

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1977

УДК 541(64+128) : 547.256.2

О ПРИРОДЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$

Дубникова И. Л., Мешкова И. Н.

С целью изучения природы активных центров катализатора $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в процессе полимеризации олефинов исследовали состав и катализитическую активность гомогенной и гетерогенной составляющей системы, определяли валентное состояние ванадия, входящего в состав катализитических центров; исследовали также влияние алюминийорганического компонента на катализитическую активность системы и свойства образующихся полимерных продуктов. Показано, что катализитические центры системы $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ находятся преимущественно в гетерогенной фазе катализатора. Сделано заключение, что гетерогенные катализитические центры представляют собой биметаллические комплексы алкильных производных треххлористого ванадия и алюминийалкилхлоридов, а поликентровый механизм катализа полимеризации олефинов в присутствии катализатора $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ обусловлен существованием двух видов активных ванадийалюминиевых комплексов, различающихся по природе алюминийорганического компонента.

Исследование кинетических закономерностей полимеризации олефинов с катализатором $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и свойств образующихся полимеров показало, что в процессе полимеризации одновременно принимают участие два типа активных центров, отличающихся по стабильности, кинетическим характеристикам и стереоспецифичности [1]. Следствием поликентрового механизма катализа полимеризации является широкое в ряде случаев бимодальное ММР гомополимеров [1, 2] и сополимеров [3–5], зависимость стероизомерного состава полипропилена от условий и способа формирования катализатора, аномальный характер зависимостей молекулярной массы гомополимеров от температуры и мольного отношения компонентов катализатора [1].

Известно, что полимеризация в присутствии ванадийокситрихлорида и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ протекает на фоне многостадийного процесса алкилирования и восстановления высоковалентного переходного металла. Детальный механизм взаимодействия VOCl_3 с диэтилалюминийхлоридом в настоящее время не установлен. Реакции алкилирования (по связи $\text{V}=\text{O}$ или $\text{V}-\text{Cl}$) и восстановления VOCl_3 диэтилалюминийхлоридом могут приводить к образованию соединений ванадия низшей валентности — VOCl_2 , VCl_3 , VOCl , VCl_2 иmonoалкилалюминийхлоридов — $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$, $\text{AlC}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$. Из-за многокомпонентного состава в системе могут присутствовать активные центры, различающиеся по химической природе.

Данная работа посвящена изучению природы активных центров катализитической системы $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Исследовали состав и катализитическую активность гомогенной и гетерогенной составляющей катализатора, определяли валентное состояние ванадия, входящего в состав катализитических центров. Для решения вопроса о том, имеют ли активные центры моно- или биметаллический характер, исследовали влияние алюминийорганического компонента на катализитическую активность системы и свойства образующихся полимерных продуктов.

Полимеризацию осуществляли в вакууме в среде сухого спектрально чистого *n*-гептана при поддержании постоянной концентрации мономера в реакционной зоне. Методики изучения кинетики полимеризации и определения молекулярной массы и степени кристалличности полипропилена, характеристики мономера, растворителя и компонентов катализатора приведены в работе [1].

Реакцию между VOCl_3 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (за исключением специальных опытов) проводили в отсутствие мономера. К вакуумной системе присоединяли стеклянную ячейку с мешалкой и шлифами для ввода электродов при потенциометрическом титровании или воронки со стеклянным фильтром при отборе жидкой фазы катализатора. В ходе реакции температуру реакционной смеси поддерживали постоянной.

Валентное состояние ванадия в системе устанавливали потенциометрическим титрованием раствором сульфата церия по методу Джииффре [6].

Отделение осадка от жидкой фазы катализатора проводили в вакууме на воронке со стеклянным фильтром (№ 4). Осадок на фильтре дважды промывали безводным *n*-гептаном. Проводили химический анализ фильтрата на содержание V [7], Al [8], Cl [9]. Твердые продукты реакции между VOCl_3 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в виде суспензии в вазелиновом масле помещали между пластинами из КВр и снимали ИК-спектры в области $400-1200 \text{ см}^{-1}$ на спектрометре UR-10.

