

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1976

УДК 541(64+127):547.313

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -ОЛЕФИНОВ
НА АЦЕТИЛАЦЕТАТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИТАНА
И АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

П. М. Недорезова, В. И. Цветкова, Ф. С. Дьячковский

В присутствии системы $(C_5H_7O_2)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$ при определенных условиях удалось получить изотактический ПП. Изучены спектры ЭПР для этой системы при соотношении $Al:Ti = 100:1$ и $10:1$ и найдено, что изменение катализитической активности в процессе полимеризации этилена симбатно изменению суммарной интенсивности сигналов с $g = 1,932$ и $1,969$. Оценены значения k_p для комплексов, соответствующих этим сигналам. Показано, что системы с $(C_5H_7O_2)_2TiCl_2$ и $(C_5H_7O_2)_2TiCl$ имеют близкую катализитическую активность. Получены данные о составе газов, образующихся в ходе взаимодействия $(C_5H_7O_2)_2TiCl_2$ с $(C_2H_5)_2AlCl$ и при гидролизе. Показана возможность образования в системе группировок $>Me-CH_2-CH_2-Me<$.

Исследование структуры и состава активных центров, их стереоспецифичности, роли их окружающих лигандов является одной из основных задач в химии комплексных катализаторов. Поэтому представляет интерес изучить природу промежуточных комплексов, образующихся в гомогенной системе $(C_5H_7O_2)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$ и определить их роль в процессах полимеризации олефинов.

Методы изучения кинетики полимеризации, свойств образующихся полимеров, способы очистки растворителей аналогичны описанным ранее [1–3]. Для приготовления и дозировки растворов катализатора и растворителя использовали бюретки и сосуды, снабженные тefлоновыми вентилями, не требующими смазки. Этилен для очистки от кислорода пропускали через цельnopаянные колонки с закисью

Таблица 1

Данные микроаналитических исследований ацетилацетонатных производных титана

Элементы	$(C_5H_7O_2)_2TiCl_2$		$(C_5H_7O_2)_2TiCl$		$(C_5H_7O_2)TiCl_2$	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
Ti	14,90	15,15	17,24	17,05	21,75	21,98
Cl	22,51	22,40	12,72	12,62	32,64	32,54
C	38,15	37,90	42,50	42,75	27,59	27,56
H	4,75	4,59	5,21	5,04	3,57	3,25

марганца. Содержание кислорода в этилене и пропилене <1 м. д. определяли спектрофотометрическим методом [4]; $(C_5H_7O_2)_2TiCl_2$ синтезировали по методу [5]. При синтезе $(C_5H_7O_2)_2TiCl$ и $(C_5H_7O_2)TiCl_2$ использовали методики, описанные в [6]. Полученные вещества хранили в атмосфере аргона. Данные микроаналитических измерений приведены в табл. 1. Измерение спектров ЭПР проводили на спектрометрах ЭПР-2 и ЭПР-20 при комнатной температуре. g -Фактор сигналов в спектре ЭПР определяли относительно сигнала дифенилпикрилгидразила (ДФПГ). Оценку интенсивности поглощения в спектрах ЭПР проводили с помощью номограмм [7].

Хроматографический анализ газов проводили на хроматографе «Chrom-4». Газы восстановления перемораживали в колбу известного объема в течение нескольких минут, после чего проводили гидролиз реакционной смеси H_2O и D_2O . Масс-спектры газов, выделяющихся при гидролизе катализической смеси D_2O , снимали на спектрометре МХ-1302 после предварительного разделения этанов и бутанов. Содержание дейтероэтанов рассчитывали с помощью относительных интенсивностей фрагментов, приведенных в [8].

