

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

1978

№ 10

УДК 541.64:547 (256.2+258.2)

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ Al—Ti-КОМПЛЕКСОВ КАК ФУНКЦИЯ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНОСТИ АЛКОКСИДНЫХ ЛИГАНДОВ

*Новаковска М., Чая К., Маковски М.,  
Марцинкевич Е., Майзнер Л.*

Исследована полимеризация этилена в присутствии 20 катализитических комплексов Al—Ti, отличающихся структурой и числом донорных аллоксидных лигандов RO—. Изучена кинетика полимеризации при постоянной концентрации мономера. Предложена кинетическая схема и выведены уравнения, позволяющие дать полную количественную характеристику активности исследованных комплексов при полимеризации этилена на уровне элементарных реакций. Оценены концентрации активных центров в исследуемых системах. Обобщены данные по влиянию донорных лигандов на активность катализаторов в процессе полимеризации олефинов и показано, что с увеличением электронодонорной способности лигандов возрастает только константа скорости роста цепи, тогда как суммарная катализитическая активность уменьшается.

О возможности применения алкоголятов титана в качестве компонентов катализитических систем полимеризации этилена впервые упоминали Циглер и др. [1–3]. Они показали, что в присутствии катализаторов Al—Ti образуются лишь низкомолекулярные продукты. Это несколько снизило интерес исследователей к таким комплексам, и только в 1971 г. появились сообщения о применении алюминий-титановых комплексов, содержащих аллоксидные группы, для синтеза высокомолекулярного ПЭ [4, 5]. В частности, было показано [4], что при полимеризации этилена катализатор на основе тетрапропилтитаната и диэтилалюминийхлорида значительно менее активен, чем типичные комплексы Циглера — Натта, не содержащие аллокси-групп. В наших ранних работах [5, 6] показано, что комплекс тетра-*n*-бутилтитаната с диэтилалюминийхлоридом является не только активным и стабильным катализатором, но позволяет получать ПЭ повышенной термостойкости (т. пл. ~200°).

В последние годы опубликовано несколько работ, касающихся влияния структуры и числа аллокси-групп в алюминий-титановых комплексах на их катализитическую активность [7–9]. Показано, что с увеличением числа аллокси-групп в комплексе, полученном из *n*-бутилтитаната и сесквихлорида алюминия, скорость полимеризации уменьшается [7].

Влияние структуры аллокси-групп рассмотрено только на примере *n*-, *изо*- и трет.бутил-дихлорбутилтитанатов [8], а также соединений R<sub>2</sub>TiCl<sub>3</sub>, [9], где каталитическая активность уменьшалась в ряду *n*-BrC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O—>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O—>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O—>C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O—.

Все это указывало на целесообразность более детальных и систематических исследований по влиянию природы и числа аллоксидных групп в катализитических комплексах на их активность при полимеризации этилена, что является предметом настоящей работы, в которой рассмотрена полимеризация в присутствии 20 алюминий-титановых комплексов, содержащих в титановой компоненте от одной до четырех следующих аллокси-групп: *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O—, *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O—, трет.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O—, *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O—, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O—.

**Константы скорости элементарных реакций и другие величины,  
характеризующие исследованные катализитические комплексы**

