

УДК 66.095.26:678.742

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА  
НА СИСТЕМЕ  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$  \*

*С. М. Межиковский, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков.*

В предыдущей работе [1] было показано, что процесс полимеризации пропилена на катализитической системе  $\alpha\text{-TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  с добавками воды протекает с периодом индукции, величина которого определяется только реакцией между  $\text{H}_2\text{O}$  и триэтилалюминием (ТЭА), происходящей с разными константами в объеме и на поверхности  $\alpha\text{-TiCl}_3$ . Были найдены значения этих констант и предложена формула для расчета периода индукции при разных концентрациях  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  и  $\alpha\text{-TiCl}_3$ .

Это сообщение является продолжением работы [1] и посвящено влиянию микропримесей воды на процесс полимеризации пропилена на катализитической системе  $\alpha\text{-TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Методика эксперимента и объекты исследования описаны в [1].

**Результаты эксперимента и их обсуждение**

Можно было ожидать, что вода будет оказывать влияние на процесс полимеризации пропилена за счет воздействия на Ti-составляющую, на гомогенную составляющую и на активные центры — продукты взаимодействия  $\alpha\text{-TiCl}_3$  и  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

Для того чтобы определить, как меняется кинетика процесса в зависимости от действия  $\text{H}_2\text{O}$  на каждый из компонентов катализитической системы или продукты их взаимодействия,  $\text{H}_2\text{O}$  приводили в контакт с компонентами катализатора в разной последовательности и при разных концентрациях. Варьировали также время контакта катализаторов с водой.

**Влияние воды на  $\alpha\text{-TiCl}_3$ .** Из табл. 1, в которой приведены результаты кинетики полимеризации при отсутствии воды (эталонный опыт) и с различными временами контакта  $\alpha\text{-TiCl}_3$  с  $\text{H}_2\text{O}$  при одинаковых концентрациях компонентов, видно, что в присутствии воды константа скорости полимеризации возрастает в  $\sim 1,5$  раза и появляется индукционный период; однако ни периоды индукции, ни константы скорости не зависят от времени контакта  $\text{H}_2\text{O}$  с  $\alpha\text{-TiCl}_3$  при отсутствии  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Последнее обстоятельство позволяет предположить, что в исследованных условиях  $\alpha\text{-TiCl}_3$  практически не реагирует с водой. В этом случае действие воды сводится только к адсорбции на поверхности  $\alpha\text{-TiCl}_3$ , что вызывает задержку развития процесса полимеризации (период индукции) до полного исчезновения воды в системе. Увеличение константы скорости в сравнении с эталонной не связано с гидролизом  $\alpha\text{-TiCl}_3$ , если он и происходит, поскольку в противном случае кинетические параметры реакции зависели бы от времени взаимодействия  $\alpha\text{-TiCl}_3$  с  $\text{H}_2\text{O}$ , что, как показывает опыт, не наблюдается (см. табл. 1).

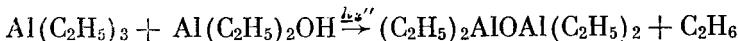
\* 2-е сообщение из серии «Влияние активных микропримесей на процесс полимеризации пропилена на комплексных катализаторах».

Возможные причины промотирующего влияния  $\text{H}_2\text{O}$  обсуждены ниже.

**Влияние воды на  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .** В тех случаях, когда  $\text{H}_2\text{O}$  предварительно выдерживают с  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  без  $\alpha\text{-TiCl}_3$ , наблюдается падение скорости полимеризации (по сравнению с эталонной), прогрессирующее с увеличением концентрации  $\text{H}_2\text{O}$  при постоянном времени контакта (рис. 1, кривая 1). Вследствие недостаточности времени предварительного взаимодействия  $\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  для полного завершения его гидролиза (10 мин.) процесс сопровождается здесь появлением периода индукции, возрастающего с увеличением концентрации  $\text{H}_2\text{O}$  [1].

