AlR_3$.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ**

***Л. А. Новокшонова, Г. П. Берсенева, В. И. Цветкова,
Н. М. Чирков***

В предыдущих сообщениях [1—4] нами были изложены результаты исследования полимеризации пропилена на $VCl_3 - Al(C_4H_9\text{-изо})_3$ (ТИБА). В изученных условиях (температурный интервал 30—60°, $c_{Al} = 1,98 \text{ г/л}$, $c_{VCl_3} = 1,2 \text{ г/л}$) эта система обладала стабильной во времени катализитической активностью, за исключением начального отрезка времени. Подобное поведение системы в процессе полимеризации позволяло сделать вывод о ее химической стабильности. Однако, как оказалось при дальнейшем исследовании, полимеризация, катализированная системами $VCl_3 - AlR_3$, не всегда является стационарной во времени. Поэтому была изучена реакция VCl_3 с $Al(C_2H_5)_3$ (ТЭА) и ТИБА и кинетика полимеризации пропилена на системах $VCl_3 - T\text{ЭA}$ и $VCl_3 - \text{ТИБА}$ при достаточно больших концентрациях ТИБА.

Экспериментальная часть

Исследование полимеризации пропилена в присутствии VCl_3 и ТЭА проводили в *n*-гептане при 20—60°, концентрациях $VCl_3 1,2 \text{ г/л}$ и ТЭА $1,13 \text{ г/л}$ и постоянном давлении мономера 500 *мм* рт. ст. Подробно экспериментальные методы изложены в работах [1, 5].

На рис. 1 показана зависимость эффективной константы скорости $k_{\text{эфф}} = w / c_m g_{VCl_3}$ ($c_m = k_1 P_m$ — концентрация пропилена в гептане, P_m — давление пропилена, k_1 — константа Генри, g_{VCl_3} — навеска VCl_3 в г) от времени при разных температурах. Из рис. 1 видно, что при 30° (кривая 1) общий характер кинетической кривой такой же, как и в случае системы $\alpha\text{-TiCl}_3 - T\text{ЭA}$ [5, 6]. Скорость сохраняется постоянной длительное время. Однако при более высоких температурах вид кинетической кривой резко меняется: кривая проходит через максимум, после чего наблюдается более или менее резко выраженный спад. С повышением температуры уменьшается время достижения максимальной скорости, и падение скорости после достижения максимума становится более быстрым.

В области температур 30° и ниже, где не наблюдалось падения скорости во времени, энергия активации полимеризации равна 14,4 *ккал/моль*. Энергия активации полимеризации пропилена на $\alpha\text{-TiCl}_3 - T\text{ЭA}$ равна 14,2 *ккал/моль* [5], а на $VCl_3 - \text{ТИБА}$ — 12,9 *ккал/моль* [1].

Интересно, что, если при 30° достигнуть стационарной скорости и затем повысить температуру до 40°, то устанавливается постоянная в течение некоторого времени (~ 30 мин.) скорость $k_{\text{эфф}} = 14 \cdot 10^{-3} \text{ л/мин} \cdot \text{г}$, т. е. отвечающая найденной энергии активации. Если же при 40° проводить отдельный опыт, то максимальная скорость (рис. 1) в два раза ниже указанной.

Изучение кинетики полимеризации пропилена на $VCl_3 - \text{ТИБА}$ проводили при 60°, давлении пропилена 280 *мм* рт. ст. и постоянной концентрации VCl_3 , равной 1,2 *г/л*.

На рис. 2 приведена зависимость эффективной константы скорости от времени. При молярном соотношении $Al : V = 1,3 : 1$ (концентрация ТИБА 1,98 *г/л*) (кривая 1) после первоначального разгона устанавливается постоянная скорость. При более же высоких соотношениях скорости процесса проходит через максимум и затем падает. Следует заметить, что при соотношении $Al : V$, равном 1,3 : 1, в случае

ТЭА при тех же временах реакции и температуре уже происходит значительное падение скорости.

Чтобы понять причину дезактивации системы, было изучено валентное состояние ванадия в твердой фазе катализатора после взаимодействия VCl_3 с алюминийалкилом. Для этого компоненты катализатора и *n*-гептан вводили в токе сухого чистого аргона в стеклянную ячейку с рубашкой для термостатирования. Устанавливали нужную температуру и ячейку помещали на магнитную мешалку. Реакцию осуществляли в атмосфере аргона в отсутствие мономеров. Затем твердую фазу промывали чистым сухим гептаном и анализировали на содержание ванадия разных валентностей потенциометрическим титрованием раствором сульфата церия [7].