Исследование состава и катализической активности гомогенной и гетерогенной составляющей системы $\text{VOCl}_3-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. При анализе результатов по полимеризации олефинов с катализатором $\text{VOCl}_3-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ следует принимать во внимание возможность одновременного существования активных центров как в гомогенной фазе, так и в осадке образующемся при взаимодействии компонентов катализатора. В тех же условиях, что и процесс полимеризации, при исходной концентрации $\text{VOCl}_3 1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л и температуре 22° , нами определялось содержание ванадия в жидкой фазе катализатора. С помощью химического анализа было показано, что доля растворенного ванадия невелика и составляет 1–10% от введенного ванадия. Количество ванадия в растворе несколько возрастает с увеличением продолжительности взаимодействия компонентов катализатора и с повышением мольного отношения Al/V. Растворимые продукты реакции VOCl_3 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ не катализируют полимеризацию пропилена; катализическая активность фильтрата при полимеризации этилена составляет около 5% от общей активности катализатора. В то же время катализическая активность осадка, промытого *n*-гептаном и использованного в полимеризации этилена и пропилена без добавления свежей порции алюминийалкила, близка к активности системы $\text{VOCl}_3-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Таким образом, из полученных в работе результатов следует, что катализические центры системы $\text{VOCl}_3-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ находятся преимущественно в гетерогенной фазе катализатора.

Для установления химической природы гетерогенных катализических центров исследовали химический состав осадков, снимали ИК-спектры твердых продуктов реакции $\text{VOCl}_3-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, полученных при концентрации VOCl_3 , равной $1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, и 22° , при разных мольных отношениях Al/V и за разные времена взаимодействия. Из результатов химического анализа следует, что катализические осадки содержат значительное количество соединений алюминия, которые не удаляются при промывке *n*-гептаном. Так, при исходном мольном отношении Al/V=3 мольное отношение Al/V в осадке равно двум. Высокое содержание алюминия в нерастворимых продуктах реакции оксованадиевых соединений с алюминийалкилами отмечается также в работах [10–12].

На рис. 1 приведены ИК-спектры осадков, активных в полимеризации, выделенных через 5 и 90 мин. после начала реакции VOCl_3 с диэтилалюминийхлоридом (исходное мольное отношение Al/V=3). В ИК-спектрах обоих осадков имеются полосы 620 и 1410 см^{-1} , относящиеся к деформационным колебаниям $-\text{CH}_2$ -групп, связанных с атомом алюминия [13, 14], что свидетельствует о присутствии в осадках алюминийорганических соединений. В то же время в ИК-спектрах нерастворимых продуктов системы $\text{VOCl}_3-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ не содержится полос поглощения 675 и 550 см^{-1} , а также 658 и 485 см^{-1} , обусловленных валентными колебаниями связей $\text{Al}-\text{C}$ и $\text{Al}-\text{Cl}$ в димерах $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ [13] и $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ [14] соответственно.

но. Эти данные указывают на то, что присутствующие в осадках алюминийорганические соединения не являются димерами алюминийалкилов, а, по-видимому, находятся в виде комплексов с соединениями ванадия. Действительно, в ИК-спектрах обоих осадков имеются две широкие и сильные полосы — 420—440 и 620—640 см^{-1} , которые ранее были найдены в спектрах комплексов $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ с хлоридами щелочных металлов [14] и интерпретированы авторами [14]: 420—440 см^{-1} , как полоса валентных колебаний Al—Cl-связи в комплексах, и 620—640 см^{-1} , как сложная полоса валентных колебаний Al—C-связи и маятниковых колебаний $-\text{CH}_2-$ групп. Кроме того, в ИК-спектрах осадков найдены полосы поглощения

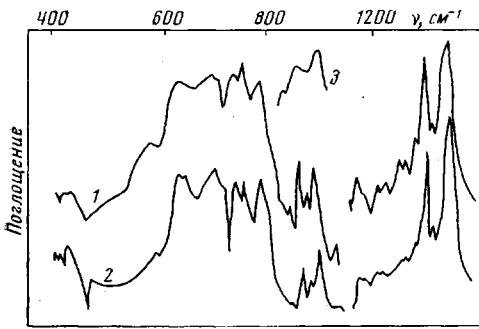


Рис. 1

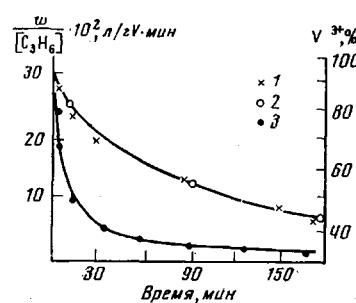


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры катализитических осадков (1, 2) и VOCl (3). Время взаимодействия VOCl_3 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 5 (1) и 90 мин. (2)