| Титановый компонент<br>катализитического<br>комплекса                         | $n_0 \cdot 10^3$ ,<br>моль/л | $b$  | $k_t$ ,<br>л/моль·мин | $k_r$ ,<br>л/моль·мин | $k_d$ ,<br>л/моль·мин | $n_0^* \cdot 10^5$ ,<br>моль/л |
|---|------------------------------|------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------|
| ( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>4</sub> Ti                  | 1,0                          | 32,0 | 0,1786                | 0,2651                | 122                   | 1,6                            |
| ( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>3</sub> TiCl                | 2,0                          | 35,6 | 0,5391                | 0,8024                | 74,3                  | 10,1                           |
| ( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>   | 2,0                          | 35,6 | 0,5338                | 0,7852                | 54,1                  | 23,1                           |
| ( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O)TiCl <sub>3</sub>                 | 1,5                          | 35,6 | 0,4917                | 0,6528                | 57,2                  | 39,4                           |
| ( <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>4</sub> Ti                | 1,0                          | 35,6 | 0,1871                | 0,2730                | 475,5                 | 0,77                           |
| ( <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>3</sub> TiCl              | 2,0                          | 36,0 | 0,5306                | 0,8739                | 112,7                 | 4,82                           |
| ( <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> | 2,0                          | 34,8 | 0,4890                | 0,6848                | 62,4                  | 24,90                          |
| ( <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O)TiCl <sub>3</sub>               | 1,5                          | 39,9 | 0,6582                | 0,8159                | 133,7                 | 42,0                           |
| (трет. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>4</sub> Ti                       |                              |      |                       |                       |                       |                                |
| (трет. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>3</sub> TiCl                     | 3,7                          | 30,5 | 0,3936                | 0,5134                | 39,3                  | 27,70                          |
| (трет. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>        | 2,0                          | 35,6 | 0,4801                | 0,6352                | 48,9                  | 40,30                          |
| (трет. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O)TiCl <sub>3</sub>                      | 1,5                          | 37,2 | 1,1933                | 1,6343                | 242,7                 | 18,60                          |
| ( <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>4</sub> Ti                | 1,0                          | 35,6 | 0,2402                | 0,3421                | 760,2                 | 0,86                           |
| ( <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>3</sub> TiCl              | 1,5                          | 40,4 | 0,6444                | 1,0245                | 295,0                 | 1,51                           |
| ( <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> | 1,5                          | 35,6 | 0,3862                | 0,5881                | 69,1                  | 8,09                           |
| ( <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O)TiCl <sub>3</sub>               | 1,5                          | 35,2 | 0,4227                | 0,6400                | 54,1                  | 13,00                          |
| (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>4</sub> Ti                             | 1,5                          | 35,6 | 0,1627                | 0,2326                | 435,7                 | 0,94                           |
| (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub> TiCl                           | 2,0                          | 36,2 | 0,6285                | 0,9535                | 78,6                  | 10,50                          |
| (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>              | 3,7                          | 35,6 | 0,2476                | 0,7246                | 50,2                  | 20,20                          |
| (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O)TiCl <sub>3</sub>                            | 2,0                          | 34,2 | 0,5595                | 0,7738                | 68,4                  | 30,70                          |

Исходные этилен и азот после очистки содержали менее 60 ppm кислородных примесей в пересчете на O<sub>2</sub>. Сесквиэтилхлорид алюминия применяли в виде 68,14%-ного гексанового раствора.

Растворитель – экстракционный бензин (т. кип. 65–70°) после очистки содержал менее 50 ppm окисных соединений (в пересчете на воду).

Все титановые соединения перед употреблением перегоняли, а фенилтитанат очищали кристаллизацией из толуола.

Полимеризацию этилена проводили в терmostатированном стеклянном реакторе с обратным холодильником. Через полимеризатор непрерывно пропускали этилен, что обеспечивало постоянную концентрацию мономера в реакционной среде.

Катализитический комплекс получали в стеклянной ампуле при комнатной температуре путем прибавления сесквихлорида к соответствующему титанату.

Хлортитанаты получали при комнатной температуре в бензине реакцией соответствующего тетраэфира ортотитановой кислоты и четыреххлористого титана, взятых в стехиометрических количествах. Оптимальные параметры реакции (концентрацию комплекса, мольное отношение алюминиевого соединения к титановому *s*) подбирали на основе данных [6, 7]. Например, в случае тетраэфиров ортотитановой кислоты и сесквихлорида алюминия *s*=12, тогда как для комплексов на основе хлортитаната *s*=2,5. Концентрации комплексов *n*<sub>0</sub> приведены в таблице.

Комплекс вводили в полимеризатор, содержащий бензин, через который непрерывно пропускали ток этилена. Кинетику процесса исследовали по выходу полимера.

Молекулярную массу определяли визкозиметрическим методом в декалине при 135°, используя уравнение [10] [η]=4,6·10<sup>-4</sup> M<sup>0,73</sup>.