Было найдено, что в гетерогенной части катализатора и в случае ТЭА (как и в работе [7]), и в случае ТИБА при определенных условиях опыта присутствует двухвалентный ванадий.

На рис. 3 показана зависимость содержания VCl_2 в гетерогенной части катализатора после реакции с ТЭА от времени для 50 и 60° ($\text{Al} : \text{V} = 1,3 : 1$). Количество VCl_2 в катализаторе растет во времени и с повышением температуры. Скорость образования VCl_2 во времени резко падает. Интересно, что при исследованных условиях степень восстановления VCl_3 невелика. При 30° через 7 час. после начала опыта в катализаторе не было обнаружено двухвалентного ванадия. При 40° процесс восстановления, по-видимому, идет, но весьма медленно, так как через 3 часа было обнаружено ~0,5% VCl_2 , результат находится в пределах ошибки измерения.

На примере системы VCl_3 — ТИБА было изучено влияние концентрации алюминийалкила на степень восстановления VCl_3 . Как видно из рис. 4, степень восстановления VCl_3 сильно зависит от концентрации AlR_3 : если через час после начала опыта при соотношении $\text{Al} : \text{V} = 1,3 : 1$ в катализаторе не был обнаружен VCl_2 , то при соотношении 14 : 1

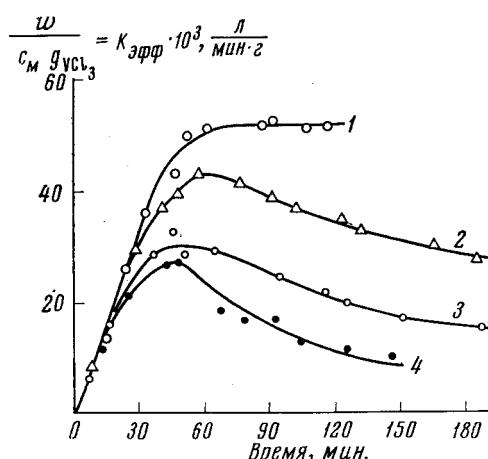


Рис. 2

Рис. 2. Изменение скорости полимеризации пропилена на VCl_3 — ТИБА во времени при различных концентрациях ТИБА 60°, $c\text{VCl}_3 = 1,2 \text{ г/л}$, $P_{\text{C}_3\text{H}_6} = 280 \text{ мм рт. ст.}$ ($c_{\text{C}_3\text{H}_6} = 0,137 \text{ моль/л}$); $\text{Al} : \text{V}$: 1 — 1,3 : 1,2 — 2,8 : 1, 3 — 5,3 : 1, 4 — 14 : 1

Рис. 3. Изменение степени восстановления VCl_3 во времени:
1 и 2 — при помощи ТЭА, $c\text{VCl}_3 = 1,2 \text{ г/л}$, $c\text{TЭА} = 1,13 \text{ г/л}$; 3 — при помощи ТИБА, $c\text{VCl}_3 = 1,2 \text{ г/л}$, $c\text{ТИБА} = 21,3 \text{ г/л}$; 1 — 50°, 2 и 3 — 60°

катализатор содержал через 1 час уже 9,8% двухвалентного ванадия (температура 60°, $c\text{VCl}_3 \approx 1,2 \text{ г/л}$).

Так же, как и в случае ТЭА, степень восстановления VCl_3 , ТИБА зависит от времени взаимодействия (рис. 3, кривая 3).

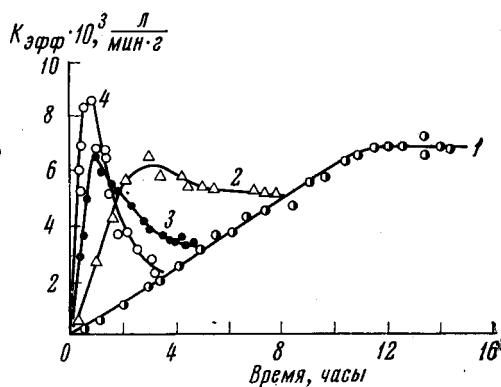


Рис. 1. Изменение скорости полимеризации пропилена на VCl_3 — ТЭА во времени при разных температурах:

