

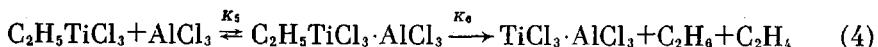
УДК 541.64:547(313.2+25)

**ОБРАЗОВАНИЕ И КОНЦЕНТРАЦИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ  
В СИСТЕМЕ  $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$  ПРИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ  
ЭТИЛЕНА В БЕНЗОЛЕ**

***П. Е. Матковский, Л. Н. Руссиян, Ф. С. Дьячковский,  
Г. М. Хвостик, З. М. Джабиева, Г. И. Старцева***

Изучена олигомеризация этилена на системе  $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$  в бензоле при температурах 5–80°. Показано, что возрастание скорости олигомеризации во времени в начальный период при температурах 5–40° обусловлено низкой скоростью алкилирования  $TiCl_4$  этил- или метилалюминийдихлоридом. Изучение реакций в системе  $TiCl_4 - CH_3AlCl_2$  методом ЭПР, гидролиз системы  $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$  и определение количества этана в газообразных продуктах гидролиза после олигомеризации свидетельствуют о том, что рост цепи происходит по Ti–C-связи. Радиохимическим и хроматографическим методами определена глубина алкилирования  $TiCl_4$ , концентрация центров роста в системе  $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$  в процессе олигомеризации при температурах 20–80° и рассчитаны значения эффективных констант скоростей роста цепи.

Вопросам изучения механизма олигомеризации олефинов на комплексных катализаторах посвящены работы [1–11]. Результаты этих работ свидетельствуют о том, что в системе  $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$  в отсутствие мономера протекают следующие реакции:



В некоторых работах принято считать, что катализически активной частицей в процессе олигомеризации этилена является комплекс  $RTiCl_3 \cdot AlCl_3$  или ионная пара  $RTiCl_2^+ \cdot AlCl_4^-$  [1–4, 9], а в средах высокосольватирующих растворителей — свободные ионы типа  $RTi^+Cl_2$  [4, 12, 13]. Во всех случаях потенциально активным центром олигомеризации является комплекс  $C_2H_5TiCl_3 \cdot AlCl_3$ . Акту роста цепи предшествует координация мономера на атоме титана. Рост олигомерной цепи происходит за счет многократного повторения актов внедрения активированного титаном мономера по Ti–C-связи [8]. В случае, когда рост цепи происходит на ионной паре  $RTiCl_2^+A^-$ , эти акты можно представить схемой



В настоящем сообщении приводятся полученные нами данные о механизме роста цепи, концентрации центров роста в системе  $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$  при олигомеризации этилена в бензоле, а также данные о значениях эффективных констант скоростей роста цепи в интервале температур 20–80°.

**Образование активных центров.** В области температур 0–40° в среде ароматических растворителей потенциально активные центры в упомянутой системе образуются относительно медленно. Об этом свидетельствует продолжительное возрастание скорости олигомеризации во времени (рис. 1). Для того, чтобы показать, что наличие индукционного периода обусловлено алкилированием  $TiCl_4$ , а не медленной реакцией инициирования роста цепи (первое внедрение этилена по  $Ti-C_2H_5$ -связи), были проведены серии опытов, в которых этилен в зону реакций вводили через различные промежутки времени после смешения компонентов катализатора (рис. 2, 3). Эти опыты показывают, что с увеличением времени выдержки катализатора без этилена активность системы возрастает, достигает максимума, а затем уменьшается. Скорость олигомеризации этилена на системе  $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$ , подвергнутой старению, сразу же достигает максимального значения. Описанные наблюдения можно объяснить, видимо, тем, что возрастание скорости олигомеризации этилена в начальный период после смешения компонентов катализатора обусловлено только реакциями алкилирования  $TiCl_4$  этиалюминийдихлоридом.