Влияние условий осуществления процесса на катализическую активность при полимеризации этилена. На рис. 1, 2 представлены кинетические кривые полимеризации этилена в присутствии различных катализических систем на основе ацетилацетонатных производных титана с $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, $k_{3\phi} = w_\pi / [\text{C}_2\text{H}_5][\text{Ti}]_0$ [1]. В табл. 2 представлены данные, полученные при исследовании влияния природы сокатализатора на выход и свойства образующегося полимера. Как видно, наиболее активные системы образуются при использовании в качестве сокатализатора $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$. При этом $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{TiCl}_2$ — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ и $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{TiCl}$ — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ образуют гомогенные катализические системы, обладающие близкой катализической активностью, в то время как система $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)\text{TiCl}_2$ — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ гетерогенна и заметно менее активна, особенно при низких отношениях алюминия к титану (рис. 1). Для систем, где в качестве сокатализаторов используются $(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ или $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}_2$, кинетические кривые аналогичны кривым в системе с $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, но активность этих систем несколько ниже. Для системы с $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ в начальный период, продолжительность которого зависит от условий опыта, скорость полимеризации постепенно возрастает даже при высоких соотношениях алюминия к титану, но остается значительно ниже, чем в случае с $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ (рис. 2). Однаковая катализическая активность систем на основе $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{TiCl}_2$ и $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{TiCl}$ и близкие свойства образующегося продукта указывают на то, что быстрые восстановительные процессы, протекающие в системе $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{TiCl}_2$ — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, связаны с образованием $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{TiCl}$.

На системе $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{TiCl}_2$ — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ было изучено влияние изменения концентрации мономера и выдержки катализической системы на активность (рис. 2) и свойства образующегося ПЭ (табл. 3). Как видно из рис. 2, при соотношении $\text{Al} : \text{Ti} = 100 : 1$ в большинстве случаев уменьшение катализической активности системы с увеличением времени выдержки системы без мономера практически совпадает с наблюдаемым непосредственно в ходе полимеризации понижением активности системы при введении мономера в начальный момент.

При соотношении $\text{Al} : \text{Ti} = 10 : 1$ наблюдается более сложная картина. В этом случае уже при изменении концентрации мономера изменяется не только скорость полимеризации, но и вид кинетических кривых (рис. 2, б). На рис. 2, б представлены также результаты, полученные при исследовании влияния продолжительности выдержки системы без мономера на ее катализическую активность. В этих случаях начальная скорость полимеризации для опытов с различным временем выдержки мало отличается от соответствующих значений скорости при низкой концентрации мономера

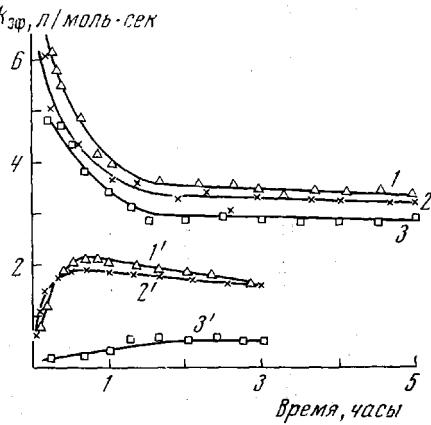


Рис. 1. Полимеризация этилена на системах $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{TiCl}_2$ — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ (1—1'); $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{TiCl}$ — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ (2, 2'); $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)\text{TiCl}_2$ — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ (3, 3'); $\text{Al} : \text{Ti} = 100 : 1$ (1—3), $10 : 1$ (1'—3'); $[\text{Ti}] \cdot 10^4$ моль/л: 1,4 (1—3), 7,4 (1'—3'); $T, ^\circ\text{C}$: 30 (1—3), 15 (1'—3')

Таблица 2

Влияние природы сокатализатора на свойства образующегося ПЭ

Соединения		[Ti] · 10 ⁴ , моль/л	Al:Ti	[C ₂ H ₄], моль/л	T°, С	Время опыта, мин.	M · 10 ⁻⁵	Разветвление СН ₃ -групп 1000 °С	Выход полимера, г/л
Ti	Al								
(C ₅ H ₇ O ₂) ₂ TiCl ₂	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	7,3	10:1	0,122	15	180	13,2	<1	40
(C ₅ H ₇ O ₂) ₂ TiCl	»	7,3	10:1	0,122	15	180	16	<1	41
(C ₅ H ₇ O ₂)TiCl ₂	»	7,3	10:1	0,122	15	180	7,4	<1	11
(C ₅ H ₇ O ₂)TiCl ₂	»	1,4	10:1	0,122	15	180	6,9	<1	2,5
(C ₅ H ₇ O ₂) ₂ TiCl ₂	»	1,4	103:1	0,096	30	290	2,5	9,6	24
(C ₅ H ₇ O ₂) ₂ TiCl	»	1,4	105:1	0,096	30	290	3,7	10,8	25,5
(C ₅ H ₇ O ₂)TiCl ₂	»	1,4	103:1	0,096	30	290	4,4	11,0	20
(C ₅ H ₇ O ₂) ₂ TiCl ₂	(CH ₃) ₂ AlCl	1,4	104:1	0,096	30	290	3,6	5,7	4
»	(CH ₃) ₂ AlCl	1,4	104:1	0,122	15	290	12	—	2
»	(C ₂ H ₅)AlCl ₂	1,4	104:1	0,082	40	290	3,6	—	6
»	(изо-C ₄ H ₉) ₂ AlCl	1,4	104:1	0,082	40	360	—	—	15