$c\text{VCl}_3 = 1,2 \text{ г/л}$, $c\text{TЭА} = 1,13 \text{ г/л}$, $P_{\text{C}_3\text{H}_6} = 500 \text{ мм рт. ст.}$ ($c_{\text{C}_3\text{H}_6} = 0,246 \text{ моль/л}$); 1 — 30°, 2 — 40°, 3 — 50, 4 — 60°

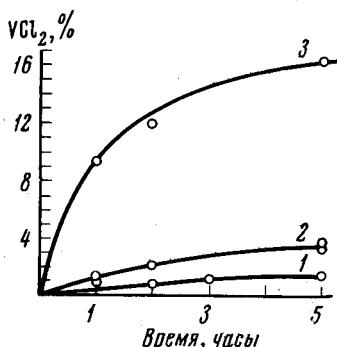


Рис. 3

Из сравнения приведенных данных видно, что действие ТЭА, являющегося более сильным восстановителем, проявляется при более низких концентрациях и меньших временах взаимодействия.

Поскольку известно, что VCl_2 обладает, по сравнению с VCl_3 , гораздо меньшей катализитической активностью, понятно, что взаимодействие VCl_3 и AlR_3 с образованием VCl_2 , приводящее к модифицированию катализирующей поверхности, не может не отразиться на кинетике полимеризации.

Процесс взаимодействия $MeCl_3$ с AlR_3 обычно представляют состоящим из двух стадий: алкилирования Me с заменой одного атома хлора на R с образованием $MeCl_2R$ и последующего образования из него $MeCl_2$, возможно, путем взаимодействия с молекулой AlR_3 [8].

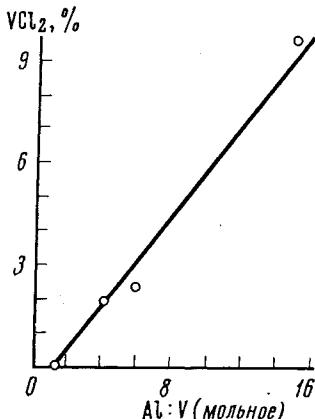


Рис. 4

Рис. 4. Степень восстановления VCl_3 триизобутилалюминием через 1 час после начала реакции в зависимости от концентрации ТИБА (60° , $c_{VCl_3} = 1,2 \text{ г/л}$)

Рис. 5. Изменение скорости полимеризации пропилена во времени на VCl_3 — ТИБА при $P_{C_3H_6} = 63 \text{ мм рт. ст.}$; 60° :

1 — $c_{Al} = 5 \text{ г/л}$, 2 — $c_{Al} = 7,8 \text{ г/л}$. По оси ординат: $k_{\text{эфф}} = w/c_M \cdot g_{VCl_3} \cdot 10^3 \text{ л/мин} \cdot g$ (A)

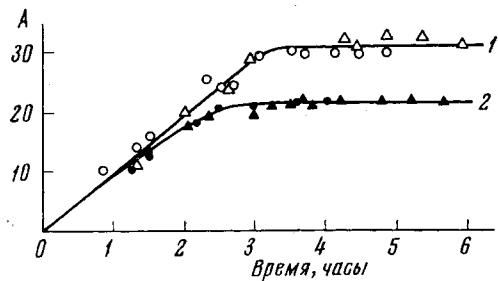


Рис. 5

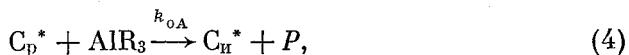
Кроме того, мономер, очевидно, оказывает влияние на скорость дезактивации при восстановлении VCl_3 , причем, чем выше давление мономера, тем быстрее идет дезактивация системы: как видно из рис. 5, полимеризация пропилена при низком давлении (63 мм рт. ст.) имеет практически стационарный характер даже при значительных концентрациях ТИБА.

Кроме того, мономер, очевидно, оказывает влияние на скорость дезактивации при восстановлении VCl_3 , причем, чем выше давление мономера, тем быстрее идет дезактивация системы: как видно из рис. 5, полимеризация пропилена при низком давлении (63 мм рт. ст.) имеет практически стационарный характер даже при значительных концентрациях ТИБА.