Скорости инициирования и роста цепи при полимеризации этилена в присутствии металлоорганических комплексов можно записать как

$$dn^*/dt = k_{in}[M] \quad (1)$$

$$-dM/dt = k_p n^*[M] \quad (2)$$

Прекращение роста цепи полимера наступает в результате трех реакций: а) дезактивации активного центра, скорость которой

$$dn^*/dt = -k_d n^*[M]; \quad (3)$$

б) регенерации активного центра путем переноса водорода и образования нового активного центра со скоростью

$$dn^*/dt = k_r n^*[M]; \quad (4)$$

в) реакции, сопутствующей последней и заключающейся в отделении от активного центра макрочастицы в виде короткоживущего положительно-го иона, которое приводит к дислокации π-электронов двойной связи го-товой макрочастицы, находящейся в среде. Эта реакция существенно влияет на полидисперсность полимера, скорость ее зависит от концентрации активных центров и концентрации полимера  $c$

$$\frac{dn^*}{dt} = k_d n^* c \quad (5)$$

В соотношениях (1)–(5)  $k_n$ ,  $k_p$ ,  $k_i$ ,  $k_r$ ,  $k_d$  — константы скоростей соот-ветствующих элементарных реакций ( $\text{л}/\text{моль}\cdot\text{мин}$ ),  $n$ ,  $[M]$ ,  $n^*$ ,  $c$  — кон-центрации катализитического комплекса, мономера, активных центров, по-лимера ( $\text{моль}/\text{л}$ ) соответственно,  $t$  — время полимеризации (мин.).

Условие стационарности для активных центров можно представить уравнением

$$\frac{dn^*}{dt} = k_n n [M] - k_r n^* [M] \quad (6)$$

Поскольку экспериментально показано, что в самом начале полимери-зации образуется продукт с большой ММ, то, видимо, скорость иницииро-вания приближается к скорости регенерации активных центров, что по-зволяет сделать единственное в этом анализе допущение

$$k_n n [M] = k_r n^* [M] \quad (7)$$

Тогда из уравнения (6) получим

$$\frac{dn^*}{dt} = (k_r - k_i) n^* [M] \quad (8)$$

В условиях постоянства концентрации мономера интегрирование урав-нения (8) позволяет определить полное количество полученных актив-ных центров во время полимеризации

$$n^* = n_0 e^{(k_r - k_i)[M]t} \quad (9)$$

Если на каждом активном центре получается одна частица полимера, т. е.  $n^* = c$ , концентрацию полимера можно представить уравнением

$$c = n_0 e^{(k_r - k_i)[M]t} \quad (10)$$

или

$$\frac{[\text{ПЭ}]}{\bar{P}} = n_0 e^{(k_r - k_i)[M]t}, \quad (11)$$

где  $[\text{ПЭ}]$  — концентрация заполимеризованного этилена ( $\text{моль}/\text{л}$ ), а  $\bar{P}$  — степень полимеризации этилена.

Линейная аноморфоза этого уравнения имеет вид

$$\lg([\text{ПЭ}]/\bar{P}) = \lg n_0 + (k_r - k_i)[M]0,4343t \quad (12)$$

$\bar{P}$  можно представить соотношением скорости реакции роста цепи к ско-рости ограничения цепи

$$\bar{P} = k_p n^* [M] / (k_r n^* [M] + k_i n^* [M] - k_d n^* c) \quad (13)$$

или после преобразования

$$\bar{P} = \frac{k_p + k_d [\text{ПЭ}]/[M]}{k_r + k_i} \quad (14)$$

Для анализа кинетики и оценки активности металлоорганических комплексов необходимо записать скорость полимеризации как функцию времени и ее интегральный вид, определяющий выход полимера. Обе эти функции можно получить из уравнения (2), если ввести в него выраже-ние для концентрации активных центров (9).

