

УДК 541.64:547.361

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$

И. Н. Мешкова, Н. Г. Кудрякова, [Н. М. Чирков]

Возникновение катализитических центров в системе $\text{VOCl}_3 - \text{AlR}_2\text{Cl}$, используемой для полимеризации олефинов, является результатом многостадийного процесса алкилирования и восстановления ванадийокситрихлорида. Возможны два пути реакции VOCl_3 с AlR_2Cl : по связи ванадий—хлор и по связи ванадий—кислород [1, 2]. Известно, что направление реакции, состав и свойства образующихся ванадий-алюминиевых комплексов зависят от температуры, концентрации компонентов и вида алюминийалкила [1, 3]. Химические превращения, происходящие в катализитической системе, влияют на ход полимеризации. Поэтому для выяснения природы катализатора требуется детальное изучение кинетики полимеризации.

В данной работе изучено влияние условий полимеризации этилена с VOCl_3 и диизобутилалюминийхлоридом (ДБАХ) на вид кинетических кривых полимеризации, катализитическую активность системы и молекулярный вес полимерных продуктов.

На основании полученных кинетических результатов дана характеристика активных центров полимеризации.

Экспериментальная часть

Методика изучения кинетики полимеризации описана ранее [4]. Полимеризацию осуществляли в среде сухого, спектрально-чистого *n*-гептана [4]. В качестве мономера использовали этилен «полимеризационной степени чистоты», (ВНИИОлефин). VOCl_3 синтезировали из пятиоксида ванадия и хлористого тионила. Соотношение $\text{Al} : \text{Cl}$ в сокатализаторе ДБАХ было 0,752 : 1.

Результаты и их обсуждение

Характер кинетических кривых полимеризации. На рис. 1 приведены кинетические кривые полимеризации этилена с VOCl_3 — ДБАХ (*w* — скорость полимеризации). Как видно из рисунка, в зависимости от температуры полимеризации характер изменения скорости во времени различен.

При 70 и 50° сразу после смешения компонентов катализатора происходит резкое уменьшение скорости полимеризации во времени. В случае более низких температур (30° и ниже) удается проследить возрастание скорости в начальный период полимеризации.

Представленные на рис. 1 зависимости количественно характеризуют катализитические свойства системы в различные моменты полимеризации. Если этилен не оказывает влияния на процессы, идущие в самом катализаторе, кинетические кривые полимеризации этилена, полученные при различных концентрациях мономера, должны быть подобными. Как видно из рис. 2, характер изменения скорости в ходе полимеризации при разных концентрациях мономера практически одинаков.

Кинетические кривые трансформируются с коэффициентом трансформации, пропорциональным отношению концентраций мономера.

Влияние мольного отношения ДБАХ : VOCl_3 и концентраций компонентов, катализатора на вид кинетических кривых и скорость полимеризации этилена. Система, сформированная в избытке VOCl_3 , не катализирует процесс полимеризации. В указанном случае при слиянии VOCl_3 и ДБАХ образуется осадок серого цвета (активный в полимеризации ка-

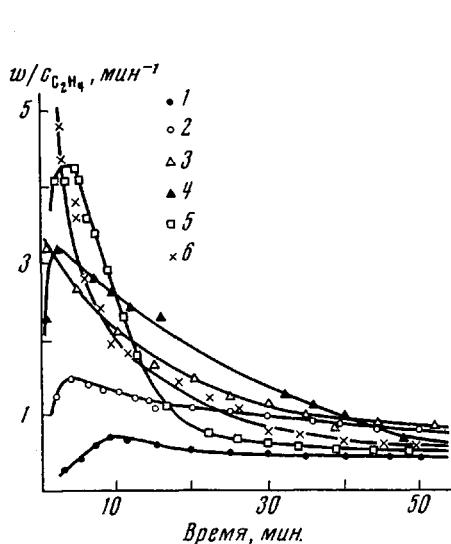


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации при температурах -20 (1), 0 (2), 70 (3), 22 (4), 30 (5), 50° (6). $[\text{VOCl}_3] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; ДБАХ : $\text{VOCl}_3 = 4$. Здесь и на других рисунках отношение компонентов катализатора мольное