Однако период индукции может быть исключен, если дать достаточное время для предварительного взаимодействия  $\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (опыт 5, табл. 2). В этом случае константа скорости полимеризации достигает минимального значения (для соответствующей концентрации  $\text{H}_2\text{O}$ , которая переводит катализически активный  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  в неактивную форму). При дальнейшем увеличении времени выдержки системы  $\text{H}_2\text{O} + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  константа скорости полимеризации снова возрастает, приближаясь к эталонному значению (табл. 2, опыты 6—9).

Двойственный характер действия воды на активность гомогенной составляющей катализатора можно объяснить, исходя из описанной в литературе последовательности процесса мягкого гидролиза  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  [2]:



Отсюда вытекает, что  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$  ингибирует процесс, а  $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}$  является практически индифферентным балластом в сокатализаторе.

Таблица 1

Влияние времени контакта  $\text{H}_2\text{O}$  с  $\alpha\text{-TiCl}_3$  на кинетику полимеризации пропилена  
(Температура 70°,  $S_0 = 7 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $c_{\text{C}_3\text{H}_6} = 6,5\text{--}7 \text{ моль}/\text{л}$ )

Концентрация			Время контакта $\text{TiCl}_3$ с $\text{H}_2\text{O}$ при отсутствии $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , мин.	Константа скорости полимеризации, $\text{л}/\text{мин}\cdot\text{г TiCl}_3\cdot 10^3$	Период индукции, мин.
$\alpha\text{-TiCl}_3$ , $\text{г}/\text{л}$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , $\text{моль}/\text{л}\cdot 10^2$	$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{г}/\text{г TiCl}_3\cdot 10^4$			
0,17	0,63	0	—	20,1	0
0,175	0,82	44,4	0	31,6	50
0,18	0,81	44,3	30	30,0	52
0,18	0,81	44,7	60	32,1	52

Ингибирующее действие воды может быть количественно описано, если предположить, что продукт ее взаимодействия с  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$   $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$  по равновесной реакции

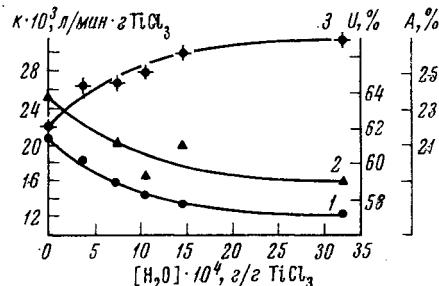
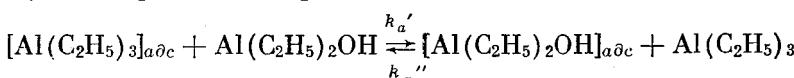


Рис. 1. Зависимость константы скорости полимеризации (1) и стереоизомерного состава полимера (2, 3) от концентрации воды при ее предварительном контакте с ТЭА в течение 10 мин.:

$U$  — фракция, нерастворимая в горячем  $n$ -гептане (2),  $A$  — фракция, растворимая в холодном  $n$ -гептане (3). Температура 70°,  $S_0 = 7 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $[\text{CaH}_3] = 6,5\text{--}7 \text{ моль}/\text{л}$ ,  $[\text{TiCl}_3] = 0,3\text{--}0,5 \text{ г}/\text{л}$ ,  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3] = 0,8\text{--}1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль}/\text{л}$

Таблица 2

**Влияние времени взаимодействия  $\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  при отсутствии  $\alpha\text{-TiCl}_3$  на кинетику полимеризации пропилена**  
 (Температура  $70^\circ$ ,  $S_0 = 7 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $c_{\text{C}_2\text{H}_4} = 6,5-7 \text{ моль}/\text{л}$ , период индукции равен нулю)