Таким образом, скорость полимеризации будет определяться соотно-шением

$$\frac{d[M]}{dt} = d[\text{ПЭ}]/dt = k_p [M] n_0 e^{-(k_r - k_i)[M]t} \quad (15)$$

и после интегрирования получим

$$[\text{ПЭ}] = \frac{k_p}{k_r - k_t} n_0^* [1 - e^{-(k_r - k_t)[M]t}] \quad (16)$$

Выведенные уравнения позволяют определить концентрации активных центров и константы скорости элементарных реакций путем исследования зависимости выхода полиэтилена и степени его полимеризации от времени.

Предложенный механизм полимеризации этилена в присутствии металлоорганических комплексов апробирован на катализитических системах  $\text{Ti}(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{-O})_4-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1,5}\text{Cl}_{1,5}$  (комплекс А) и  $\text{Ti}(\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{O})\text{Cl}_3-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1,5}\text{Cl}_{1,5}$  (комплекс Б), для которых получены функции  $[\text{ПЭ}] = f(t)$  и  $\bar{P} = f(t)$ .

Зависимость  $\bar{P} = f(t)$  имеет линейный характер (рис. 1), что позволяет выразить степень полимеризации уравнением

$$\bar{P} = a + bt \quad (17)$$

Анализ уравнений (14) и (17) при  $t \rightarrow 0$  показывает, что

$$a = k_p / (k_r + k_t) = \bar{P}_0, \quad (18)$$

где  $\bar{P}_0$  — степень полимеризации продукта в начальной стадии процесса. Комбинируя (14), (17) и (18), получим для выхода продукта

$$[\text{ПЭ}] = b[M](k_r + k_t)t/k_d \quad (19)$$

С другой стороны, зная выход и степень полимеризации продукта, можно построить график  $\lg([\text{ПЭ}] / \bar{P}) = f(t)$  (рис. 2). Линейность этой функции является доказательством правильности предлагаемого механизма и позволяет рассчитать начальную концентрацию активных центров  $n_0^*$ , разность констант скорости регенерации и дезактивации активных центров ( $k_r - k_t$ ), а затем  $k_p$  из уравнения (16) и  $k_r$  и  $k_t$  из уравнения (18).

На основе полученных величин констант скорости элементарных реакций рассчитаны функции (16) и (19) (рис. 3). Практическое согласие обеих кривых с экспериментальными данными в области  $[\text{ПЭ}] \leq [\text{ПЭ}]_{\max}/2$  свидетельствует о правильности предлагаемой схемы реакции и возможности ее использования для количественной характеристики активности исследуемых комплексов Al-Ti, содержащих алкоокси-лиганды. С этой целью для всех исследованных катализаторов проанализированы функции  $\bar{P} = f(t)$  [17]. Оказалось, что для 10 комплексов величины  $b$  приблизительно одинаковы и составляют  $35,6 \pm 5,0$ . Отсюда следует, что характер роста степени полимеризации во времени практически не зависит от природы катализатора, которая влияет только на величину  $\bar{P}_0$ .

Анализ полученных результатов дает возможность для всех исследованных комплексов определить константы скорости элементарных реакций и начальные концентрации активных центров, которые приведены в таблице.

Выход полимера, как это видно из уравнения (16), пропорционален начальной концентрации активных центров  $n_0^*$ , которая в свою очередь зависит от природы используемого комплекса.

Чтобы установить связь между концентрациями активных центров  $n_0^*$  и исходного катализатора  $n_0$  для комплексов  $\text{Ti}(\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{Cl}_2-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1,5}\text{Cl}_{1,5}$  и  $\text{Ti}(\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{O})_4-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1,5}\text{Cl}_{1,5}$  были получены зависимости  $\lg[\text{ПЭ}] / \bar{P} = f(t)$  при разных концентрациях катализатора (рис. 4), что позволило найти  $n_0^*$  как функцию концентрации катализатора  $n_0$  (рис. 5). В случае комплекса  $\text{Ti}(\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{Cl}_2-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1,5}\text{Cl}_{1,5}$  количество активных центров пропорционально исходной концентрации катализатора в области  $n_0 > 0,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Эта предельная величина кон-