Рис. 2. Изменение содержания трехвалентного ванадия в системе без мономера (1), в присутствии пропилена (2) и скорости полимеризации пропилена (3) во времени. $[\text{VOCl}_3]=1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\text{Al}/\text{V}=3$, $[\text{C}_3\text{H}_6]=0,33$ моль/л, 22°

910, 1170 и 690, 790 см^{-1} , присутствующие в спектрах этоксипроизводных алюминийорганических соединений, и в спектрах частично окисленных комплексов $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ с хлоридами металлов, относящиеся, по мнению авторов [14], к группировке $\text{Al}-\text{O}-\text{C}-$.

Таким образом, экспериментальные данные, полученные при изучении как химического состава осадка, так и ИК-спектров нерастворимых продуктов реакции VOCl_3 с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, свидетельствуют о том, что катализитический осадок состоит из соединений ванадия и алюминийалкилов, связанных между собой в виде комплексов.

Информация, полученная из ИК-спектров катализитических осадков, позволяет также сделать заключение о химической структуре ванадиевых соединений. В ИК-спектрах твердых продуктов реакции, выделенных в разные времена взаимодействия компонентов катализатора, не обнаружены полосы поглощения 1035, 990 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями $\text{V}=\text{O}$ -связи в соединениях пяти- и четырехвалентного ванадия [15], а также широкая полоса поглощения 900—950 см^{-1} , найденная нами в спектре оксохлорида трехвалентного ванадия, VOCl (рис. 1, спектр 3). Отсутствие указанных полос поглощения в ИК-спектре осадка, выделенного через 5 мин. после начала реакции, свидетельствует о высокой скорости алкилирования ванадийокситрихлорида диэтилалюминийхлоридом по связи $\text{V}=\text{O}$ и о полном разрушении этой связи. Поэтому можно считать, что в состав катализитических осадков, полученных при мольных отношениях $\text{Al}/\text{V} \geq 1$ и температурах $\geq 20^\circ$, входят галогениды ванадия, не содержащие кратной связи $\text{V}=\text{O}$.

Валентное состояние ванадия, входящего в состав катализитических центров. Для решения вопроса о валентном состоянии ванадия, входящего в состав активных центров, исследовали влияние условий полимеризации

на степень восстановления ванадия, проводили количественное сопоставление данных по катализитической активности системы и степени восстановления ванадия. Изучали изменение валентного состояния ванадия в ходе взаимодействия VOCl_3 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и в зависимости от главных параметров процесса полимеризации — концентрации компонентов катализатора, мольного отношения Al/V , температуры. Реакцию между VOCl_3 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ осуществляли в области концентраций VOCl_3 $0,7 \cdot 10^{-3}$ — $7 \cdot 10^{-3}$ моль/л (мольное отношение $\text{Al}/\text{V}=3$), в интервале мольных отношений Al/V от 0,7 до 28, при температурах -20 и 22 — 70° .

Таблица 1

Изменение содержания трехвалентного ванадия в системе VOCl_3 — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в зависимости от температуры реакции, мольного отношения и концентрации компонентов катализатора
(Время взаимодействия компонентов катализатора — 1,5 часа)

$[\text{VOCl}_3] = 1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\text{Al}/\text{V} = 3$		$[\text{VOCl}_3] = 1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л		$\text{Al}/\text{V} = 3, 22^\circ$	
$T, {}^\circ\text{C}$	$\text{V}^{3+}, \%$	Al/V	$\text{V}^{3+}, \%$	$[\text{VOCl}_3] \cdot 10^3,$ моль/л	$\text{V}^{3+}, \%$
22	51	3	51	0,7	54
40	45	18	36	1,4	51
50	41	28	20	4,2	50,5
70	24	—	—	7,0	45