Рис. 2. Изменение катализитической активности системы VOCl_3 — ДБАХ во времени при различных концентрациях этилена: 0,078 (1), 0,163 (2), 0,26 (3), 0,3 (4) моль/л; 70°, $[\text{VOCl}_3] = 0,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л; ДБАХ : $\text{VOCl}_3 = 3,8$

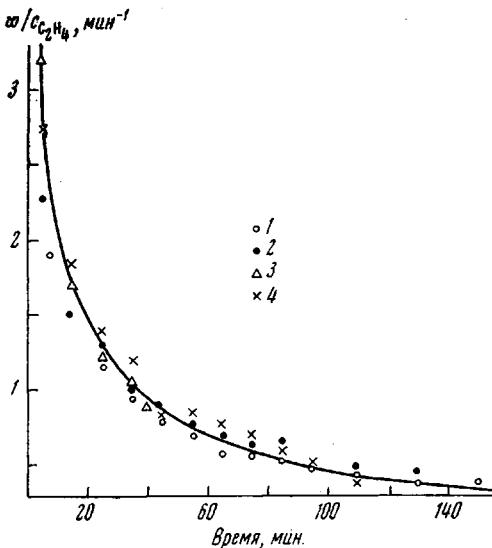


Рис. 2

тализатор обычно имеет фиолетовую окраску). Если к «неактивному» осадку добавить свежий ДБАХ, чтобы суммарное мольное отношение ДБАХ : VOCl_3 стало близким к 1 : 1, катализатор мгновенно переходит в фиолетовую форму, и полимеризация протекает с достаточно высокой скоростью. Активирующее действие ДБАХ наблюдается и при введении его во время процесса полимеризации.

Из сравнения кинетических кривых 1 и 2, приведенных на рис. 3, видно, что добавки ДБАХ в 4 этапа (количество ДБАХ $\cdot 10^4$ — 1,8 (начальное) и 2,5; 2,8; 3,3 моля через 10, 22 и 34 мин. соответственно) повышают активность катализатора и тормозятdezактивацию катализитических центров.

Кинетику полимеризации этилена исследовали при постоянном мольном отношении ДБАХ : VOCl_3 и различных начальных концентрациях компонент катализатора.

В изученном интервале концентраций катализатора скорость полимеризации этилена в любой момент времени пропорциональна начальным концентрациям VOCl_3 или ДБАХ (рис. 4).

Реакции между компонентами ванадиевого катализатора не удается замедлить ни понижением исходных концентраций VOCl_3 и ДБАХ, ни разбавлением сформированной катализитической системы растворителем. Ставились опыты, в которых после начала полимеризации в систему вводили дополнительное количество растворителя. Концентрация компонен-

тов катализатора, находящихся в жидкой фазе системы, понижалась, однако замедления в дезактивации катализатора не происходило. Кинетические кривые в этих опытах совпали с кинетическими кривыми, полученными в условиях, когда объем растворителя в ходе полимеризации был постоянным.

Влияние температуры на процесс полимеризации этилена. Температура сложным образом влияет на ход полимеризации. Изменение температуры приводит к изменению скорости полимеризации, молекулярного веса образующихся полимерных продуктов и сказывается на превращениях, происходящих в катализитической системе. Из рассмотрения кинетических