ИК-спектроскопический анализ продуктов олигомеризации показывает, что доля различных типов олефинов практически не зависит от продолжительности старения системы (табл. 1). Это свидетельствует о том, что в рассматриваемой системе в процессе старения протекают сложные превращения, но природа центров олигомеризации при этом не изменяется. В контрольных опытах при изучении олигомеризации этилена на осадках, выделенных из продуктов взаимодействия  $TiCl_4$  с  $C_2H_5AlCl_2$  в бензоле (а также при использовании различных форм  $TiCl_3$ ), показано, что высокомолекулярный полиэтилен ( $[\eta] \geq 4 \text{ д.л./г}$ ), иногда присутствующий в продуктах реакции в небольших количествах (до 3,0 вес. %), образуется на активных центрах, включающих трехвалентный титан. Расчет показывает, что концентрация активных центров полимеризации этилена в высокомолекулярный ПЭ при 20° не превышает 0,1% исходной концентрации  $TiCl_4$  и составляет  $(0,1-0,5) \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ . На этом основании можно сделать вывод о том, что этиалюминийдихлорид, а также алкилтитантрихлориды в процессе олигомеризации практически не алкилируют  $TiCl_3$ , образующийся в процессе восстановления  $TiCl_4$ . Этот вывод не является неожиданным, так как известно [14], что система  $TiCl_3-C_2H_5AlCl_2$  даже при 80° не инициирует полимеризацию пропилена, тогда как в присутствии системы  $TiCl_4-RAlCl_2$  происходит олигомеризация пропилена даже при 20° [6, 7]. Кроме того, следует обратить внимание на явную аналогию с системой  $(C_5H_5)_2TiCl_2-C_2H_5AlCl_2$  (или  $(C_5H_5)_2TiC_2H_5Cl-C_2H_5AlCl_2$ ), в которой конечным продуктом превращений является комплекс  $(C_5H_5)_2TiCl_2AlCl_9$  ( $X : Cl$  или  $C_2H_5$ ), включающий неалкилированное производное трехвалентного титана —  $(C_5H_5)_2TiCl$  [12, 15, 16].

Из данных рис. 1 видно, что с повышением температуры продолжительность «индукционного» периода резко сокращается и при 60° процесс олигомеризации сразу же начинается с максимальной скорости. Исходя из этих экспериментов, можно предположить, что с повышением температуры скорость алкилирования  $TiCl_4$  этиалюминийдихлоридом и доля  $RTiCl_3$  в продуктах реакции в начальный период резко возрастают. При прочих неизменных условиях метилалюминийдихлорид алкилирует  $TiCl_4$  намного медленнее, чем этиалюминийдихлорид. Это хорошо видно из рис. 4 при сопоставлении кинетических кривых олигомеризации этилена на системах  $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$  и  $TiCl_4-CH_3AlCl_2$ . Олигомеризация этилена на системе  $CH_3AlCl_2-TiCl_4$  протекает с продолжительным периодом ускоре-

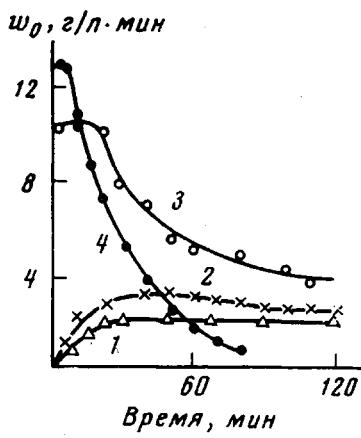


Рис. 1

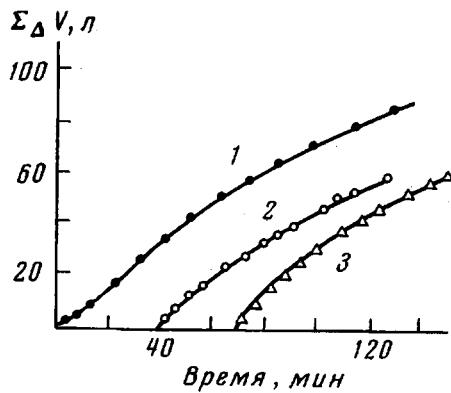


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости олигомеризации этилена от продолжительности реакции на системе  $\text{TiCl}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$  в бензоле;  $[\text{TiCl}_4]=5,260$  моль/л; давление этилена 4,0 ат;  $T, ^\circ\text{C}$ : 1 – 5, 2 – 20, 3 – 40, 4 – 60; здесь и рис. 2–4  $\text{Al/Ti}=8$

Рис. 2. Кинетика расходования этилена  $\Delta v$  в процессе олигомеризации его на системе  $\text{TiCl}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ , подвергнутой старению при 20° в бензоле ( $[\text{TiCl}_4]=7,526$  моль/л; здесь и на рис. 3, 4 давление этилена 2,0 ат; бензол – 0,2 л); продолжительность старения: 1 – 0, 2 – 40, 3 – 70 мин.