Показано, что восстановление исходного пятивалентного ванадия происходит очень быстро. Соединения четырехвалентного ванадия (см. ниже) обнаруживались в системе после начала реакции только при мольных отношениях $\text{Al}/\text{V} < 1$; так, при 22° , при взаимодействии компонентов в течение 5 мин., при $\text{Al}/\text{V}=0,7$ содержание ванадия разных степеней окисления составляло: $\text{V}^{4+} - 24$, $\text{V}^{3+} - 76\%$, а при $\text{Al}/\text{V}=3$: $\text{V}^{3+} - 77$, $\text{V}^{2+} - 23\%$.

Система, сформированная в избытке $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, даже при низких температурах с первых же минут после смешения компонентов катализатора содержит соединения лишь трех- и двухвалентного ванадия. Так, при времени взаимодействия компонентов, равном 2 мин. и $\text{Al}/\text{V}=3$ при -20° содержание ванадия было: $\text{V}^{3+} - 90$ и $\text{V}^{2+} - 10\%$, а при $+22^\circ$ $\text{V}^{3+} - 83$ и $\text{V}^{2+} - 17\%$ ($[\text{VOCl}_3] = 1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

На рис. 2 показано изменение содержания трехвалентного ванадия в системе во времени при 22° без мономера и в присутствии пропилена. Как видно, с увеличением продолжительности взаимодействия содержание трехвалентного ванадия в системе снижается; через 3 часа после начала реакции катализическая система содержит 46% соединений трехвалентного ванадия и 54% — двухвалентного ванадия. Присутствие пропилена в системе не влияет на скорость восстановления ванадия.

В табл. 1 представлены данные, которые показывают, что повышение температуры реакции и увеличение мольного отношения компонентов катализатора способствует более глубокому восстановлению переходного металла. Повышение исходной концентрации компонентов катализатора при сохранении постоянного мольного отношения Al/V не приводит к значительным изменениям в составе катализатора.

Поскольку было установлено, что пропилен не влияет на процесс восстановления ванадия, данные по восстановлению, полученные в отсутствие мономера, сопоставлены нами с кинетическими данными по полимеризации пропилена. Рисунки 2—4 демонстрируют изменение содержания трехвалентного ванадия в системе и активности катализатора в зависимости от продолжительности процесса, мольного отношения Al/V и температуры реакции соответственно. Как видно из рисунков, уменьшение кон-

центрации V^{3+} в системе (накопление V^{2+}) сопровождается снижением скорости полимеризации. На основании этих фактов, а также в соответствии с литературными данными [12, 16, 17], можно сделать заключение, что из соединений ванадия, присутствующих в системе (V^{3+} и V^{2+}), активными в процессе полимеризации являются соединения трехвалентного ванадия.

Роль алюминийорганического компонента в процессе полимеризации. Как было показано выше, в катализитическом осадке соединения ванадия присутствуют в виде комплексов с алюминийалкилами. Активные в полимеризации производные трехвалентного ванадия могут входить в состав комплексов, включающих $Al(C_2H_5)_2Cl$, или $AlC_2H_5Cl_2$ и $AlC_2H_5(OC_2H_5)Cl$, образующиеся в процессе восстановления $VOCl_3$ по связи $V=O$ или $V-Cl$.

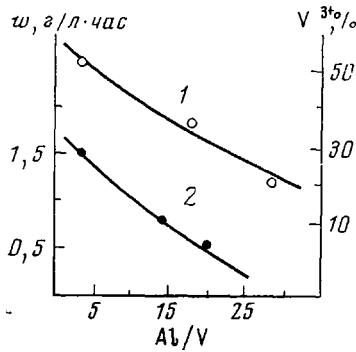


Рис. 3

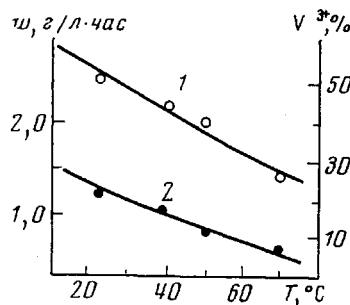


Рис. 4

Рис. 3. Изменение содержания трехвалентного ванадия в системе (1) и скорости полимеризации пропилена (2) в зависимости от мольного отношения Al/V . $[VOCl_3]=1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[C_3H_6]=-0,33$ моль/л, 22°. Время выдержки системы без мономера 1,5 часа