(0,02 моль/л), в то же время она существенно ниже соответствующих значений при более высокой концентрации мономера (0,12 моль/л). Из этого можно сделать вывод, что при низких концентрациях мономера влиянием этилена на процесс формирования активных центров можно пренебречь. При высоких концентрациях этилен, по всей видимости, оказывает существенное влияние на процесс образования частиц, активных в полимеризации и этим же объясняется значительный рост активности системы во времени.

Как видно из табл. 3, увеличение времени выдержки приводит к повышению средневязкостной ММ и снижению разветвленности образующегося

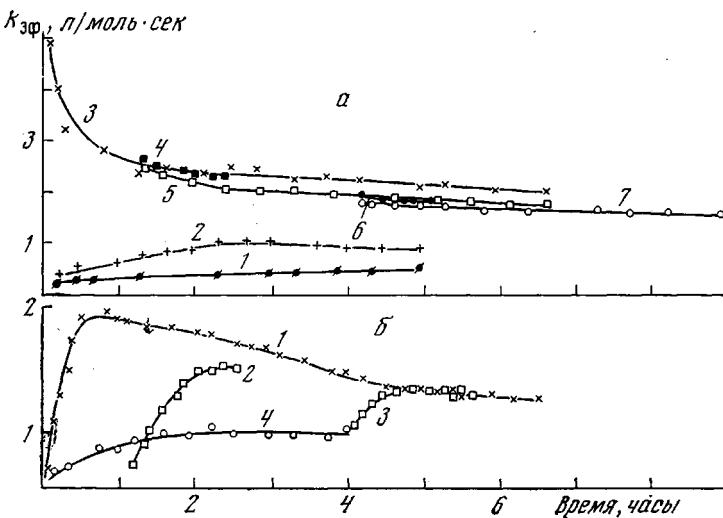


Рис. 2. Влияние условий полимеризации этилена на изменение катализитической активности во времени:

а — $[Ti]_0 = 1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; Al : Ti = 103 : 1; 1, 2 — полимеризация этилена на системе $(C_5H_8O_2)_2TiCl_2$ — $(CH_3)_2AlCl$ при 15° (1) и 30° (2); 3—7 — полимеризация этилена на системе $(C_4H_8O_2)_2TiCl_2$ — $(C_2H_5)_2AlCl$ при 15°; $[C_2H_4] = 0,122$ моль/л; время выдержки 80 (4, 5) и 240 мин. (6, 7); б — $[Ti] = 7,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; Al : Ti = 10 : 1; 15°; $[C_2H_4] = 0,122$ (1—3) и 0,02 моль/л (4)

продукта. При одном и том же времени выдержки компонент катализитической системы ММ полиэтилена растет с увеличением времени полимеризации. Для образцов ПЭ, полученных при полимеризации в течение 1 часа (соотношение Al : Ti = 100 : 1) с выдержкой компонент катализитической си-

Таблица 3
Влияние условий формирования катализитической системы на свойства образующегося ПЭ