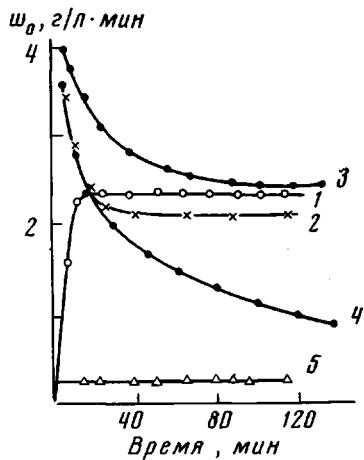


Рис. 3

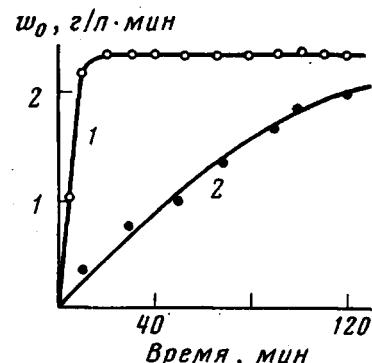


Рис. 4

Рис. 3. Влияние продолжительности старения системы  $\text{TiCl}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$  на скорость олигомеризации этилена в среде бензола при 20°,  $[\text{TiCl}_4]=5,260$  моль/л; продолжительность старения, часы: 1 – 0, 2 – 1, 3 – 2, 4 – 17, 5 – 60

Рис. 4. Влияние природы сокаталлизатора на скорость олигомеризации этилена в присутствии системы  $\text{TiCl}_4\text{-RAlCl}_2$  в бензоле при 20°  
1 – система  $\text{TiCl}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ ,  $[\text{TiCl}_4]=5,0$  моль/л; 2 –  $\text{TiCl}_4\text{-CH}_3\text{AlCl}_2$ ,  $[\text{TiCl}_4]=5,26$  моль/л

ния, длительность которого значительно превышает нестационарный период для систем  $\text{TiCl}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ . При этом стационарные скорости олигомеризации этилена и свойства образующихся на указанных системах продуктов различаются незначительно.

После достижения максимального значения происходит снижение скорости олигомеризации, что особенно характерно в области повышенных температур (40–80°). Сопоставление кинетики олигомеризации этилена

Таблица 1

Влияние продолжительности старения системы  $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$  на состав продуктов олигомеризации этилена в бензole при  $20^\circ$   
 $([TiCl_4]=1,0 \text{ г/д}, Al/Ti=8, \text{ давление этилена } 2,0 \text{ ат,}$   
 $\text{продолжительность олигомеризации } 60 \text{ мин.})$

Продолжи- тельность старения, часы	Доля олефинов в продуктах олигомеризации, мол. %		
	<i>транс</i> -R—CH=CH—R'	R—CH=CH <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} R \\   \\ C=CH_2 \\   \\ R' \end{array}$
0	29,2	55,8	15,1
1	27,7	54,6	17,7
2	20,3	57,0	22,6
2	18,5	59,8	21,5
17	25,8	56,7	17,4
40	Сильное алкилирование		

при различных температурах с кинетикой накопления  $TiCl_3$  в системе (антибатная зависимость) свидетельствуют о том, что в состав активных центров олигомеризации входят соединения  $TiCl_4$ , и дезактивация катализатора в процессе олигомеризации является следствием восстановления титанорганических соединений. В системе  $TiCl_4-CH_3AlCl_2$  при  $20^\circ$  в бензole четырехвалентный титан в течение 1 суток до трехвалентного состояния не восстанавливается. Эти наблюдения согласуются с известными результатами по изучению системы  $TiCl_4-Al(CH_3)_2Cl$ , где в отсутствие олефинов также не наблюдалось заметного восстановления  $TiCl_4$  [17]. Восстановительные процессы в этих системах начинаются только после введения в зону реакции этилена. По этим наблюдениям можно заключить, что рост цепи при олигомеризации этилена на системах  $TiCl_4-RAlCl_2$  происходит по  $Ti-C$ -связи. Однократное внедрение этилена по  $Ti-CH_3$ -связи приводит к образованию  $CH_3-CH_2-CH_2-TiCl_3$ , который далее, как и  $C_2H_5TiCl_3$ , легко распадается в актах межмолекулярного диспропорционирования алкильных групп.