Рис. 4. Изменение содержания трехвалентного ванадия в системе (1) и скорости полимеризации пропилена (2) в зависимости от температуры реакции. $[VOCl_3]=1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $Al/V=3$, $[C_3H_6]=-0,16$ моль/л. Время выдержки системы без мономера 1,5 часа

Фазовое состояние и катализитические свойства ванадийалюминиевых комплексов зависят от природы Al -органического компонента. В настоящей работе показано, что при добавлении $AlC_2H_5Cl_2$ к осадку, полученному при взаимодействии $VOCl_3$ и $Al(C_2H_5)_2Cl$, образуются растворимые ванадий-алюминиевые комплексы (система становится гомогенной).

При установлении количественной связи между скоростью полимеризации пропилена и концентрацией трехвалентного ванадия в системе нами было показано, что относительное изменение активности катализатора (при увеличении продолжительности реакции, температуры, концентрации и мольного отношения компонентов катализатора) выше, чем изменение содержания V^{3+} . Порядок скорости полимеризации по концентрации V^{3+} (как и по $[VOCl_3]$) меньше единицы. Для интервала температур 22–70°

(по данным рис. 4) из аррениусовой зависимости $\lg \frac{w_0}{[C_3H_6][V^{3+}]} - \frac{1}{T}$

(рис. 5) была рассчитана наблюдаемая энергия активации полимеризации пропилена $E_a^{\text{набл}}$ в присутствии «выдержанного» катализатора, состоящего, как нами было показано [18], из однородных активных центров. Определенная таким образом $E_a^{\text{набл}}$, хотя и является положительной величиной (в отличие от $E_a^{\text{набл}}$, определенной из зависимости $\lg w_0 - 1/T$ [18]), но имеет низкое значение (1,2 ккал/моль). Это может быть связано с тем, что уменьшение числа центров роста цепи с температурой происходит

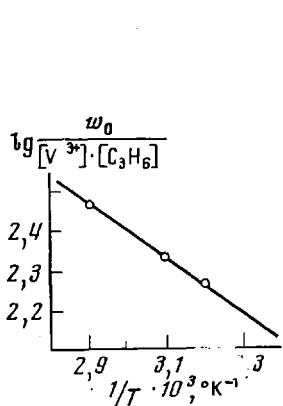


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость начальной скорости полимеризации пропилена на «выдержанном» катализаторе от температуры

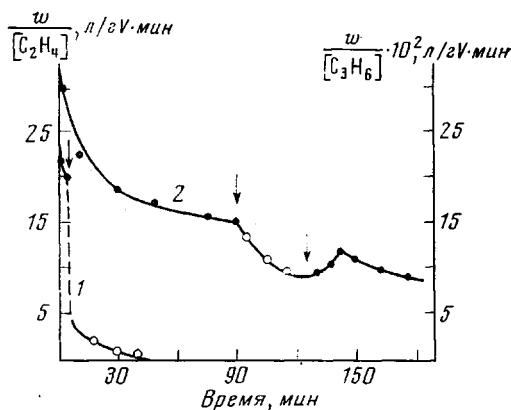


Рис. 6

Рис. 6. Влияние добавок $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ на катализитическую активность системы $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в процессе полимеризации пропилена (1) и этилена (2). $[\text{VOCl}_3] = 1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 22° . Исходное мольное отношение $\text{Al}/\text{V}=3$, конечное 30 (1), 4 (2). Стрелками показаны моменты введения $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ (светлые точки) и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$

быстрее, чем снижение общего количества трехвалентного ванадия в системе. Таким образом, из полученных в работе данных следует, что часть комплексов трехвалентного ванадия, образующихся в системе $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, не обладает катализитической активностью.