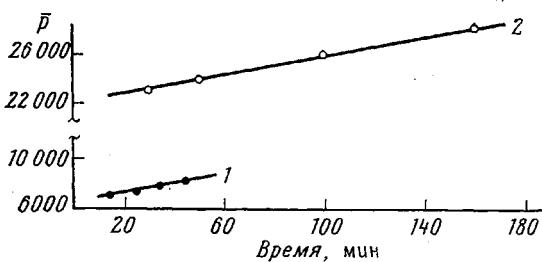


Рис. 1

Рис. 1. Степень полимеризации  $\bar{P}$  полиэтилена как функция времени реакции для продукта, полученного в присутствии комплексов Б (1) и А (2)

Рис. 2. График функции  $\lg ([\text{ПЭ}]/\bar{P}) = f(t)$  в присутствии комплексов Б (1) и А (2)

Рис. 3. Выход полимера, полученного в присутствии комплекса Б (1, 1', 1'') и А (2, 2', 2''), как функция времени; 1, 2 — экспериментальные точки; 1', 2' — определены по уравнению (16); 1'', 2'' — по уравнению (19)

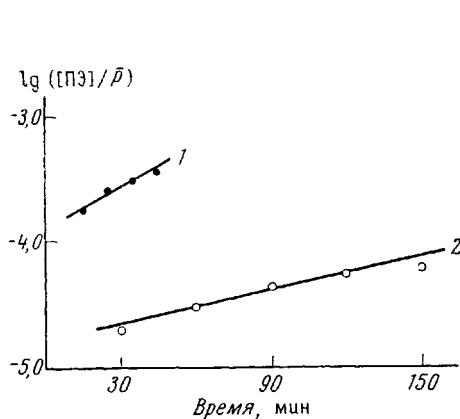


Рис. 2

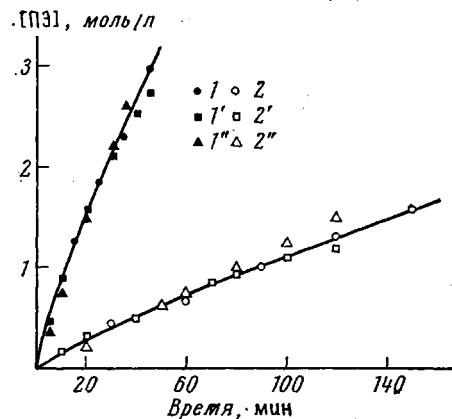


Рис. 3

центрации  $n_{og} \approx 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л может быть обусловлена дезактивацией под влиянием примесей.

Эффективность инициирования, т. е. доля катализатора, участвующего в образовании активных центров, определяемая коэффициентом  $x$  в соотношении

$$n_0^* = x(n_0 - n_{og}), \quad (20)$$

была измерена для всех исследованных комплексов и показана на рис. 6.

Путем комбинации уравнения (20) с уравнением, определяющим выход полимера (16), получим новое выражение

$$[\text{ПЭ}] = \frac{k_p}{k_r - k_t} x(n_0 - n_{og}) [1 - e^{-(k_r - k_t)t}], \quad (21)$$

из анализа которого следует, что при  $t \rightarrow \infty$  выход полимера стремится к предельному

$$[\text{ПЭ}]_{\max} = k_p x(n_0 - n_{og}) / (k_r - k_t) \quad (22)$$

Постоянный коэффициент зависимости (22), характеризующий активность катализатора  $A$ , показан на рис. 7 как функция количества и типа аллоксидного лиганда в катализитическом комплексе. Очевидно, что с увеличением количества аллокси-лигандов активность катализатора уменьшается для всех видов комплексов применяемых лигандов. Исключение составляет только трет. бутоксититантрихлорид.