Опыт, №	Концентрация			Время контакта $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ с $\text{H}_2\text{O}$ при отсутствии $\alpha\text{-TiCl}_3$ , мин.	Константа скорости полимеризации, $\text{л}/\text{мин}\cdot\text{г} \cdot \text{TiCl}_3 \cdot 10^3$
	$\text{TiCl}_3$ , $\text{г}/\text{л}$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , $\text{моль}/\text{л} \cdot 10^2$	$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{г}/\text{г} \cdot \text{TiCl}_3 \cdot 10^4$		
1	0,60	1,54	0	—	20,7
2	0,27	0,74	0	—	21,3
3	0,17	0,63	0	—	20,1
4	0,19	0,73	0	—	19,8
5	0,36	1,06	33,0	60	11,3
6	0,28	0,88	34,0	90	11,9
7	0,30	0,95	31,5	120	12,5
8	0,23	0,65	33,6	960	15,2
9	0,32	0,83	34,2	2520	20,4

вытесняет  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  с поверхности катализатора, выводя тем самым из процесса активные центры.

Кинетика адсорбции этого равновесия описывается системой уравнений:

$$\frac{d(\sigma_{\text{Al}})}{dt} = -k_a' \cdot \sigma_{\text{Al}} \cdot c_{\text{AlOH}} + k_a'' \cdot \sigma_{\text{AlOH}} \cdot c_{\text{Al}}$$

$$\frac{d(\sigma_{\text{AlOH}})}{dt} = -k_a'' \cdot \sigma_{\text{AlOH}} \cdot c_{\text{Al}} + k_a' \cdot \sigma_{\text{Al}} \cdot c_{\text{AlOH}},$$

причем  $\sigma_{\text{Al}} + \sigma_{\text{AlOH}} = 1$ , где  $\sigma_{\text{Al}}$  — степень заполнения поверхности  $\alpha\text{-TiCl}_3 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ;  $\sigma_{\text{AlOH}}$  — степень заполнения поверхности  $\alpha\text{-TiCl}_3 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$ ;  $c_{\text{Al}}$  — концентрация  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ;  $c_{\text{AlOH}}$  — концентрация  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$ .

Откуда

$$\frac{d(\sigma_{\text{Al}})}{dt} = -k_a' \cdot \sigma_{\text{Al}} \cdot c_{\text{AlOH}} + k_a'' \cdot c_{\text{Al}}(1 - \sigma_{\text{Al}}) =$$

$$= k_a'' \cdot c_{\text{Al}} - \sigma_{\text{Al}}(k_a' \cdot c_{\text{AlOH}} + k_a'' \cdot c_{\text{Al}}).$$

Примем за const  $c_{\text{Al}}$  и  $c_{\text{AlOH}}$ , т. е. количество  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  и  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$  на поверхности  $\alpha\text{-TiCl}_3$  мало по сравнению с объемом, что вполне допустимо ввиду низкой адсорбционной емкости  $\alpha\text{-TiCl}_3$ , у которого удельная поверхность  $S_0 = 7 \text{ м}^2/\text{г}$ , причем работает лишь часть поверхности [3]. Тогда

$$dt = \frac{d(\sigma_{\text{Al}})}{k_a'' \cdot c_{\text{Al}} - \sigma_{\text{Al}}(k_a' \cdot c_{\text{AlOH}} + k_a'' \cdot c_{\text{Al}})}.$$

Интегрируя это уравнение, найдем, что

$$t = \frac{1}{k_a' \cdot c_{\text{AlOH}} + k_a'' \cdot c_{\text{Al}}} \ln \frac{-k_a' \cdot c_{\text{AlOH}}}{k_a'' \cdot c_{\text{Al}} - \sigma_{\text{Al}}(k_a' \cdot c_{\text{AlOH}} + k_a'' \cdot c_{\text{Al}})},$$

откуда,

$$\sigma_{\text{Al}} = \frac{k_a' \cdot c_{\text{AlOH}} \cdot e^{-(k_a' \cdot c_{\text{AlOH}} + k_a'' \cdot c_{\text{Al}})t} + k_a'' \cdot c_{\text{Al}}}{k_a' \cdot c_{\text{AlOH}} + k_a'' \cdot c_{\text{Al}}}.$$