Нами изучено влияние добавок $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ на скорость полимеризации этилена и пропилена с катализатором $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Из рис. 6 видно, что введение $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ в ходе полимеризации приводит к потере катализитической активности системы: пропилен не полимеризуется на ванадиевых комплексах с $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ (рис. 6, кривая 1), скорость полимеризации этилена резко снижается (рис. 6, кривая 2). При полимеризации этилена добавление свежей порции $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в систему,dezактивированную этил-алюминийдихлоридом, повышает активность катализатора (рис. 6, кривая 2). На основании этих фактов можно сделать вывод, что присутствующие в системе ванадийалюминиевые комплексы способны к равновесному обмену с растворенными алюминийалкилами. Комплексы, включающие $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$, не активны при полимеризации с $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, в состав активных комплексов, по-видимому, входят $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и $\text{AlC}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$. Если активные центры имеют биметаллический характер, то различие в катализитических свойствах (кинетические параметры, стереоспецифичность) активных центров может быть связано с различием в природе алюминийорганического компонента катализитического комплекса.

Долгоживущие, наиболее стереоспецифические центры системы $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ — центры $n_{p,II}$, по-видимому, включают $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. В работе [1] нами было показано, что с повышением концентрации $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (за счет исходного мольного отношения Al/V) в полипропилене возрастает доля наиболее кристаллического высокомолекулярного продукта. В настоящей работе установлено, что при увеличении избытка $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в системе за счет введения дополнительного количества в ходе полимеризации также наблюдается повышение молекулярной массы и степени кристалличности образующегося полипропилена (табл. 2).

Поскольку $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ не является активным сокатализатором при полимеризации с $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, можно предполагать, что в состав менее стереоспецифических нестабильных центров — центров $n_{p,I}$ — входят ванадийалюминиевые комплексы, содержащие $\text{AlC}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$. Меньшая

Таблица 2

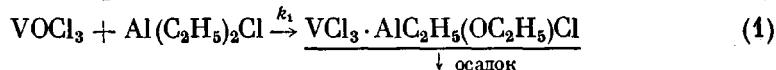
Изменение характеристической вязкости и степени кристалличности полипропилена, образующегося в присутствии катализатора $\text{VOCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, под влиянием добавок $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$

(Исходное мольное отношение $\text{Al}/V=1$; конечное – 3)

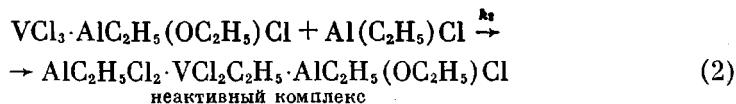
Время введения добавки $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, часы	Общее время полимеризации, часы	$[\eta]$, $\delta\text{d}/\text{g}$	Степень кристалличности по методу ИКС, %
1.5	3	1.9	27
3.0	3	2.9	34
3.0	5	3.4	34

стабильность центров $n_{p\ I}$ по сравнению с $n_{p\ II}$ может быть связана с понижением прочности комплексов алюминийорганических соединений с соединениями металлов при замене в алюминийалкиле одной алкильной группы на этоксигруппу [19].

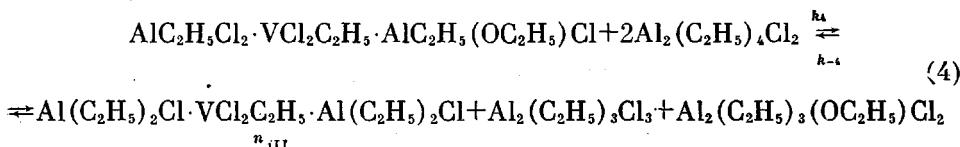
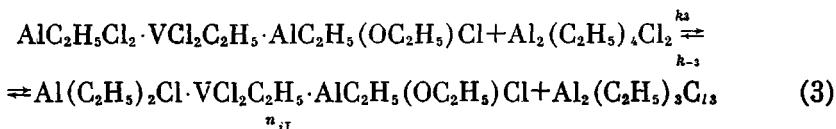
Обобщая представленный в работе экспериментальный материал, можно предположить следующую схему процесса формирования катализических центров системы $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Первая стадия – алкилирование VOCl_3 диэтилалюминийхлоридом с разрушением связи $\text{V}=\text{O}$ и восстановление ванадия до трехвалентного состояния.