Полученные результаты, как и наши предыдущие работы, не согласуются с мнением, что донорные лиганды, какими являются аллокси-группы, активируют катализитический комплекс [11]. Эти лиганды, напротив, вызывают уменьшение частичного положительного заряда на атоме

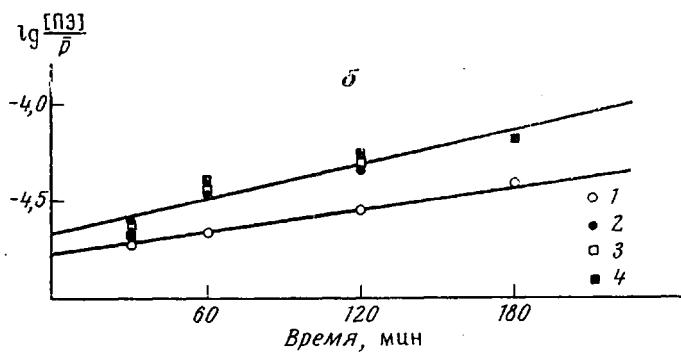
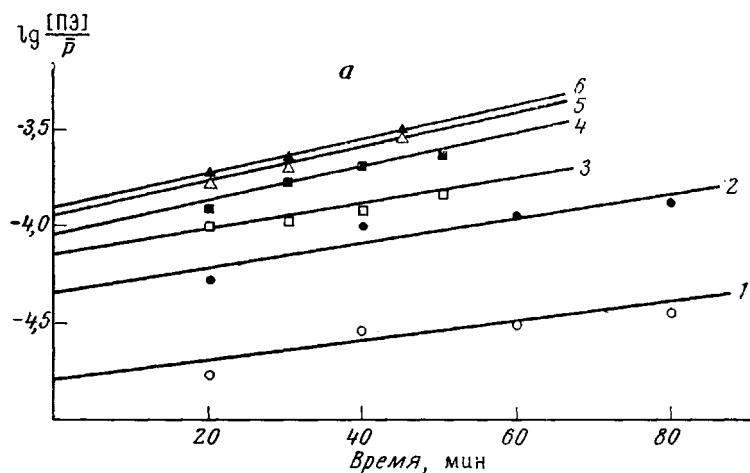


Рис. 4. График функции  $\lg([\Pi\Theta]/\bar{P})=f(t)$  для комплекса  $Ti(iso-C_3H_7O)_2Cl_2+Al(C_2H_5)_{1.5}Cl_{1.5}$  (а) и  $Ti(iso-C_3H_7O)_4+Al(C_2H_5)_{1.5}Cl_{1.5}$  (б) при  $n_0 \cdot 10^3$ , моль  $Ti/\alpha$ : 1 - 0,75; 2 - 1,00; 3 - 1,25; 4 - 1,50; 5 - 2,00; 6 - 3,75

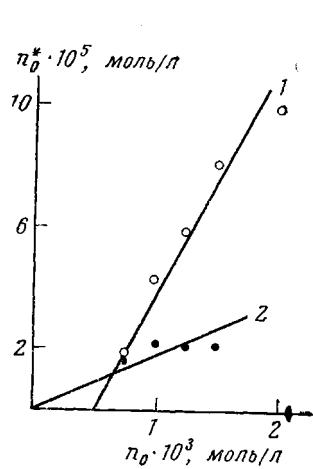


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость концентрации активных центров от концентрации катализатора для комплексов  $Ti(iso-C_3H_7O)_2Cl_2+Al(C_2H_5)_{1.5}Cl_{1.5}$  (1),  $Ti(iso-C_3H_7O)_4+Al(C_2H_5)_{1.5}Cl_{1.5}$  (2)

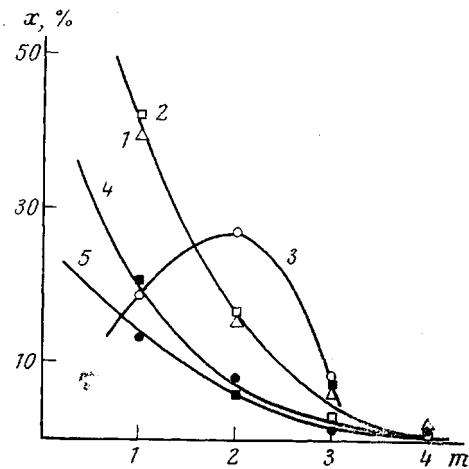


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость начального количества активных центров от числа  $m$  и типа донорных лигандов в комплексе  $Al-Ti$ . Здесь и на рис. 7-9: 1 -  $n-C_4H_9O^-$ , 2 -  $iso-C_4H_9O^-$ , 3 - трет.  $C_4H_9O^-$ , 4 -  $iso-C_3H_7O^-$ , 5 -  $C_6H_5O^-$