Обсуждение результатов

Система VCl_3 — AlR_3 является гетерогенным комплексным катализатором. Активные для полимеризации центры образуются, вероятно, хемосорбцией металлогорганического соединения на поверхности VCl_3 . Как уже говорилось ранее [1, 9], возможны два вида центров: центры инициирования, к которым не присоединено еще ни одной молекулы мономера, и активные центры роста, на которых в данный момент происходит рост полимерных цепочек. По-видимому, при всех исследованных условиях общее число активных центров $[C_o^*]$, находящихся на поверхности, постоянно.

Как было показано [1, 3, 4], при использовании системы VCl_3 — ТИБА процесс полимеризации пропилена включает стадии инициирования (акт присоединения первой молекулы мономера), роста и ограничения роста цепи с участием мономера, ТИБА и происходящего спонтанно. Было найдено, что константа скорости спонтанного ограничения роста цепи на два порядка ниже таковых с участием мономера и ТИБА, а константы скорости актов инициирования после спонтанного обрыва цепи и с участием ТИБА близки по величине. Если константа скорости инициирования после обрыва цепи мономером также по величине близка к указанным выше константам скоростей инициирования, то, пренебрегая спонтанным ограничением роста цепи и принимая во внимание возможную дезактивацию активных центров вследствие восстановления VCl_3 , общую схему процесса полимеризации можно представить следующим образом:



где C_{ii}^* — активные центры инициирования, C_p^* — активные центры роста цепи; M — мономер; k_{ii} , k_p , k_{om} , k_{oA} , k_b — константы скорости актов инициирования, роста, обрыва цепи мономером и AlR_3 и константа скорости дезактивации активных центров путем восстановления VCl_3 соответственно; C — неактивные центры.

В таком случае изменение во времени числа активных центров роста можно представить уравнением:

$$\frac{d[C_p^*]}{dt} = k_{ii}c_M[C_{ii}^*] - k_{om}c_M[C_p^*] - k_{oA}c_{Al}[C_p^*] - k_b c_{Al}[C_p^*], \quad (7)$$

а общего числа активных центров, равного сумме центров роста и инициирования, уравнением:

$$\frac{d([C_p^*] + [C_{ii}^*])}{dt} = -k_b c_{Al}([C_p^*] + [C_{ii}^*]). \quad (8)$$

В начальный момент времени общее число активных центров $[C_p^*] + [C_{ii}^*]$ равно $[C_o^*]$. После интегрирования получаем:

$$[C_p^*] + [C_{ii}^*] = [C_o^*] e^{-k_b c_{Al} t}, \quad (9)$$

$$[C_{ii}^*] = [C_o^*] e^{-k_b c_{Al} t} - [C_p^*]. \quad (10)$$

Подставляем (10) в (7):

$$\begin{aligned} \frac{d[C_p^*]}{dt} = & -(k_{om}c_M + k_{oA}c_{Al} + k_{ii}c_M + k_b c_{Al})[C_p^*] + \\ & + k_{ii}c_M[C_o^*]e^{-k_b c_{Al} t}. \end{aligned} \quad (11)$$

После интегрирования:

$$[C_p^*] = \frac{k_{ii}c_M[C_o^*]}{k_{om}c_M + k_{oA}c_{Al} + k_{ii}c_M} (1 - e^{-(k_{om}c_M + k_{oA}c_{Al} + k_{ii}c_M)t}) e^{-k_b c_{Al} t}. \quad (12)$$

В таком случае изменение скорости полимеризации во времени будет выражаться уравнением:

$$w = \frac{k_{ii}k_p c^2 M [C_o^*]}{k_{om}c_M + k_{oA}c_{Al} + k_{ii}c_M} (1 - e^{-(k_{om}c_M + k_{oA}c_{Al} + k_{ii}c_M)t}) e^{-k_b c_{Al} t}. \quad (13)$$

Это уравнение, являющееся произведением двух экспонент, дает в координатах $w - t$ кривую с максимумом, причем, чем выше концентрация алюминийалкила, тем меньше максимум скорости и ниже лежит кривая дезактивации; время достижения максимальной скорости должно немножко уменьшаться с ростом концентрации AlR_3 , что и наблюдалось на опыте (рис. 2).