$[Ti] \cdot 10^4$, моль/л	Al : Ti	$[C_2H_4]$, моль/л	T, °C	Время выдержки, мин.	Время полимеризации, мин.	$M \cdot 10^{-5}$	Разветвление C_2H_5 -групп на 1000 C	Выход полимера, г/л
7,4	10:1	0,02	15	—	240	5,3	<1	11
7,4	10:1	0,12	15	—	90	7,4	1,1	22
7,4	10:1	0,12	15	50	90	9,7	<1	15
7,4	10:1	0,12	15	240	90	17	>1	14
1,4	103:1	0,12	15	—	60	1,1	—	5,9
1,4	103:1	0,12	15	80	60	1,5	—	4,2
1,4	103:1	0,12	15	240	60	2,1	—	3
1,4	103:1	0,12	15	—	340	5	3,9	28,6
1,4	103:1	0,12	15	80	320	5,8	3,1	18,2
1,4	103:1	0,12	15	240	310	10	1,1	14,2
1,4	104:1	0,025	30	—	290	0,98	—	4,8

стемы 1, 3 и 4 часа, вычислены коэффициенты полидисперсности и значения среднечисленной ММ, оказавшиеся равными 2,3 и 3,8; 97 000 и 98 000 соответственно. Количество полимерных молекул равно $4,35 \cdot 10^{-5}$ и $3,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л соответственно.

Полимеризация пропилена. В работе [9], посвященной изучению кинетических закономерностей полимеризации олефинов в присутствии катализитических систем на основе $(C_5H_7O_2)_3Ti$ и различных металлоорганических соединений алюминия, указывается, что ПП на данных системах не образуется. В отличие от этого на системе $(C_5H_7O_2)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$ при определенных условиях возможно образование твердого высокомолекулярного ПП, образующего гетерогенную фазу. При выбранных условиях при соотношении $Al : Ti = 24 : 1$ наряду с высокомолекулярным ПП образуется значительное количество низкомолекулярных олигомерных продуктов (табл. 4). При соотношении $Al : Ti = 100 : 1$ образуются только низко-

Таблица 4

Влияние условий полимеризации на свойства образующегося ПП
(30° , $[C_3H_6] = 0,55$ моль/л)

$[Ti]_0 \cdot 10^3$, моль/л	Al:Ti	Время опыта, мин.	Выход г ПП г Ti	Выход г израсх. C_3H_6 г Ti	$M \cdot 10^{-5}$	Макротактичность, %	Изотактичность, %	Степень кристалличности, %	Растворитель
0,9	24:1	130	14	76	1,2	52	70	55	Толуол
0,9	24:1	130	18	64	3,9	49	73	54	Бензол
0,9	100:1	180	—	123	—	—	—	—	Толуол

молекулярные продукты. В последнем случае визуально система сохраняет гомогенный характер. Скорость расходования пропилена резко уменьшается во времени. Через 100 мин. система становится практически неактивной. Интересно, что, несмотря на гомогенный характер исходной катализитической системы, образующийся ПП обладает относительно высокой кристалличностью, макротактичностью и изотактичностью (табл. 4), аналогично ПП, полученному на гомогенных системах на основе бензильных производных титана и циркония [10]. Следует, однако, отметить, что турбодиметрические исследования, проведенные для системы $(C_5H_7O_2)_3Ti - (C_2H_5)_2AlCl$, показали, что и в случае гомогенных растворов наблюдается некоторое помутнение, которое постепенно увеличивается со временем выдержки [9]. Для проверки гомогенности исходной системы $(C_5H_7O_2)_2 \cdot TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$ было исследовано изменение оптической плотности от концентрации компонент каталитической системы ($[Ti]_0 = 1,4 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $Al : Ti = 10$; время взаимодействия до 2 час.). Показано, что в исследуемом интервале концентраций удовлетворительно выполняется закон ЛамBERTA — Бера.

Изучение спектров ЭПР продуктов взаимодействия. В спектре ЭПР для системы $(C_5H_7O_2)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$ в толуоле как при соотношении $Al : Ti = 100 : 1$, так и при соотношении $Al : Ti = 10 : 1$ можно выделить, по крайней мере, четыре сигнала. Их относительная интенсивность зависит от времени взаимодействия и отношения алюминия к титану (рис. 3): g -фактор и ширина линий для этих сигналов следующие: $g_1 = 1,917 \pm 0,002$, $\Delta H_1 = 25$ э (I); $g_2 = 1,932 \pm 0,002$, $\Delta H_2 = 23$ э (II), $g_3 = 1,951 \pm 0,002$, $\Delta H_3 = -11,5$ э (III); $g_4 = 1,969 \pm 0,002$, $\Delta H_4 = 12,6$ э (IV).