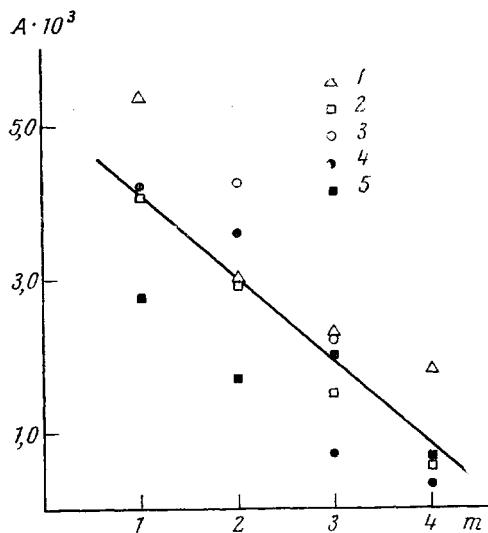


Рис. 7

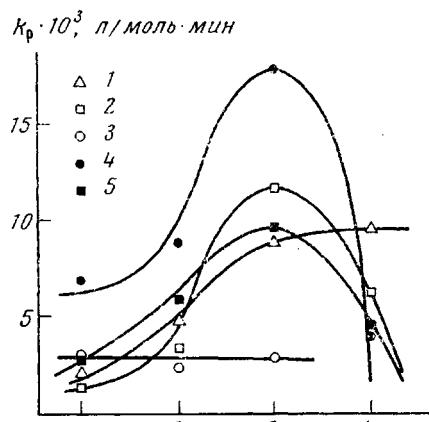


Рис. 8

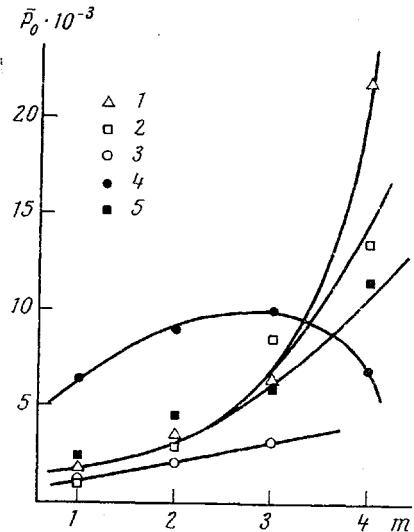


Рис. 9

Рис. 7. Зависимость активности  $A$  комплексов от числа  $m$  и типа алко-ки-лигандов в каталитическом комплексе. Прямая построена из средних величин  $A$  отдельных комплексов

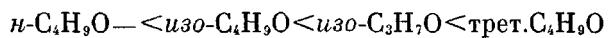
Рис. 8. Константа скорости роста цепи как функция числа и типа алко-ки-лигандов в комплексе

Рис. 9. Начальная степень полимеризации как функция числа и типа лигандов  $RO^-$

титана и поэтому должны затруднять координацию олефина и образование активных центров. Величины параметра  $x$ , характеризующие количество образующихся активных центров (рис. 6), также подтверждают этот вывод.

Пониженный положительный заряд на атоме титана вызывает, по мнению Оливе [11], разрыхление связи титан — углерод, такая дестабилизация должна облегчать внедрение олефина и увеличивать скорость роста. Полученные нами величины констант скорости роста цепи  $k_p$  подтверждают это для систем с числом донорных лигандов от 1 до 3 (рис. 8). Одновременно возрастает и молекулярная масса полимера (рис. 9).

Электронодонорность алко-ки-лигандов зависит от их структуры. В соответствии с индукционным эффектом их можно расположить в следующий ряд:



В этом ряду трудно определить место для фенокси-группы из-за наложения индукционного и мезомерного эффектов. Показанные на рис. 8 и 9 данные свидетельствуют, однако, о близких значениях индукционного эффекта для групп *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O, *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O—.