Если реакция VCl_3 с AlR_3 , приводящая к дезактивации системы, не наблюдается, то уравнение скорости имеет вид:

$$w = \frac{k_{ik} k_p c_M^2 [C_0^*]}{k_{OM} c_M + k_{OA} c_{Al} + k_{iM} c_M} (1 - e^{-(k_{OM} c_M + k_{OA} c_{Al} + k_{iM} c_M) t}). \quad (14)$$

Оно описывает кинетические кривые типа кривой 1 рис. 2. При достаточно больших t получаем уравнение для величины стационарной скорости полимеризации при условии равенства всех констант скоростей инициирования:

$$w = \frac{k_{ik} k_p c_M^2 [C_0^*]}{k_{OM} c_M + k_{OA} c_{Al} + k_{iM} c_M}, \quad (15)$$

которое использовалось ранее [1, 9].

Таким образом, имея кинетические кривые полимеризации, полученные в одних и тех же условиях, но в одном случае в отсутствие заметного восстановления VCl_3 (уравнение (14)), а в других — при наличии такого восстановления (уравнение (13)) (путем использования больших концентраций AlR_3), можно найти фактор дезактивации активных центров вследствие восстановления VCl_3 $e^{-k_b c_{Al} t}$ в случае, если давление мономера было достаточно большим, а использованные концентрации алюминийалкила не слишком велики, так чтобы обрывом на AlR_3 можно было пренебречь по сравнению с обрывом на мономере. Константа скорости ограничения роста цепи мономером примерно в два раза выше таковой с участием AlR_3 . Разделив соответствующие одним и тем же моментам времени t ординаты кривых 2, 3 и 4 рис. 2 на ординаты кривой 1, найдем

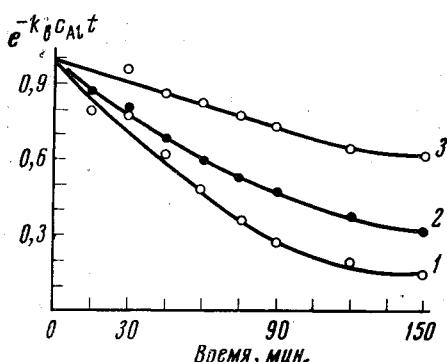


Рис. 6

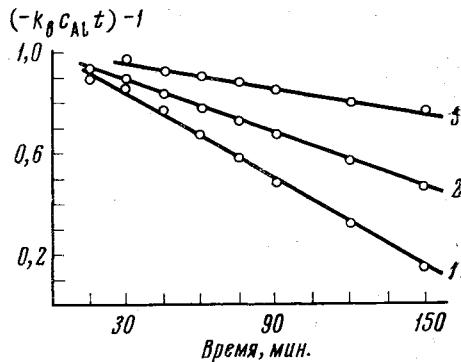


Рис. 7

Рис. 6. Дезактивация активных центров полимеризации во времени для системы VCl_3 — ТИБА:

60° , $cVCl_3 = 1,2 \text{ г/л}$, $P_{C_3H_6} = 280 \text{ мм рт. ст.}$; $Al : V : 1 - 14 : 1$, $2 - 5,3 : 1$, $3 - 2,8 : 1$

Рис. 7. Зависимость величины $(-k_b c_{Al} t) - 1$ от времени для разных концентраций ТИБА, 60° .

Номера кривых отвечают номерам кривых на рис. 6

зависимость величины $e^{-k_b c_{Al} t}$ от времени для разных концентраций ТИБА (рис. 6). В координатах $(-k_b c_{Al} t) - t$ кривые рис. 6 дают линейные зависимости (рис. 7), из которых можно определить $k_b c_{Al}$. В области концентраций ТИБА до $4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ соблюдается линейная зависимость $k_b c_{Al}$ от c_{Al} , а найденная отсюда k_b при 60° равна $0,18 \text{ л/мин}\cdot\text{моль}$. При больших концентрациях ТИБА наблюдается отклонение от линейной зависимости.

Если разложить в ряд входящие в уравнение (13) экспоненты, то при малых временах t получим уравнение, описывающее начальный участок кинетической кривой полимеризации — период ускорения процесса:

$$\frac{w}{c_m} = k_{ii} k_p c_m [C_o^*] t (1 - k_b c_A t). \quad (16)$$

Если происходит дезактивация активных центров восстановлением VCl_3 , то, согласно этому уравнению, на участке ускорения в координатах $w/cm — t$ должно наблюдаться отклонение от линейной зависимости с ростом времени и концентрации алюминийалкила.

Если нет дезактивации активных центров, то уравнение (16) имеет вид:

$$\frac{w}{c_m} = k_{ii} k_p c_m [C_o^*] t, \quad (17)$$

что в координатах $w/cm — t$ дает проходящую через начало координат прямую с тангенсом угла наклона $k_{ii} k_p c_m [C_o^*]$.