И при  $t \rightarrow \infty$

$$\frac{1}{\sigma_{\text{Al}}} = 1 + \frac{k_a'}{k_a''} \cdot \frac{c_{\text{AlOH}}}{c_{\text{Al}}} = \frac{k_{\text{эт}}}{k}, \quad (1)$$

где  $k_{\text{эт}}$  — константа скорости в эталонном опыте;  $k_{\text{оп}}$  — константа скорости в опытах в присутствии воды. Из опытов, где  $\alpha\text{-TiCl}_3$  вводили в сферу реакции после окончания реакции между  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (см. табл. 2, опыты 5—6), можно рассчитать значение  $k_a'/k_a'' \approx 120$ , учитывая, что в этой серии  $C_{\text{Алон}} = N_0$  — начальной концентрации  $\text{H}_2\text{O}$ .

Поскольку в реакциях гидролиза ТЭА  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$  образуется намного быстрее, чем  $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}$ , можно легко показать, что

$$k_2'' = \frac{2,3 \lg \left[ \left( \frac{c_{\text{Алон}}}{c_{\text{Al}}} \cdot \frac{k_a'}{k_a''} \right) : \left( \frac{k_{\text{эт}}}{k_{\text{оп}}} - 1 \right) \right]}{c_{\text{Al}} \cdot t_p}, \quad (2)$$

где  $t_p = t_{\text{вз}} - \tau_{\text{инд}}$ ;  $t_{\text{вз}}$  — время реакции воды с  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ;  $\tau_{\text{инд}}$  — время образования  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$ , практически равное предполагаемому индукционному периоду.

Рассчитанная по формуле (2)  $k_2'' = 0,15 \text{ л/моль}\cdot\text{мин}$ , т. е.  $\sim$  в 25 раз меньше найденной раньше  $k_2'$  [1].

**Промотирующее действие  $\text{H}_2\text{O}$ .** Как уже было показано выше (табл. 1), присутствие в системе воды, прибавленной к гетерогенному компоненту, приводит к увеличению константы скорости полимеризации. Представляло интерес проследить концентрационную зависимость кинетических параметров от  $\text{H}_2\text{O}$ . Эти экспериментальные данные приведены на рис. 2, а. Как можно видеть, при одновременном присутствии в системе всех трех компонентов —  $\alpha\text{-TiCl}_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  и  $\text{I}_2\text{O}$  — зависимость константы скорости полимеризации от концентрации воды носит сложный характер. На кривой имеются минимумы и максимум \*<sup>\*</sup>. Следует учесть, что наблюдаемая картина промотирующего действия  $\text{H}_2\text{O}$  маскируется тем, что  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$ , который образуется за период индукции, уменьшает константу скорости полимеризации.

Количественный учет действия  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$  позволяет рассчитать константу скорости полимеризации  $k_{\text{эфф}}^{\text{адс}}$ , которая наблюдалась бы в том случае, если исключить ингибирующее влияние продуктов гидролиза  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

$$k_{\text{эфф}}^{\text{адс}} = \frac{k_{\text{оп}}}{\sigma_{\text{Al}}} = 1 + \frac{k_a'}{k_a''} \cdot \frac{c_{\text{Алон}}}{c_{\text{Al}}}, \quad (3)$$

где  $c_{\text{Алон}} = N_0$ ;  $c_{\text{Al}} = c_{\text{Al}}^0 - c_{\text{Алон}}$ .

Промотирующее действие  $\text{H}_2\text{O}$  в чистом виде, рассчитанное этим способом, показано на рис. 3, из которого видно, что вода, присутствующая в системе в момент образования активных центров, активирует катализатор в предельном случае в  $\sim 3$  раза.

Таким образом, если взаимодействие  $\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  ингибирует процесс за время индукционного периода, а  $\alpha\text{-TiCl}_3$  индеферентен (кроме адсорбции) к действию воды, то можно предположить, что промотирующее влияние  $\text{H}_2\text{O}$  связано с ее действием на продукт реакции  $\alpha\text{-TiCl}_3$  и  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Справедливость этих предположений подтверждается тем, что на ту же кривую рис. 3 хорошо ложатся экспериментальные точки той

\* Аналогичная картина получена Буром при изучении влияния аминов на полимеризацию пропилена на системе  $\text{TiCl}_3 - \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  [4].