При температурах  $60-80^\circ$  реакции образования потенциально активных центров завершаются в течение 0,5–2 мин. после смешения компонентов катализатора, и в дальнейшем в процессе олигомеризации (и при старении) они только расходятся в реакциях восстановительной дезактивации. В этих условиях кинетические кривые, отражающие изменение скорости олигомеризации этилена  $w_0$  во времени  $t$ , спрямляются в координатах  $1/w_0-t$ , что указывает на бимолекулярный механизм восстановительного распада титанорганических соединений. При  $80^\circ$  эффективная константа скорости дезактивации активных центров  $k_d=0,5 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$  ( $k_d=10^6 \exp\{(9100\pm1000)/RT\} \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ ).

При гидролизе реакционной массы после олигомеризации этилена на системе  $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$  в течение 0,5–4 час. выделяется  $\sim 1$  моля ( $\pm 10$  мол. %) этана на моль взятого этилалюминийдихлорида (табл. 2). Этот результат также свидетельствует о том, что в процессе олигомеризации при  $20^\circ$  происходит медленное, и далеко не исчерпывающее алкилирование  $TiCl_4$  и соответственно лишь незначительное восстановление  $Ti(IV)$  в  $Ti(III)$ , а также что рост цепи происходит по  $Ti-C$ -связи. Если бы рост цепи происходил по  $Al-C$ -связи, то концентрация  $Al$ -этильных групп в момент гидролиза должна была бы составлять лишь малую долю общей концентрации этилалюминийдихлорида, а мольное соотношение выделившегося в процессе гидролиза этана к алюминию не должно было бы приближаться к единице. С другой стороны, полученные в этой серии опытов данные свидетельствуют о том, что передачей цепи на этилалюминийдихлорид в процессе олигомеризации этилена на системе  $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$  можно

Таблица 2

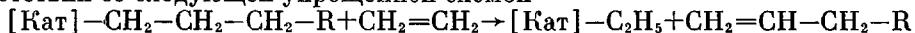
Мольное соотношение к алюминию в газах восстановления и гидролиза системы  $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$  в модельных условиях и после олигомеризации этилена в толуоле при  $20^\circ$

Содержание, ммоль		Al/Ti	$C_2H_4$ , мм рт. ст.	Время реакции, мин.	Содержание этана в газах, ммоль		$Q_1/Al$	$Q_2/Al$
$TiCl_4$	$C_2H_5AlCl_2$				восстанов- ление $Q_1$	гидролиз $Q_2$		
—	4,55	—	—	—	—	4,97	—	1,09
0,82	2,36	3,0	—	30	—	2,28	—	0,90
0,41	3,28	8,0	—	120	0,16	3,00	0,049	0,96
0,82	2,36	3,0	300	30	—	2,23	—	1,05
0,82	2,36	3,0	300	60	—	1,68	—	0,50
0,82	2,36	3,0	300	120	—	2,10	—	0,88
0,82	2,36	3,0	300	240	—	2,36	—	1,00
0,41	3,28	8,0	300	120	—	2,90	—	0,91
1,08	3,12*	2,9	—	30	1,38	5,34	0,44	1,70

\*  $Al(C_2H_5)_2Cl$ .

пренебречь (т. е. реакции обменного переалкилирования  $Ti-R+Al-C_2H_5 \rightarrow Ti-C_2H_5+Al-R$  в этой системе, видимо, протекают с пренебрежимо низкой скоростью). Аналогичные данные получены Беерманом и Клауссом при изучении механизма олигомеризации этилена на системе  $CH_3TiCl_3-CH_3AlCl_2$  в среде хлорсодержащих растворителей [1, 2].

Газообразные продукты гидролиза системы  $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$  после олигомеризации при  $-195^\circ$  полностью конденсируются («вымораживаются»). Это значит, что в процессе гидролиза указанной системы после олигомеризации водород не образуется. Он должен был бы выделяться при обработке реакционной массы водой или спиртом, если бы в зоне реакции в заметном количестве присутствовали образующиеся в актах спонтанного ограничения цепи гидридные формы активных центров. Эти наблюдения и выводы согласуются с тем фактом, что среднечисленная степень олигомеризации не зависит от концентрации этилена в зоне реакции ( $\bar{P}_n=4-4,5$  при  $[C_2H_4]=0,02-4,0$  моль/л и  $20^\circ$ ). Из этого следует, что основным актом ограничения является передача цепи на этилен, которая протекает в соответствии со следующей упрощенной схемой