Таким образом, для различных моментов времени скорость полимеризации на начальном участке кинетической кривой должна быть пропорциональна квадрату концентрации мономера и времени t . На рис. 8 приведена зависимость $w/cm g_{VCl_3} \cdot t = k_{ii} k_p c_m [C_o^*] \cdot t$ от c_m . Величины $w/cm \cdot g_{VCl_3} \cdot t$ были определены из начальных периодов ускорения процесса на системе VCl_3 — ТИБА при 60° и разных давлениях мономера в отсутствие восстановления VCl_3 . Как видно из рисунка, действительно наблюдается линейная зависимость величины $w/cm g_{VCl_3} \cdot t$ от c_m . Найденное отсюда значение $k_{ii} k_p [C_o^*]$ при 60° равно $8,40 \cdot 10^{-3}$ л²/моль·мин²·г. Таким образом, начальный период ускорения на кинетической кривой, согласно уравнениям (13) и (17), можно интерпретировать как связанный с наличием медленного инициирования роста цепи.

Ранее [3] нами были определены отношения констант скоростей ограничения роста цепи мономером, ТИБА и спонтанно к константе скорости роста $1/\gamma(k_{om}/k_p) = 2,4 \cdot 10^{-4}$, $1/\gamma k_{oA}/k_p = 1,4 \cdot 10^{-4}$, $1/\gamma(k_{osp}/k_p) = 0,62 \cdot 10^{-5}$, а также константы скорости инициирования после обрыва цепи ТИБА $1/\gamma k_{ia} [C_o^*] = 0,58 \cdot 10^{-5}$ л/мин·г и роста цепи $k_p [C_o^*] = 0,71 \cdot 10^{-1}$ л/мин·г при 60° [$\bar{M}_w / \bar{M}_n = \gamma$]. На основании полученных кинетических данных теперь представляется возможным оценить общее число активных центров C_o^* и константы скорости отдельных стадий полимеризации пропилена на VCl_3 — ТИБА.

Общее число первоначально присутствующих на поверхности активных центров C_o^* для данного VCl_3 оказалось равным $0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/г. Если учесть, что использованные нами образцы VCl_3 имели удельную поверхность порядка 5 м²/г, то найденное число активных центров соответствует практически полному заполнению поверхности VCl_3 алюминийалкилом. Натта с сотр. [6], путем использования ТЭА с меченным углеродным атомом в этильных группах, для образца $\alpha = TiCl_3$ с удельной поверхностью того же порядка, как и у использованного нами VCl_3 , получили для C_o^* величину $0,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

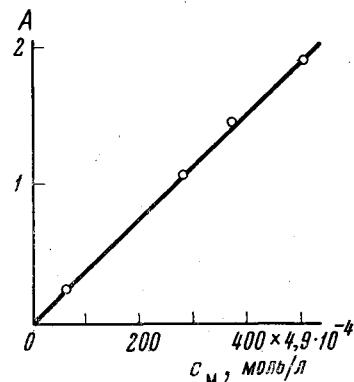


Рис. 8. Зависимость величины $w/cm g_{VCl_3} \cdot t = k_{ii} k_p c_m [C_o^*]$ от концентрации мономера при стационарной полимеризации на системе VCl_3 — ТИБА:
 60° , $c_{VCl_3} = 1,2 \text{ г/л}$, $c_{Al} = 1,98 \text{ г/л}$. По оси ординат: $w/cm g_{VCl_3} \cdot t = k_{ii} k_p \cdot [C_o^*] c_m \cdot 10^3, \text{ л/мин}^2 \cdot \text{г} (A)$

Значения констант скоростей отдельных актов полимеризации пропилена на VCl_3 — ТИБА при 60° таковы:

k_p , л/моль·мин	1400,	$k_{\text{осн}}$, мин $^{-1}$	0,0087,
$k_{\text{ом}}$, л/моль·мин	0,336,		
$k_{\text{оA}}$, л/моль·мин	0,196,	k_i , л/моль·мин	0,12

Значения максимального числа активных центров C_0^* и констант скоростей определены с точностью до $\gamma = \bar{M}_w/\bar{M}_n$, которое, по данным Девиса и Тобиаса, для полипропилена, полученного на системе VCl_3 — AlEt_3 , равно 4 [10].