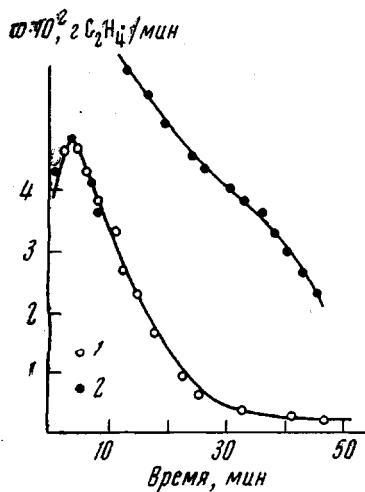


Рис. 3

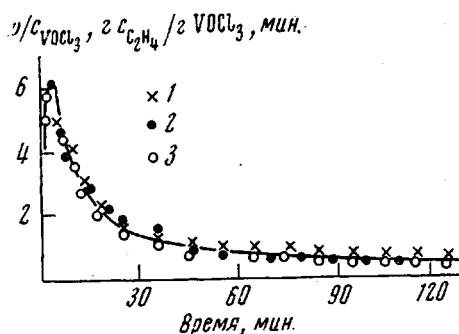


Рис. 4

Рис. 3. Влияние концентрации ДБАХ на скорость полимеризации:
1 — $1,8 \cdot 10^{-4}$ моля ДБАХ; 2 — то же, вводили по частям. 22°, давление C_2H_4 — 100 мм, количество $VOCl_3$ — $1,65 \cdot 10^{-4}$ моля, объем н-гептана 50 мл
Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации этилена от времени при различных концентрациях $VOCl_3$ и ДБАХ. 30°, давление C_2H_4 — 100 мм; ДБАХ : $VOCl_3$ = 1,1 : 1; $[VOCl_3] \cdot 10^3$ = 1,67 (1), 3,3 (2), 6,7 моль/л (3)

данных, представленных на рис. 1, следует, что с увеличением температуры полимеризации меняется: 1) характер кинетических кривых — в области -20 — 30 ° скорость полимеризации проходит через максимум (кривые 1, 2, 4, 5), при 50 ° и выше максимальная скорость полимеризации соответствует начальному моменту времени; 2) активность катализитической системы — наибольшей величины максимальная скорость полимеризации достигает при 50 °; 3) скорость дезактивации катализитических центров — за 50 мин. полимеризации активность системы при -20 ° уменьшается в 1,8 раза, при 30 ° — в 8,6, при 50 ° — более чем в 10 раз.

Влияние условий полимеризации этилена в присутствии $VOCl_3$ и ДБАХ на молекулярный вес полимерных продуктов. В нестационарном процессе полимеризации этилена с $VOCl_3$ и ДБАХ в период наибольшего изменения активности катализатора наблюдается заметный рост молекулярного веса полимеров. Так, образцы полиэтилена, полученные за 3 и 20 мин. полимеризации, характеризуются значениями $[\eta]$: при 22 ° — 3,9 и 11 дл/г; при 70 ° — 4,2 и 10,1 дл/г.

С течением времени рост молекулярного веса прекращается, величина характеристической вязкости достигает предельного значения через 40 мин. при 70 , через 1 час при 22 ° и 3 часа при -20 °. Чтобы понять влияние различных факторов на молекулярный вес полимера, проводили сопоставление образцов полиэтилена, полученных за время полимеризации, когда характеристическая вязкость достигала предельной величины (табл. 1).

Как видно из табл. 1, в изученных условиях $[\eta]$ полиэтилена при постоянном мольном отношении ДБАХ : $VOCl_3$ не зависит от концентрации

компонент катализатора. Из этого факта можно было бы сделать вывод, что компоненты катализатора и продукты их взаимодействия не принимают участия в реакциях ограничения полимерной цепи. Однако опыты с «разбавлением» показали, что после понижения объемной концентрации реагентов в жидкой фазе системы образуется полимер с более высоким молекулярным весом.

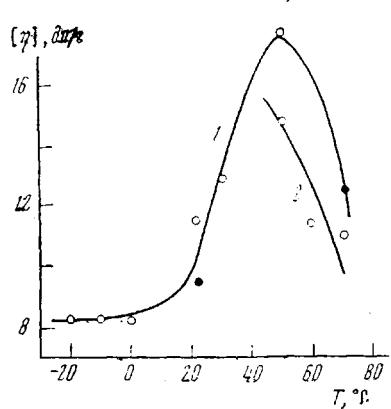


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость $[\eta]$ полиэтилена от температуры полимеризации $[\text{VOCl}_3] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; ДБАХ : $\text{VOCl}_3 = 4$; $[\text{C}_2\text{H}_4] = 0,018$ (1), $0,009$ моль/л (2). Чёрные точки — значения, найденные из зависимости $[\eta]$ от концентрации C_2H_4 .