Наибольшие величины констант скорости имеют комплексы, содержащие группы *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O, оказывающие самый высокий индукционный эффект на центр роста, благодаря чему в полном соответствии с нашей гипотезой тормозится инициирование, снижается число активных центров и резко возрастает ММ полимера (рис. 9).

Максимальное разрыхление титан-углеродной связи вызывает, трет. C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O-группа, что выражается в больших скоростях дезактивации и регенерации соответствующих активных центров  $k_t$  и  $k_r$  (таблица) и общей активности таких комплексов (рис. 7). При этом получаются полимеры с наименьшей ММ (рис. 9). Большое количество активных центров в случае комплексов, содержащих две или три группы трет. C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O (рис. 6, 7), может быть связано со специфической кристаллической структурой, но это требует дополнительных исследований.

По нашему мнению, в тетрааллоксититанатах сильно заторможено восстановление титана вследствие малого положительного заряда на нем, и катализически активные продукты могут образоваться лишь в результате обмена одного из лигандов RO— на акцепторный Cl<sup>—</sup> из алюминий-органического компонента. Активность этих систем будет, таким образом, определяться скоростью обмена. Сильно выраженные электронодонорные свойства у лигандов приводят к уменьшению  $k_p$  (рис. 8).

Из результатов проведенного исследования следует, что в процессе полимеризации этилена условием катализической активности комплексов Al—Ti, содержащих донорные лиганды RO—, является присутствие не менее одного акцепторного лиганда в титановом компоненте, увеличение электродонорности лигандов в комплексе вызывает только ускорение элементарной реакции роста цепи полимера, в то время как катализическая суммарная активность комплекса уменьшается.

Следовательно, существует возможность регулирования молекулярной массы полимера соответствующим подбором числа и типа донорных лигандов.

Институт химии  
Высшая педагогическая школа  
Ополе, Польша

Поступила в редакцию  
24 VI 1977

#### Литература

1. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Martin, Angew. Chemie, 67, 541, 1955.
2. H. Martin, Angew. Chemie, 68, 306, 1956.
3. M. Farina, M. Ragazzini, Chem. Ind., 40, 816, 1958.
4. L. Kollar, H. Schnecko, W. Kern, Makromolek. Chem., 142, 21, 1971.
5. M. Nowakowska, M. Rybczyk, M. Uhniat, Polimery, 16, 500, 549, 1971.
6. M. Nowakowska, Polimery, 17, 20, 127, 1972.
7. H. Maciejewska, M. Uhniat, M. Nowakowska, Polimery, 18, 565, 1973.
8. M. Nowakowska, H. Maciejewska, Polimery, 21, 103, 1976.
9. Ю. А. Сангалов, А. И. Ильясова, К. С. Минскер, Высокомолек. соед., A18, 772, 1976.
10. R. Henry, J. Polymer Sci., 36, 3, 1959.
11. G. H. Olive, S. Olive, Chem.-Ingr.-Techn., 43, 906, 1971.

THE CATALYST ACTIVITY OF AL-TI COMPLEXES AS A FUNCTION OF  
THE ELECTRON-DONOR ABILITY OF ALKOXYL LIGANDS

*Novakowska M., Chaya K., Makovsky M.,  
Martsinkevich K., Majzner L.*

Summary

Ethylene polymerization has been studied in the presence of 20 catalyst Al-Ti complexes that differ in a form and number of donor ligands — OR. The kinetic analysis of mechanism of the ethylene polymerization reaction carried out with the constant concentration of monomer has been performed. As a result four equations have been derived defining the relation of all the elementary reactions of the process. These relationships are necessary to investigate the complete characteristics of the activity of the organometallic complexes examined at the polymerization of ethylene. The results of investigations allow to determine the initial concentration of active centers of the complexes under study as well as to generalize the influence of donor ligands on the activity of these catalysts during the polymerization of olefines. It is shown that with the increase of the electron-donor ability of ligands only the propagation rate constant increases, whereas the catalyst activity uniquely decreases.