Температурная зависимость величины $w/(c_m)^2 g_{\text{VCl}_3} \cdot t = k_i k_p [C_0^*]$ описывается законом Аррениуса. Определенная из нее для системы VCl_3 — ТИБА энергия активации, равная 34 ккал/моль, является суммой энергии активации роста и энергии активации инициирования, которая по своему смыслу является энергией активации инициирования после обрыва цепи ТИБА. Так как $E_p = 12,9$ ккал/моль, то $E_{\text{иA}} = 21$ ккал/моль. Энергии активации ограничения роста полимерной цепи мономером и триизобутилом алюминия по нашим данным соответственно равны 18,7 и 20,4 ккал/моль. Таким образом, константы скоростей отдельных актов полимеризации пропилена на VCl_3 — ТИБА в экспоненциальной форме равны: $k_i = 6,6 \cdot 10^{12} \exp(-21000/RT)$, $k_p = 4,3 \cdot 10^{11} \exp(-12900/RT)$, $k_{\text{ом}} = 6,7 \cdot 10^{11} \exp(-18700/RT)$, $k_{\text{оA}} = 4,9 \cdot 10^{12} \exp(20400/RT)$.

Как видно из этих данных, константы скоростей отдельных актов имеют нормальные предэкспоненты, и различие в величинах самих констант скоростей связано с различием в энергиях активации этих актов.

Аналогично для системы VCl_3 — ТЭА найдено, что $E_p + E_{\text{иA}} = 28,4$ ккал/моль. Если для данной системы $E_p = 14,4$ ккал/моль, то энергия активации инициирования после обрыва цепи ТЭА $E_{\text{иA}} = 14$ ккал/моль, т. е. энергия активации инициирования после обрыва цепи ТИБА значительно превышает таковую после обрыва цепи ТЭА.

Выводы

1. Изучена кинетика пестационарной полимеризации пропилена на системах $\text{VCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и $\text{VCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3$ в зависимости от концентрации алюминийалкила и температуры.

2. Причиной дезактивации системы является глубокое взаимодействие VCl_3 с AlR_3 . Предложено уравнение, описывающее изменение скорости полимеризации во времени.

3. Начальный период ускорения полимеризации пропилена интерпретируется как связанный с медленным инициированием.

4. На основании данных, полученных при изучении кинетики процесса, определены максимальное число активных центров полимеризации C_0^* и константы скоростей отдельных стадий процесса. Определены энергии активации актов инициирования при полимеризации пропилена на $\text{VCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и $\text{VCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3$.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
21 XII 1965

ЛИТЕРАТУРА

- Л. А. Новокшонова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 1176.
- Л. А. Новокшонова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 48.
- Л. А. Новокшонова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 7, 898, 1965.
- Л. А. Новокшонова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Доклад на симпозиуме по макромолекулярной химии в Праге, 1965.

5. А. П. Фирсов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., **3**, 1161, 1961.
6. G. Natta, J. Pasquon, Advances Catal., **11**, 1, 1959.
7. L. Giuffre, F. Cassani, Chimica e industria, **46**, 179, 1964.
8. L. Bodriques, J. Gabant, J. Polymer Sci., **57**, 881, 1960.
9. А. П. Фирсов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Докл. АН СССР, **142**, 149, 1962.
10. T. Davis, R. Tobias, J. Polymer Sci., **50**, 227, 1961.

POLYMERIZATION OF PROPYLENE WITH $VCl_3 - AlR_3$.
DETERMINATION OF CONSTANTS OF ELEMENTARY ACTS

*L. A. Novokshenova, G. P. Berseneva, V. I. Tsvetkova,
N. M. Chirkov*

S u m m a r y

It has been studied nonstationary propylene polymerization with systems $VCl_3 - Al(C_2H_5)_3$ and $VCl_3 - Al(iso-C_4H_9)_3$ in dependence on aluminiumalkyl concentration and temperature. The reason for desactivation has been found to be deep reaction of VCl_3 with AlR_3 . It is proposed an equation describing the change of polymerization rate with time. The initial period of acceleration is interpreted as slow initiation. On the basis of the kinetic data it have been determined the number of active centers and true rate constants of the elementary stages of polymerization with $VCl_3 - Al(iso-C_4H_9)_3$ and activation energies of initiation at polymerization of propylene with $VCl_3 - Al(C_2H_5)_3$ and $VCl_3 - Al(iso-C_4H_9)_3$.