Последующее алкилирование треххлористого ванадия сопровождается образованием комплекса, включающего, помимо $\text{AlC}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$, этилалюминийдихлорид, и не активного, по нашим данным, при полимеризации.



Образование потенциально-активных центров $n_{i\ I}$ и $n_{i\ II}$ происходит в результате замены алюминиевых компонентов неактивного комплекса на $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ по обратимым реакциям (3) и (4) с участием димеров диэтилалюминийхлорида. При этом в системе образуются смешанные ассоциаты алюминийалкилхлоридов, что, как известно [19], характерно для алюминийалкилхлоридов и алюминийалкилгидридов. По данным химического анализа ванадийалюминиевые комплексы содержат две молекулы алюминийалкила на один атом ванадия. Центры $n_{i\ I}$ включают, по-видимому, $\text{AlC}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$; центры $n_{i\ II}$ – две молекулы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$.



Инициирование потенциально-активных центров $n_{i\ I}$ и $n_{i\ II}$ мономером приводит к образованию центров роста полимерной цепи $n_{p\ I}$ и $n_{p\ II}$. Из по-

лученных нами кинетических данных следует, что дезактивация катализических центров является более сложным процессом, чем мономолекулярный распад алкильных производных трехвалентного ванадия. Гибель активных центров происходит при восстановлении трехвалентного ванадия до V^{2+} , а также, по-видимому, в результате замены сокатализатора в катализических комплексах и образования неактивного комплекса, включающего $AlC_2H_5Cl_2$ (по обратным реакциям (3) и (4)). Таким образом, следует отметить, что в настоящей работе установлены экспериментальные факты, свидетельствующие о влиянии алюминиевого компонента системы на фазовое состояние и активность катализатора, на молекулярную массу и стереоизомерный состав полимеров и подтверждающие, по нашему мнению, концепцию биметаллического характера активных центров циглеровских катализаторов полимеризации олефинов.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
8 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Дубникова, И. Н. Мешкова, Е. И. Визен, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., *A15*, 1635, 1973.
2. G. A. Mortimer, J. Appl. Polymer Sci., *20*, 55, 1976.
3. И. Н. Мешкова, И. Л. Дубникова, Е. И. Визен, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., *B11*, 486, 1969.
4. C. Cozewith, G. Ver Strate, Macromolekules, *4*, 482, 1971.
5. T. Ogawa, S. Tanaka, T. Inaba, J. Appl. Polymer Sci., *17*, 319, 1973.
6. L. Giuffre, F. Cassoni, Chimica e Industria, *46*, 175, 1964.
7. А. И. Алимарин, Ж. прикл. химии, *17*, 83, 1954.
8. Г. В. Мухина, Т. С. Микетина, Методы анализа титана и его сплавов, Оборонгиз, 1961.
9. Ю. С. Ляликов, Физико-химические методы анализа, Металлургиздат, 1951.
10. G. Natta, L. Porry, A. Mazzei, D. Morero, Chimica e Industria, *41*, 116, 1959.
11. I. Pasquon, E. Giachetti, L. Giuffre, Chimica e Industria, *41*, 284, 1959.
12. G. Bier, A. Gumboldt, G. Schleitzer, Makromolek. Chem., *58*, 43, 1962.
13. E. G. Hoffman, Z. Elektrochem., *64*, 616, 1960.
14. K. Mach, Collection, *30*, 277, 1965.
15. L. D. Fredrickson, D. M. Hausen, Analyt. chim. acta, *35*, 818, 1963.
16. Ю. Облай, М. Ухнат, М. Новаковска. Высокомолек. соед., *7*, 939, 1965.
17. E. Junghans, A. Gumboldt, G. Bier, Makromolek. Chem., *58*, 18, 1962.
18. И. Л. Дубникова, И. Н. Мешкова, Н. М. Чирков, Сб. Карбоцепные полимеры, под ред. П. В. Козлова, «Наука», 1977.
19. К. Циглер, Алюминийорганические соединения, «Химия металлоорганических соединений», под ред. Г. Цейсса, «Мир», 1964, гл. 5, стр. 239.