Рис. 6. Полулогарифмические аноморфозы кинетических кривых полимеризации. $[\text{VOCl}_3] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; ДБАХ : $\text{VOCl}_3 = 4$; температура: -20 (1); 0 (2), 22 (3), 30 (4), 50 (5), 70° (6)

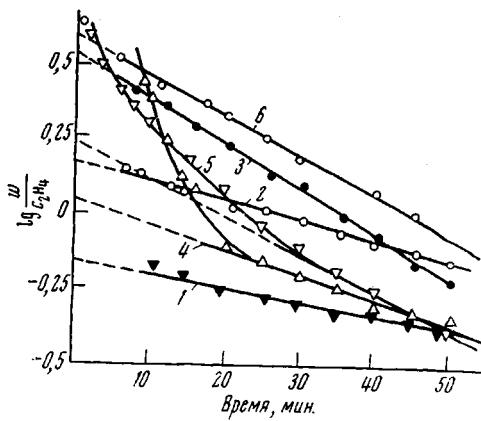


Рис. 6

Согласно данным табл. 1, $[\eta]$ растет и достигает постоянного значения с увеличением концентрации ДБАХ и мономера в реакционной зоне.

Как видно из рис. 5, с изменением температуры от -20° до 20° величина $[\eta]$ остается практически постоянной. В интервале $20-50^\circ$ наблюдается рост $[\eta]$ от $8,25$ до $17,7$ дЛ/г. Начиная с 50° , с увеличением температуры молекулярный вес полимеров становится меньше.

Как показано в данной работе, главной особенностью системы VOCl_3 — ДБАХ является высокая нестабильность ее катализитической активности. Для процесса полимеризации этилена с VOCl_3 и ДБАХ не найдены условия, в которых скорость полимеризации сохраняется постоянной во времени.

Таблица 1

Характеристическая вязкость образцов полиэтилена, полученных в различных условиях полимеризации

$[\text{VOCl}_3] \cdot 10^3$, моль/л	ДБАХ : VOCl_3	T, °C	Давление C_2H_4 , мм	$[\eta]$, дЛ/г	$[\text{VOCl}_3] \cdot 10^3$, моль/л	ДБАХ : VOCl_3	T, °C	Давление C_2H_4 , мм	$[\eta]$, дЛ/г
6,7	1,1	30	100	9	0,7	3,8	70	26	7,85
3,3	1,1	30	100	8,6	0,7	3,8	70	56	10,4
1,5	1,1	30	100	9	0,7	3,8	70	98	11
3,3	0,85	30	100	4,4	0,7	3,8	70	106	11
3,3	1,17	30	100	7,3	3,1	1,2	22	100	7,2*
3,3	1,7	30	100	7,8	3,1	1,2	22	100	12**
3,3	2,5	30	100	8,5					

* Объем н-гептана 50 мл.

** Начальный объем н-гептана 50 мл, через 5 мин. полимеризации — 150 мл.

Был проведен графический анализ кинетических кривых полимеризации, полученных при различных температурах, различных концентрациях компонентов катализатора и мономера.

Кинетические данные были представлены в полулогарифмических координатах и по Биру [5], в координатах $1/w - t$ (t — время). Оказалось, что зависимость $1/w - t$ не является линейной; изменение скорости полимеризации во времени не подчиняется закону реакций второго порядка.

Как видно из рис. 6, при $-20 - 22^\circ$ и выше 70° $\lg w$ линейно зависит от времени. В промежуточной области, между 22 и 70° , линейный характер зависимости нарушается. Для объяснения наблюдаемого явления было сделано предположение о том, что система $\text{VOCl}_3 - \text{ДБАХ}$ является однородной и состоит из центров, условно называемых I ($-20 - 22^\circ$) и II (70° и выше).

Природа этих центров обсуждается ниже. В промежуточной области температур ($22 - 70^\circ$) процесс полимеризации протекает с участием обоих центров. Наблюданная скорость полимеризации есть сумма скоростей полимеризации этилена на центрах I и II, w_I и w_{II} . Кинетические кривые полимеризации для $30, 50$ и 60° обрабатывали по способу, описанному в работе [6]. Было установлено, что изменение w_I и w_{II} во времени происходит по закону реакций первого порядка.

$$w = w_I + w_{II} = w_{0I} e^{-k_{dI}t} + w_{0II} e^{-k_{dII}t}, \quad (1)$$

где w_{0I}, w_{0II} — начальные скорости полимеризации на центрах I и II, k_{dI} и k_{dII} — константы скорости дезактивации центров.