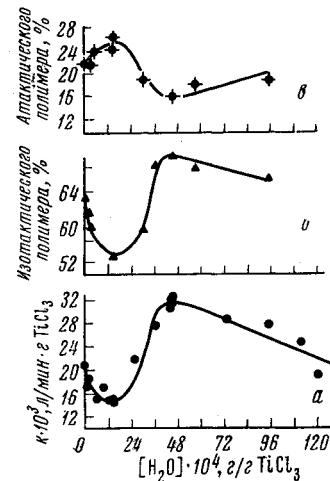


Рис. 2. Зависимость константы скорости полимеризации (а) и стереоизомерного состава полимера (б, в) от концентрации воды при ее предварительном контакте с  $\alpha\text{-TiCl}_3$ :

б — фракция, не растворимая в горячем  $n$ -гептане, в — фракция, растворимая в холодном  $n$ -гептане. Температура  $70^\circ$ ,  $S_0 = 7 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $[\text{C}_2\text{H}_6] = 6,5 \div 7 \text{ моль/л}$

серии опытов, в которых вода предварительно (10 мин.) реагировала с  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (перерасчет данных рис. 1). С предположением о различной роли воды (ингибиование полимеризации за счет гидролиза  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  и промотирование за счет воздействия на каталитические центры) хорошо согласуются также результаты опытов, проведенных следующим образом: к моменту окончания заранее рассчитанного периода индукции, т. е. к тому времени, когда  $\text{H}_2\text{O}$  полностью прореагировала с  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  и каталитическими центрами, в сферу реакции было введено дополнительное количество «свежего»  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  с тем, чтобы уменьшить относительную концентрацию  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{OH}$ .

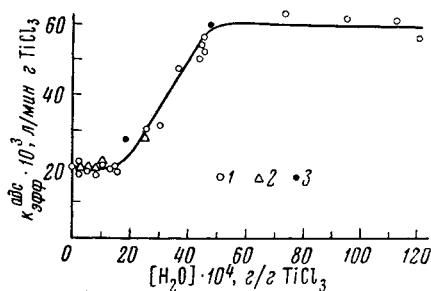


Рис. 3. Зависимость  $k_{\alpha\text{-eff}}^{\text{адс}}$  от концентрации  $\text{H}_2\text{O}$ :

1 — перерасчет рис. 2, а; 2 — перерасчет рис. 1 (кривая 1); 3 — см. табл. 3.

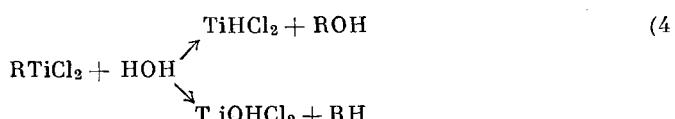
которые неактивны или во всяком случае менее активны в процессе полимеризации пропилена. Поэтому можно утверждать, что константа, полученная в эталонном опыте ( $\sim 20 \cdot 10^{-3}$  л/мин · г  $\text{TiCl}_3$ ), не является максимально возможной вследствие частичного разрушения активных центров. Если бы удалось остановить процесс взаимодействия  $\alpha\text{-TiCl}_3$  и  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,

есть достаточные основания [5, 6, 7] считать каталитически активными центрами полимеризации пропилена комплексы трехвалентного алкилированного титана с аллюминийалкилом. Показано, [8, 9], что при образовании катализатора происходит не только алкилирование, но и восстановление  $\alpha\text{-TiCl}_3$  до двух-, одно- и даже нуль-валентного состояния,

Таблица 3  
Кинетика полимеризации пропилена на системе  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$   
с добавками  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  — к концу  $\tau_{\text{инд}}$   
(Температура 70°,  $S_0 = 7 \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $C_{\text{C}_2\text{H}_4} = 6,5 \text{ моль}/\text{л}$ )