Значения g и ширины этих сигналов характерны для частиц $Ti(III)$ [11], поэтому можно сказать, что в растворе наблюдается, по крайней мере, четыре различных комплекса $Ti(III)$, концентрации которых в различные моменты времени могут быть оценены из интенсивности соответствующего сигнала (рис. 4). Сверхтонкой структуры ни в одном из сигналов не обнаружено. Как видно из рис. 4, в обоих случаях практически

в начальный момент весь титан переходит в трехвалентное состояние. При соотношении 100 : 1 этот переход связан с образованием комплекса II, дающего сигнал с $g_2=1,932$. При соотношении Al : Ti = 10 : 1 образуется в основном комплекс III, дающий сигнал с $g_3=1,951$. Доля комплекса II в этом случае намного ниже (~13%). Со временем интенсивности этих сигналов уменьшаются, а интенсивность сигнала с $g_4=1,969$, соответствующего комплексу IV, повышается. Через несколько дней в спектре остается только этот сигнал.

Сопоставление изменения катализической активности системы (рис. 2) и концентрации различных комплексов во времени (рис. 4) позволяет сделать следующие предположения. Комплекс III, очевидно, неактивен,

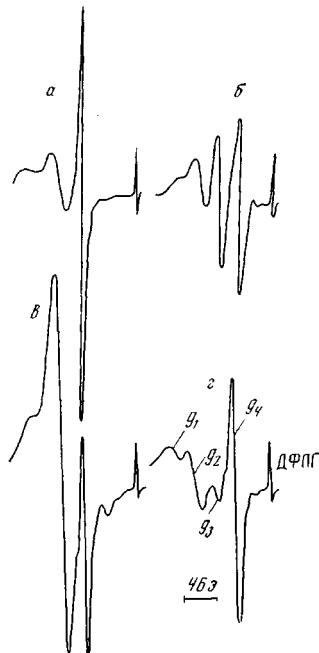


Рис. 3. Спектры ЭПР системы $(C_5H_7O_2)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$ при соотношении Al : Ti = 10 : 1 (a, б), 100 : 1 (в, г) через 20 (a, в) и 240 мин. (б, г)

Рис. 4. Изменение интенсивности поглощения сигналов ЭПР

$[Ti]_0=7,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 22°; Al : Ti = 10 : 1 (a), 100 : 1 (б), $[Ru] \cdot 10^2$ моль/л: 8,9 (a), 18 (б), для сигналов с $g_1=1,917$ (1), $g_2=1,932$ (2), $g_3=1,951$ (3) и $g_4=1,969$ (4), с пиридином (5)

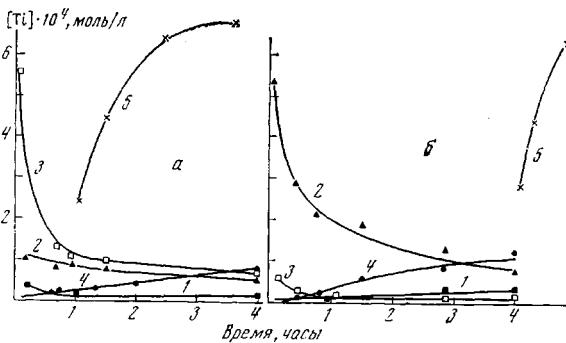


Рис. 3

Рис. 4

так как при соотношении 10 : 1 его концентрация резко уменьшается со временем, в то время как катализическая активность системы возрастает. При соотношении 100 : 1 изменение интенсивности комплекса II симбатично изменению катализической активности на начальном участке (1 час). В дальнейшем, хотя концентрация комплекса продолжает уменьшаться, активность катализической системы изменяется мало. Поэтому можно предположить, что в образовании активных центров принимает участие и комплекс IV, постепенно образующийся в системе. Видно, что при соотношении 100 : 1 изменение катализической активности симбатично изменению суммарной концентрации комплексов II и IV, а при соотношении Al : Ti = 10 : 1 наблюдается симбатная зависимость между суммарной концентрацией этих же комплексов и начальной скоростью полимеризации. Часто на катализических системах Циглера — Натта резкую дезактивацию в начальный период и менее выраженную дезактивацию в дальнейшем [12, 13] связывают с наличием нескольких центров, отличающихся по стабильности. В отличие от этого, в исследуемом нами случае дезактивация и появление стационарности связаны с уменьшением концентрации одного активного комплекса и увеличением концентрации другого, близкой активности.