По наклонам прямых $\lg w_I - t$, $\lg w_{II} - t$ определяли константы дезактивации катализитических центров. Устойчивость центров I и II уменьшается с повышением температуры. Изменение констант дезактивации с температурой подчиняется закону Аррениуса. Найденные величины энергии активации распада центров I и II равны $7,3$ и $4,0$ ккал/моль соответственно. По значениям констант дезактивации и наблюдаемым энергиям активации распада были рассчитаны предэкспоненциальные множители A_I и A_{II} . При расчете оказалось, что A_I и A_{II} очень сильно отличаются от величины предэкспоненциального множителя мономолекулярной реакции. По-видимому, такое различие связано с тем, что найденные константы скоростей дезактивации не являются элементарными константами распада, а представляют собой лишь эмпирические параметры сложного процесса дезактивации катализатора.

Для кинетической характеристики активных центров I и II были определены константы скоростей роста полимерной цепи и константы ограничения мономеров k_{pI} , k_{oprI} и k_{pII} , k_{oprII} . Когда процесс полимеризации протекает в присутствии катализатора, состоящего из однотипных катализитических центров, выражение для средневязкостного молекулярного веса образующегося полимера имеет вид

$$\frac{1}{M_n} = \left(\frac{w_I}{Q_t} \cdot \frac{1}{k_p c_m} + \sum_{i,j}^{n,m} k_{opr} x^{\alpha_i} k_p c_m \right) \frac{1}{\gamma}, \quad (2)$$

где Q_t — выход полимера к моменту t ; c_m — концентрация мономера, k_{opr} — константа скорости ограничения (обрыва или передачи) полимерной цепи; x — концентрация агента ограничения цепи; α_i — порядок реакции ограничения по x ; γ — коэффициент, характеризующий ширину молекулярно-весового распределения полимера. $1/M_n$ линейно зависит от соотношения

w_t / Q_t ; по наклону прямой $1 / \bar{M}_n - w_t / Q_t$ может быть определена величина $1 / k_p c_m$ и с точностью до коэффициента $1 / \gamma$ рассчитана константа скорости роста полимерной цепи.

По данным об изменении характеристической вязкости полиэтилена во времени и соответствующим кинетическим кривым полимеризации, полученным при 22 и 70° , были построены зависимости $1 / \bar{M}_n - w_t / Q_t$ (рис. 7); видно, что экспериментальные точки хорошо укладываются на

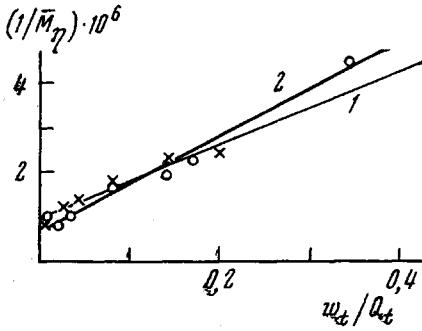


Рис. 7

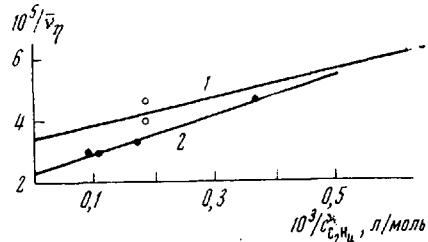


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость $1 / \bar{M}_n - w_t / Q_t$ при температурах 22 (1) и 70° (2); $[C_2H_4] = 0,497$ (1), $0,267$ л/л (2); $[VOCl_3] \cdot 10^3 = 1,42$ (1) и $0,7$ моль/л (2); ДБАХ : $VOCl_3 = 2,8 : 1$ (1) и $3,8 : 1$ (2)

Рис. 8. Зависимость $\bar{\eta}$ от концентрации этилена при температурах 22 (1), 70° (2). $[VOCl_3] = 0,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л; ДБАХ : $VOCl_3 = 3,8 : 1$

прямую линию. Значения констант роста, найденные из углового коэффициента прямых 1 и 2 с точностью до величины $1 / \gamma$, равны: $k_{pI}^{22^\circ} = 3,88 \cdot 10^3$, $k_{pII}^{70^\circ} = 6,24 \cdot 10^3$ л/моль·сек.

Для нахождения констант ограничения цепи мономером при тех же температурах снимали зависимости молекулярного веса полиэтилена от концентрации мономера. Было установлено, что величина средневязкостной степени полимеризации $1 / \bar{\eta}$ растет пропорционально $1 / c_m$ (рис. 8).