$\alpha\text{-TiCl}_3$ , г/л	Концентрация			Рассчи- танный период индукции, мин.	Константа скорости полимери- зации л/мин · г $\text{TiCl}_3 \cdot 10^3$		
	первоначаль- ная $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , моль/л · $10^2$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ концентра- ция, моль/л · $10^2$	$\text{H}_2\text{O}$ , г/г $\text{TiCl}_3 \cdot 10^4$		ожидае- мая без добавки	получен- ная в опыте	$k_{\text{эфф}}^{\text{адс}}$
0,48	0,31	3,70	18,2	49	15,5	23,6	27,6
0,25	0,16	2,35	47,1	62,5	31,5	44,6	60,4

на стадии алкилирования, т. е. не допустить следующей за ней стадии восстановления  $\text{RTiCl}_2$ , то могли бы быть получены скорости с более высокой стационарной активностью катализатора. Можно думать, что вода, адсорбированная на поверхности  $\alpha\text{-TiCl}_3$ , сохраняет ту часть активных центров, которая погибает в результатеdealкилирования, вступая в реакцию с  $\text{RTiCl}_2$ :



Из двух возможных вариантов течения процесса реакция (4) не приводит к дезактивации, так как гидридная форма титана более устойчива к реак-

циям восстановления и в то же время может сама являться или служить источником активного центра. Тогда превышение скорости полимеризации пропилена на системе  $\alpha\text{-TiCl}_3\text{-Al(C}_2\text{H}_5)_3\text{-H}_2\text{O}$ , получающееся в результате реакции  $\text{RTiCl}_2$  с водой, может быть объяснено двояко: 1) увеличением числа (количества) активных центров в сравнении с эталонной системой; 2) качественными изменениями каталитических центров против эталонных, т. е. модификацией системы.

Доводом в пользу первого объяснения служит тот экспериментальный факт, что изучаемая каталитическая система  $\alpha\text{-TiCl}_3\text{-Al(C}_2\text{H}_5)_3$ dezак-

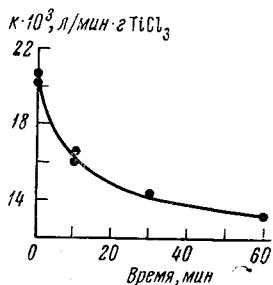


Рис. 4

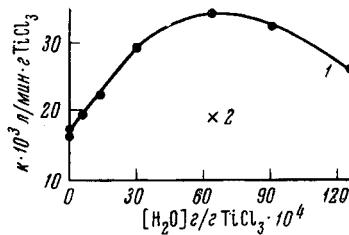


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость константы скорости от времени предварительной выдержки компонентов катализатора в пропане с последующей подачей мономера:

температура 70°, [C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>] ≈ 1,1—1,2 моль/л, Ti : Al ≈ 1 : 3,5

Рис. 5. Зависимость константы скорости от концентрации воды при предварительной выдержке компонентов катализатора в пропане в течение 10 мин. с последующей подачей мономера:

1 — H<sub>2</sub>O +  $\alpha\text{-TiCl}_3$ ; 2 — H<sub>2</sub>O + Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. Температура 70°, [C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>] ≈ 1,1—1,14 моль/л, [TiCl<sub>3</sub>] = 0,2—0,3 г/л; [Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] = 0,6—0,8 · 10<sup>-2</sup> моль/л

тивируется в результате предварительного взаимодействия компонентов катализатора в отсутствие мономера (рис. 4), а наличие воды в этом случае исключаетdezактивацию (рис. 5). О качественном изменении активных центров свидетельствует симбатность между изменением стереоизомерного состава полимера, определенного методом экстракции\* и изменением скорости полимеризации в зависимости от концентрации H<sub>2</sub>O (рис. 1 и 2). Из анализа этих кривых можно сделать вывод, что первичный продукт гидролиза Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> — Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>OH понижает стереорегуляриность (чем его больше, тем меньше изотактической фракции), а продукт взаимодействия воды с алкилированным титаном повышает стереорегуляриность.