Зная концентрацию активных частиц и эффективные константы полимеризации, можно оценить значения k_p для комплексов II и IV. Они ока-

зались равными 7 ± 1 и $5,9 \pm 0,5$ л/моль·сек соответственно. Уменьшение концентрации активного центра II во времени в исследованных случаях удовлетворительно описывается бимолекулярным законом с константой скорости реакции гибели активных центров $0,74$ л/моль·сек.

Количество полимерных цепочек, вычисленных для опытов с различной выдержкой катализитической системы (время полимеризации 1 час, соотношение Al : Ti = 100 : 1), удовлетворительно соответствует суммарной концентрации комплексов II и IV (рассчитаны для концентрации $[Ti]_0 = 1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л) $4,15 \cdot 10^{-5}$ и $3,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Константы скоростей реакций роста, найденные из скорости полимеризации и концентрации комплексов II и IV, удовлетворительно совпадают с вычисленными из значений среднечисленных ММ [1]. Однако при исследовании ММР установлено наличие в полимере, полученном при этих условиях, значительного количества высокомолекулярных фракций (до 700 000 и 1 700 000). Это приводит к заключению, что концентрация активных частиц пропорциональна концентрации комплексов II и IV, а активными являются, по-видимому, несколько типов частиц, находящихся в равновесии с этими комплексами. Константы равновесия или константы скорости реакций роста для этих частиц существенно различны.

Уменьшение интенсивности сигналов ЭПР на начальных стадиях вследствие уменьшения концентрации комплексов II и III обусловлено, по-видимому, образованием димерных или каких-то других соединений титана, не обладающих сигналом ЭПР. Часть этих соединений может быть разрушена пиридином [14]. Действительно, значительные его добавки приводят к появлению нового узкого сигнала с *g*-фактором 1,967 и шириной 8,8 э. Его интенсивность постепенно возрастает во времени (рис. 4). Через 1–1,5 часа после введения пиридина концентрация этого комплекса достигает 80–90% от начальной концентрации титана. При введении этилена в эту систему полимеризации не наблюдается.

Состав газообразных продуктов взаимодействия и гидролиза. При взаимодействии $(C_5H_7O_2)_2TiCl_2$ с $(C_2H_5)_2AlCl$ в начальный период происходит выделение значительных количеств газа, который состоит в основном из этана, этилена и небольших количеств бутана (1%) (табл. 5). Содержание бутенов и высших углеводородов значительно ниже содержания бутана. Затем в течение длительного времени наблюдается медленное выделение этана и бутана. При исследованных условиях количество этана, выделившегося в ходе взаимодействия, составляет 0,8–5,6 молей на 1 атом титана и значительно превосходит количество выделившегося этилена. Содержание этилена в газе уменьшается с увеличением времени взаимодействия. Значительное содержание бутана в газе, выделяющемся при гидролизе катализитической смеси, особенно при больших временах взаимодействия и при высоких соотношениях Al : Ti, свидетельствует о том, что происходит внедрение этилена с образованием C_4H_9- или C_4H_9- группировок. При соотношении Al : Ti = 100 : 1 уже начальный момент на 1 атом Ti образуется одна такая группировка.

Количество этана в этом случае практически равно суммарному количеству этилена и бутана, выделяющихся при взаимодействии и последующем гидролизе катализитической смеси. Различие между количеством выделившегося этана и этилена при соотношении Al : Ti = 10 : 1 может быть обусловлено образованием группировок $—CH_2—CH_2—$. Действительно, этан при гидролизе катализитической смеси D_2O содержит $C_2H_4D_2$, что подтверждает это предположение. Образования более высоко дейтерированых этанов не наблюдается. Интересно, что при больших временах взаимодействия (240 мин.) в газах восстановления отмечается небольшое количество углеводородов C_3 .