Если принять, что образование свободной полимерной молекулы происходит путем обрыва или передачи цепи с участием мономера, катализирующих веществ или при спонтанном обрыве, зависимость $1 / \bar{\eta}$ от $1 / c_m$ можно записать следующим образом:

$$\frac{1}{\bar{\eta}} = \left(\frac{k_{\text{орп}}^m}{k_p} + \frac{k_{\text{орп}}^m \sum_{i,j}^{n,m} k_{\text{орп}}^i x^{a_j}}{\frac{k_p}{k_{\text{орп}}^m}} \cdot \frac{1}{c_m} \right) \frac{1}{\gamma}, \quad (3)$$

где $k_{\text{сп}}$ — константа спонтанного обрыва.

Величина отрезка, отсекаемого прямой $1 / \bar{\eta} - 1 / c_m$ на оси ординат, есть отношение $1 / \gamma \cdot k_{\text{орп}}^m / k_p$; наклон прямой характеризует реакции обрыва или передачи цепи без участия мономера.

Согласно полученным результатам, отношения $k_{\text{орп}}^m / k_p$ ($1 / \gamma$) при 22 и 70° очень близки по величине: для 22° ($k_{\text{орп}}^m / k_p$) ($1 / \gamma$) = $3,4 \cdot 10^{-5}$, для 70° — $2,25 \cdot 10^{-5}$. Константы ограничения цепи мономером, найденные по отношениям и значениям $k_{\text{орп}}^{22^\circ}$ и $k_{\text{орп}}^{70^\circ}$, равны $0,13$ и $0,14$ л/моль·сек соответственно.

Для удобства сопоставления найденные константы роста и ограничения цепи мономером и константы дезактивации катализатора представлены вместе в табл. 2. В этой таблице указано также максимальное число

полимерных цепочек, которое может образоваться на единицу введенного ванадиевого катализатора n . Расчет произведен по выходу полимера за 3 часа полимеризации и величинам средневязкостного молекулярного веса.

Из табл. 2 следует, что несмотря на значительное изменение температуры полимеризации ($\Delta T = 48^\circ$), константы роста полимерной цепи при 22 и 70° отличаются лишь в 1,6 раза; константы ограничения мономером и эффективные константы распада имеют практически одинаковые значения.

Таблица 2

Константы роста и ограничения цепи мономером,
эффективные константы дезактивации и число
образующихся полимерных цепочек

$T, ^\circ C$	$k_p, л/моль·сек$	$k_{огр}^M, л/моль·сек$	$k_d \cdot 10^4, сек^{-1}$	$n, \%$
22	3880	0,13	5,75	2
70	6240	0,14	5,8	5,4

Таблица 3

Каталитическая активность ванадиевых систем и характеристическая вязкость полиэтилена
($[C_2H_4] = 0,018$ моль/л, время — 5 час., 70°)

Каталитическая система	Выход, г полиэтилена / моль катализатора	$[\eta], дл/г$	Каталитическая система	Выход, г полиэтилена / моль катализатора	$[\eta], дл/г$
$VOCl_3 - DBAH$	103 000	11	$VOCl - DBAH$	500	12,25
$VOCl_2 - DBAH$	35	7,7	$VCl_3 - DBAH$	400	30,4

Примечание: Образцы $VOCl$ и VCl_3 имели поверхность 22 и 15 м²/г.

Акты роста и ограничения полимерной цепи мономером на катализаторах Циглера — Натта протекают обычно с достаточно высокой энергией активации (10—14 ккал/моль) [7]. Поэтому мы считаем, что отсутствие или очень низкая величина температурного коэффициента этих реакций, наблюдавшаяся при полимеризации этилена с $VOCl_3$ и $DBAH$, свидетельствуют о том, что образование полимерной цепочки в указанной каталитической системе происходит на различных каталитических центрах: при 22° работает наиболее активный и легко распадающийся центр I, а при 70° — сравнительно стабильный центр II.

В пользу вывода о «смешанном» характере каталитических центров системы $VOCl_3 - DBAH$ в области 22 и 70° свидетельствуют экспериментальные данные, касающиеся влияния температуры на молекулярный вес полиэтилена. Увеличение молекулярного веса с повышением температуры от 22 до 70° происходит в результате накопления в смеси полимеров высокомолекулярного продукта, полученного на центрах II.