В результате наложения этих двух факторов при малых концентрациях H<sub>2</sub>O имеет место понижение стереорегуляриности; в области средних концентраций вплоть до окончания процесса модификации, превалирует процесс образования стереорегулярических структур, после чего опять доминирует влияние Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>OH.

Следует также отметить, что при введении в систему воды наблюдается незначительное изменение молекулярного веса (характеристическая вязкость, измеренная при 135° в тетралине, колеблется в интервале 2,3—2,85; вязкость полипропилена в эталонном опыте — 2,7).

### Выводы

1. Исследовано влияние микродобавок воды на кинетику полимеризации пропилена на системе  $\alpha\text{-TiCl}_3\text{-Al(C}_2\text{H}_5)_3$ .

\* Эта симбатность наблюдается и при измерении степени изотактичности полученных полимеров по их ИК-спектрам [10].

2. Показано, что действие воды на гетерогенный компонент катализической системы сводится только к адсорбции  $H_2O$  на поверхности  $\alpha\text{-TiCl}_3$ , что вызывает появление индукционного периода.

3. Процесс полимеризации начинается только после удаления всей воды из объема и с поверхности  $\alpha\text{-TiCl}_3$  за счет реакции  $H_2O$  с  $Al(C_2H_5)_3$ .

4. Продукт гидролиза  $Al(C_2H_5)_3$  —  $Al(C_2H_5)OH$  ингибирует процесс полимеризации вследствие конкурентной по отношению к  $Al(C_2H_5)_3$  адсорбции на активных центрах.

5. Промотирование процесса происходит за счет взаимодействия воды с активными центрами полимеризации, что приводит к значительному ( $\sim 3$  раза) увеличению константы скорости полимеризации.

6. Стереоизомерный состав образующегося полимера изменяется симметрично с константой скорости полимеризации.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
23 IX 1966

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Межиковский, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., **A9**, 1243, 1967.
2. Г. Б. Сахаровская, Н. Н. Корнеев, А. Ф. Попов, И. Лариков, А. Ф. Жигач, Ж. общ. химии, **34**, 3435, 1964.
3. E. J. Arlman, R. Cosse, J. Catalysis, **3**, 99, 1964.
4. J. Boog, Химия и технология полимеров, 1964, № 6, 3.
5. A. Юдзи, Кобунси какаку, Chem. High Polymers Japan, **21**, 490, 1964.
6. J. J. Smith, W. L. Cattick, A. K. Ingberman, Ann. N. Y. Acad. Sci., **125**, 183, 1965.
7. H. W. Coover, J. Polymer Sci., **4**, 511, 1963.
8. J. Mejzlik, M. Kviz, M. Pribyl, K. Vesely, Chem. průmysl., **15**, 85, 1965.
9. A. Simon, L. Kollar, L. Börgöcz, Monatsh. Chem., **95**, 842, 1964.
10. Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Докл. АН СССР, **152**, 1162, 1963.

---

## STUDY OF KINETICS OF PROPYLENE POLYMERIZATION WITH $\alpha\text{-TiCl}_3 - Al(C_2H_5)_3 - H_2O$

*S. M. Mezhikovskii, Yu. V. Kissin, N. M. Chirkov*

### Summary

At study of kinetics of propylene polymerization on catalytic system  $\alpha\text{-TiCl}_3 - Al(C_2H_5)_3 - H_2O$  it has been shown that action of water on heterogeneous component of it is reduced to its adsorption on  $\alpha\text{-TiCl}_3$  surface that brings rising of induction period. Polymerization starts only after putting away water from volume and surface on  $\alpha\text{-TiCl}_3$  due to reaction of  $H_2O$  with  $Al(C_2H_5)_3$ . Water acts on polymerization rate on two ways. The first is inhibition of the process with primary products of  $Al(C_2H_5)_3$  hydrolysis and the second is promotion of the process at the reaction with active centers. Stereoisomeric composition of the polymer is changed in parallel with the rate constants of polymerization.