Не исключено, однако, что гидридные формы активных центров в этой системе экспериментально не обнаруживаются из-за их высокой реакционной способности в реакциях с этиленом. Действительно, нами установлено, что кинетические закономерности олигомеризации этилена на системе  $TiCl_4-AlH_3-AlCl_3$  (1 : 2 : 6) и свойства образующихся при этом продуктов полностью соответствуют аналогичным показателям для системы  $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$ . По-видимому, первоначально образующиеся в системе  $TiCl_4-AlH_3-AlCl_3$  гидридные формы активных центров с высокой скоростью реагируют с этиленом и превращаются в алкильные центры роста.

Концентрация центров роста и константа скорости роста цепи. Для непосредственного определения концентрации центров роста при полимеризации олефинов на комплексных металлоорганических катализаторах часто используют радиоактивные ингибиторы. Применение радиоактивных ингибиторов основано на том, что в акте обрыва молекула ингибитора или ее осколок количественно присоединяется к растущей цепи. В качестве ингибитора олигомеризации мы использовали этиловый спирт, меченный тритием по гидроксиду. Полученные в этой серии опытов результаты приведены в табл. 3. Прежде всего видно, что в результате обрыва олигомери-

Таблица 3

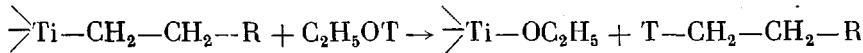
Характеристики реакций олигомеризации этилена на системе  
 $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$  в бензоле  
 $([TiCl_4]=6,6; [AlC_2H_5Cl_2]=52 \text{ моль/л}; Al/Ti=8,0; C_6H_6 - 0,2 \text{ л})$

$T, ^\circ C$	$C_2H_5, \text{моль/л}$	Время олигомеризации, мин.	Выход олигомера, %	Объем жидкой фазы, л.	Концентрация олигомера, г/мл *	Скорость олигомеризации, $\cdot 10^3, \text{моль}/\text{л} \cdot \text{сек}$	Удельная активность олигомера, $\cdot 10^2, \text{мкмоль}/\text{мин} \cdot \text{г}$	$\bar{M}_n$ олигомера	$f_{TiCl_4}$ , моль/моль	$X, \text{моль}/\text{моль}$	$n_p \cdot 10^3, \text{моль/л}$	$k_p, \text{л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$
20	4,5	15,45	19,6	0,223	0,096	5,05	5,9	102	145,0	1730	0,56	2,00
20	4,5	21,30	30,5	0,236	0,141	6,1	4,0	102	227,5	2500	0,60	2,26
20	4,5	26,20	39,4	0,246	0,167	6,1	2,2	102	242,5	4500	0,43	2,35
20	4,5	37,40	58,6	0,270	0,217	6,1	2,1	102	435,0	4750	0,60	2,26
40	3,5	24,00	84,0	0,30	0,280	10,0	4,03	156	410,0	1580	1,70	3,15
80	0,25	15,00	53,9	0,264	0,204	4,23	1,0	189	216,0	530	2,70	6,25

\* Учтена поправка на полиэтилен.

Причение.  $\bar{M}_n$  — средние значения из трех определений хроматографическим и абсорбционным методами;  $f$  — эффективность катализатора к моменту обрыва олигомеризации;  $X$  — соотношение между немеченными и меченными олигомерными молекулами,  $n_p, k_p$  — концентрация центров роста цепи и константа скорости роста цепи соответственно.

зации меченым этанолом получается радиоактивный олигомер. Это значит, что Ti—C-связь в активном центре олигомеризации поляризована таким образом, что на титане содержится некоторый положительный заряд, а на углероде — отрицательный. Реакция в этом случае протекает по схеме