На основании данных, полученных из спектров ЭПР и данных о составе газовых продуктов взаимодействия, можно предположить, что в системе наряду с соединениями типа $(C_5H_7O_2)_2TiR \cdot (C_2H_5)_2AlCl$ ($R = C_2H_5, C_4H_9$);

Таблица 5

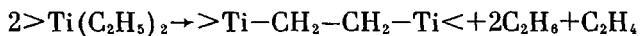
Влияние условий взаимодействия $(C_5H_7O_2)_2TiCl_2$ с $(C_2H_5)_2AlCl$ на состав газов восстановления и гидролиза
([Ti]₀= $7,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Al/Ti	Время взаимодействия, мин.	Газы, мол. доли					
		восстановления			гидролиза		
		C_2H_6	C_2H_4	C_4H_{10}	C_2H_6	C_6H_4	C_4H_{10}
10 *	4	1,46	0,58	0,006	17,5	0,14	0,028
10	10	1,56	0,56	0,014	—	—	—
10	60	1,6	0,08	0,012	14,0	0,12	0,13
10	240	1,9	0,07	0,022	16,4	0,2	0,33
100 *	4	2,3	0,41	Сл	194	Сл	1,02
100	240	5,6	0,20	0,012	171	Сл	1,2
5	240	1,65	0,1	0,018	Всего	4	0,36
1	240	0,8	0,18	0,005	0,69	0,7	0,07

* Баланс — 99%.

$(C_5H_7O_2)_2TiCl \cdot (C_2H_5)_2AlCl$; $(C_5H_7O_2)_2TiR \cdot (C_2H_5)_2AlCl_2$ возможно образование и более сложных соединений, в которых присутствуют группировки $>Me-CH_2-CH_2-Me<$.

Можно представить, что в системе происходят реакции типа



по схеме, предложенной в работах [15, 16]. При больших избытках $(C_2H_5)_2AlCl$ возможны дальнейшие превращения с образованием соединений: $>Ti-CH_2-CH_2-Al<$; $>Al-CH_2-CH_2-Al<$.

Роль мостиковых соединений и строение активных комплексов, особенно приводящих к образованию изотактического полипропилена, будут исследоваться в дальнейшем.

Авторы выражают благодарность Л. И. Вышинской за помощь в микронализитических исследованиях.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
27 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. П. М. Недорезова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., A16, 2462, 1974.
2. Yu. V. Kissin, V. I. Tsvetkova, N. M. Chirkov, Europ. Polymer J., 8, 529, 1972.
3. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
4. В. Г. Скрипка, Н. М. Дыхна, Заводск. лаб., 28, 1439, 1962.
5. W. Dilthey, Liebigs Ann. Chem., 344, 300, 1906.
6. J. J. Salzmann, Helv. chim. acta, 51, 601, 1968.
7. В. А. Толкачев, А. И. Михайлов, Приборы и техника эксперимента, 1964, № 6, 95.
8. J. Jurkevich, D. O. Shissler, P. Yrsa, J. Phys. Chem., 55, 1078, 1951.
9. W. R. Watt, T. H. Fry, H. Pobiner, J. Polymer Sci., 6, A-1, 2703, 1968.
10. U. Giannini, U. Zucchini, E. Albizzati, J. Polymer Sci., B8, 405, 1970.
11. Katsuya Hirai, Jakeo Inoue, Hedefumi Hirai, J. Polymer Sci., 8, A-1, 2543, 1970.
12. В. И. Цветкова, А. Н. Плюснин, Р. Ф. Большакова, Б. А. Уваров, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., A11, 1817, 1969.
13. И. Н. Мешкова, И. Л. Дубникова, Е. И. Визен, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., B11, 486, 1969.
14. П. Е. Матковский, Л. И. Черная, Ф. С. Дьячковский, Н. М. Чирков, Ж. органич. химии, 44, 542, 1974.
15. H. Sinn, E. Kolk, J. Organomet. Chem., 6, 373, 1966.
16. Т. С. Джабиев, Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов, Высокомолек. соед., A13, 2474, 1971.