В данной работе не ставилась задача установить химическую природу центров полимеризации. Полученные кинетические данные позволяют дать самую общую характеристику центрам I и II.

Согласно проведенному расчету, в системе $VOCl_3 - DBAH$ лишь небольшая часть ванадия принимает участие в процессе полимеризации этилена. Максимальное число полимерных цепочек, как видно из табл. 2, составляет при 22° 2% от количества введенного $VOCl_3$, а при 70° — 5,4%.

По аналогии с системами $VOCl_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$, $VOCl_3$ — алюминийэтилсеквихлорид [8] можно думать, что катализатор $VOCl_3 - DBAH$ является смешанным гомогенно-гетерогенным катализатором: полимеризация мо-

жет протекать на катализитических центрах, находящихся в жидкой фазе и на поверхности катализитического осадка.

Чтобы установить природу гетерогенной составляющей катализатора, было проведено сравнение каталитической активности нерастворимых в углеводородах галоидов четырех- и трехвалентного ванадия с ДБАХ. Полимеризацию осуществляли в одинаковых условиях. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Катализитические центры системы VOCl_3 — ДБАХ, как видно из табл. 3, по своей активности значительно превосходят катализаторы на основе галоидов ванадия низшей валентности и ДБАХ. Полимеры, полученные в присутствии указанных катализаторов, имеют различные молекулярные веса.

Простое моделирование гетерогенной части системы VOCl_3 — ДБАХ оказалось невозможным. Для выяснения химического строения активных центров полимеризации в присутствии ванадийокситрихлорида и ДБАХ требуется проведение специального исследования.

Авторы выражают благодарность А. И. Морозову за предоставление образцов VOCl_2 и VOCl .

Выводы

1. Показано, что главной особенностью системы VOCl_3 — диизобутилалюминийхлорид (ДБАХ) является высокая нестабильность ее катализитической активности.

2. На основании экспериментальных данных о влиянии температуры на кинетику полимеризации и молекулярный вес полиэтилена сделано заключение о том, что система VOCl_3 — ДБАХ в зависимости от условий полимеризации может состоять из однородных или смешанных катализитических центров.

3. Определены кинетические характеристики для каждого типа центров: константы скоростей роста и ограничения цепи мономером, эффективные значения констант скоростей распада, энергии активации распада.

4. Установлено, что катализитические центры полимеризации, образующиеся в системе VOCl_3 — ДБАХ, по своей активности во много раз превосходят центры гетерогенных катализаторов VOCl_2 — ДБАХ, VOCl — ДБАХ, VCl_3 — ДБАХ.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
22 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Н. Петров, А. А. Коротков, Полимеризация изопрена комплексными катализаторами, изд-во «Химия», 1964, стр. 101.
- А. Е. Матковский, Н. М. Чирков, И. Д. Леонов, Ж. прикл. спектроскопии, 11, 903, 1969.
- I. Svatá, K. Friml, J. Šuprakov, Y. Čermák, V. Ciska, Chem. průmysl, 7, 398, 1968.
- И. Н. Мешкова, Г. Н. Бакова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1517, 1961.
- E. Jungmanns, A. Umboldt, Y. Bier, Makromolek. Chem., 58, 18, 1962.
- И. Н. Мешкова, И. Л. Дубникова, Е. В. Визен, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., Б11, 486, 1969.
- Л. А. Новокшонова, Г. П. Берсенева, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., А9, 562, 1967.
- Y. Bier, A. Umboldt, Y. Schleitzer, Makromolek. Chem., 58, 43, 1962.

POLYMERIZATION OF ETHYLENE BY VOCl_3 — $\text{AL(iso-C}_4\text{H}_9\text{)}\text{Cl}$

I. N. Meshkova, N. G. Kudryakova, [N. M. Chirkov]

Summary

The kinetic regularities of ethylene polymerization by the catalytic system VOCl_3 — diisobutylaluminium chloride (DBAC) have been determined and the mixed nature of the catalytic sites has been revealed. The rate constants of chain growth and termination have been also determined as well as the apparent constants and activation energies of the catalyst decomposition. The activity of the system VOCl_3 — DBAC has been compared with that of the system DBAC-lower valence vanadium chlorides.