Специальные исследования показывают [18, 19], что такое направление взаимодействия спиртов с титан(IV)-углеродной связью является определяющим. Поэтому число меченых олигомерных молекул количественно соответствует числу цепей, связанных с металлом в момент обрыва реакции олигомеризации. Следует подчеркнуть, что применяемый в данном случае метод дает непосредственную информацию о концентрации центров роста в зоне реакции, так как реакции передачи цепи на этиалюминийдихлорид, а также реакции передачи с образованием гидридных форм активных центров, как было показано ранее, в системе  $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$  практически отсутствуют. Удельная радиоактивность олигомера в процессе олигомеризации, когда скорость реакции во времени не меняется, как видно из табл. 3, постепенно уменьшается. Это обусловлено разбавлением реакционной смеси продуктами олигомеризации (высшими  $\alpha$ -олефинами). Однако концентрация центров роста при этом, как и следовало ожидать, остается неизменной. Из табл. 3 также видно, что эффективная концентрация центров роста при  $20^\circ$  равна  $\sim 0,6 \text{ моль/л}$ , что с учетом поправки на концентрацию активных центров с этильными и бутильными радикалами составляет 11–12 мол. % исходной концентрации  $TiCl_4$ . С повышением температуры до  $40^\circ$  концентрация центров роста увеличивается до  $1,7 \text{ моль/л}$  (26–28 мол. % от  $[TiCl_4]$ ), а при  $80^\circ$  на 15-й мин. после начала олигомеризации —  $2,7 \text{ моль/л}$ . В последнем случае ингибитор вводили в зону реакции в тот момент, когда активность системы уменьшилась в 2,5 раза по сравнению с максимальным ее значением. Из этого следует, что при  $80^\circ$  и соотношении  $Al/Ti=8$  в активные центры превращается практически весь четыреххлористый титан.

Характер изменения концентрации центров роста во времени при  $20^\circ$  и от температуры в интервале  $20$ – $80^\circ$  находится в полном соответствии с кинетическими закономерностями и рассмотренными ранее особенностями

олигомеризации этилена. В частности видно, что с повышением температуры скорость алкилирования  $TiCl_4$  этиалюминийдихлоридом и соответственно концентрация центров роста существенно повышаются, и при  $80^\circ$  уже не лимитируют олигомеризацию и реакции распада активных центров. Приведенные в табл. 3 данные позволяют по уравнению  $w_0 = k_p c_s n_p$  (где  $c_s$  — концентрация этилена) рассчитать эффективную константу скорости роста цепи. Полученные при этом результаты приведены в последнем столбце табл. 3. Видно, что с повышением температуры эффективное значение константы скорости роста цепи возрастает. Наблюдаемая энергия активации роста цепи равна  $0,8 \pm 0,2$  ккал/моль, а предэкспоненциальный множитель близок к 10. Столь необычно низкие значения энергии активации и предэкспоненты следуют, видимо, рассматривать как указание на то, что акты роста цепи в процессе олигомеризации предшествует координация этилена на атомах титана в активных центрах. При этом теплота комплексообразования, вероятно, близка по значению к энергии активации собственно акта роста цепи [19].

Независимая оценка константы скорости роста цепи хроматографическим методом по изменению предельной степени олигомеризации во времени в начальный период реакции (10–60 сек.) по уравнению  $\Delta \bar{P}_n / \Delta t = -k_p c_s$  без учета изменения коэффициента полидисперсности при  $40^\circ$  и давления этилена 1,5–6 ат дает значение  $0,5\text{--}2,3$  л/моль·сек. Заметим, что по данным Оливье [9], эффективная константа скорости роста цепи при олигомеризации этилена на системе  $Ti(O_{C_2H_5})_3Cl-C_2H_5AlCl_2$  в толуоле при  $20^\circ$  равна  $0,66$  л/моль·сек.

При расчетах эффективных констант скоростей роста цепи было принято, что концентрация центров роста равна концентрации комплексов алкилтиантихлорида. Ранее было показано, что собственно акты роста цепи происходят на положительно заряженных алкилированных ионах четырехвалентного титана  $RTi^+Cl_2$  [4, 12, 13]. Концентрация этих частиц определяется соотношением

$$K_4 = [RTi^+Cl_2] \cdot [AlCl_4^-] / [RTiCl_3 \cdot AlCl_3],$$

где  $K_4$  — константа электролитической диссоциации комплекса  $RTiCl_3 \cdot AlCl_3$ . По методу, описанному в работах [12, 13, 17], найдено, что при  $20^\circ$  для системы  $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$  в среде бензола  $K_4 = 8,9 \cdot 10^{-10}$  моль/л.

Совокупность приведенных данных позволила оценить значение константы скорости роста цепи  $k_p^+$  на ионе  $[RTiCl_2]^+$ . Расчет показал, что при олигомеризации этилена на системе  $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$  в бензole при  $20^\circ$   $k_p^+ = 1,8 \cdot 10^3$  л/моль·сек.

Олигомеризацию этилена изучали в стальном термостатированном реакторе (сталь 1Х18Н9Т) при постоянном давлении и интенсивном перемешивании. Методика проведения опытов и установка описаны ранее [6]. В работе использовали свежеперегнанный над натрием (предварительно очищенный в соответствии с прописями из работы [20]) бензол. По данным хроматографического анализа, дополнительно очищенный и осушенный молекулярными ситами этилен практически не содержал посторонних примесей. Четыреххлористый титан (ч.д.а.) и этиалюминийдихлорид перед употреблением перегоняли. Электропроводность системы  $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$  (и ее компонентов), необходимую для расчета константы электролитической диссоциации комплекса  $RTiCl_3 \cdot AlCl_3$  определяли на терраомметре Е-20 в ячейке с цилиндрическими коаксиальными платиновыми электродами; постоянная ячейка 34,7. Удельная активность меченного тритием по гидроксили безводного этилового спирта, применявшегося нами в качестве ингибитора олигомеризации, равнялась  $2 \cdot 10^6$  имп/мин·г. Методика определения концентрации центров роста с помощью радиоактивных ингибиторов описана в работе [19].

При проведении радиохимических исследований во ВНИИСКе (Ленинград) большую помощь нам оказал В. Н. Соколов, за что мы выражаем ему искреннюю благодарность. Мы благодарны также Н. Н. Корнееву за предоставление нам  $AlCl_3$  и гидрида алюминия высокой степени чистоты.

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Bestian, K. Clauss, H. Jensen, E. Prinz, Angew. Chemie, 74, 955, 1962.
2. H. Bestian, K. Clauss, Angew. Chemie, 75, 1068, 1963.
3. G. Henrici-Olive, S. Olive, Angew. Chemie Edit. in Engl., 9, 243, 1970; Angew. Chemie, 82, 255, 1970; 83, 121, 1971; J. Polymer Sci., B8, 205, 1970.
4. A. W. Langer, J. Macromolec. Sci., A4, 755, 1970; Preprints Development of Petrol. Chem. Amer. Chem. Soc., 17, B119, 1972; Industr. and Engng Chem. Fund., 12, 64, 1973.
5. O. T. Onsager, H. Wang, U. Blindheim, Helv. chim. acta, 52, 187, 196, 215, 224, 230, 1969.
6. О. Н. Пирогов, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 5, 633, 715, 1963.
7. Л. А. Ришина, О. Н. Пирогов, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., A11, 955, 1083, 1969.
8. K. Kuhlein, K. Clauss, Makromolek. Chem., 155, 145, 1972.
9. G. Henrici-Olive, S. Olive, Polymer Letters, 12, 39, 1974; Polymer Preprints, 15, 368, 1974.
10. P. Longi, F. Greco, U. Rossi, Chimica e industria, 55, 252, 1973.
11. C. J. Attridge, R. Jackson, S. J. Moddock, D. T. Thompson, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1973, 132.
12. А. Е. Шилов, А. К. Шилова, Б. Н. Бобков, Высокомолек. соед., 4, 1689, 1962.
13. Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов, Ж. физ. химии, 41, 2515, 1967.
14. W. Cooper, D. E. Eaves, G. D. T. Owen, G. Vaughan, Makromolek. Chem., 67, 229, 1963; J. Polymer Sci., C 4, 211, 1964; J. Macromolec. Sci., C2, 115, 1969.
15. H. J. Bartelink, H. Bos, J. Smidt, Recueil trav. chim., 81, 196, 225, 1962.
16. G. Henrici-Olive, S. Olive, Angew. Chemie, 79, 764, 1967; J. Organomet. Chem., 21, 377, 1970.
17. Ф. С. Дьячковский, М. Л. Ерицян, О. Е. Каширенинов, Б. Матиска, К. Мах, М. Швистка, А. Е. Шилов, Высокомолек. соед., A11, 543, 1969.
18. C. Beerman, H. Bestian, Angew. Chemie, 71, 618, 623, 1959.
19. Ю. И. Ермаков, В. А. Захаров, Успехи химии, 41, 377, 1972.
20. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Д. Риддик, Э. Тунс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.