

УДК 541(127+15+64):547(313.2+256.2)

СОПОСТАВЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО И РАДИОХИМИЧЕСКОГО  
МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ КОНСТАНТ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА СИСТЕМОЙ  $VCl_4 - (изо-C_4H_9)_2AlCl$

*Помогайло А. Д., Байшиганов Е., Мамбетов У. А.,  
Хвостик Г. М.*

Кинетическим (по зависимости  $1/\bar{P}_v$  от  $w_a/Q_v$ ) и радиохимическим (с помощью  $^{14}CO$ ) методами определено число центров роста  $n_p$  и рассчитаны константы элементарных стадий (роста, передачи цепи на мономер, алюминийалкил), средние времена жизни растущих цепей  $\bar{\tau}$  при полимеризации этилена на системе  $VCl_4 - (изо-C_4H_9)_2AlCl$ . Нестационарность этой системы связана с уменьшением  $n_p$  во времени (в 45 раз за 30 мин.). Значения  $k_p$ , определенные кинетическим и радиохимическим методами, имеют близкие значения ( $7,5 \cdot 10^3 / \gamma$  и  $18,5 \cdot 10^3 \text{ л./моль\cdot сек}$ ),  $\bar{\tau}=80$  и  $33/\gamma$  сек. соответственно. В отличие от титансодержащих катализаторов для ванадийсодержащих систем внедрение  $^{14}CO$  облегчается (из-за меньшей кислотности ванадиевых центров, а также специфики связи V-C).

Несмотря на то, что катализитические системы на основе  $VCl_4$  обладают целым рядом специфических особенностей (высокой активностью, возможностью получения этилен-пропиленовых сополимеров с любым содержанием пропиленовых звеньев и др.), полимеризация этилена такими системами является наименее изученным разделом анионно-координационной полимеризации. Это обстоятельство является следствием, с одной стороны, крайней неустойчивости самого  $VCl_4$  в углеводородных растворителях (его спонтанным распадом до хлоридов низшей валентности), а с другой стороны — ярко выраженной нестационарности полимеризационного процесса, катализируемого системами на его основе. Поэтому в отличие от систем, включающих галогениды титана, для которых исследование полимеризации этилена доведено до относительно надежного измерения констант элементарных актов, по определению кинетических характеристик полимеризации этилена с участием  $VCl_4$  имеются лишь разрозненные сведения.

В настоящей работе проведено определение числа активных центров  $n_p$  кинетическим и радиохимическим методами при полимеризации этилена системой  $VCl_4 - (изо-C_4H_9)_2AlCl$ , рассчитаны основные константы и сделан сопоставительный анализ результатов, полученных этими методами. Последнее представляло интерес и в связи с тем, что в определении соответствующих констант этими методами для титансодержащих катализаторов имеются существенные расхождения [1].

Очистку этилена, бензола, компонентов катализатора, а также проведение кинетических измерений осуществляли, как и ранее [2, 3].  $C_6H_6O^3N$  подвергали дополнительной осушке и перегонке, его радиоактивность составляла  $18 \text{ мк/моль}$ . Окись углерода, меченную по  $^{14}C$ , получали из радиоактивного муравьинокислого натрия, разлагая последний в вакуумной установке серной кислотой; радиоактивность  $^{14}CO$  составляла  $20 \text{ мк/моль}$ . Молекулярную массу полиэтилена рассчитывали по уравнению [4]:  $[\eta] = 5,1 \cdot 10^{-4} M^{0,725}$ , где  $[\eta]$  — значение характеристической вязкости в тетралине при  $130^\circ$ . Полиэтилен очищали от остатков катализатора и радиоактивных загрязнений путем обработки суспензии полимера в бензole этиловым спиртом,

подкисленным соляной кислотой, с последующей отмыкой полимера дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлор и высушиванием полимера в вакууме при 80° в течение 12 час. Для полимеров с невысокими молекулярными массами, позволяющими проводить их переосаждение из толуола, показана достаточно высокая эффективность такой очистки от радиоактивных загрязнений. Радиоактивность очищенного полимера находили после его скижания в оксимате (модель «IN401 L. S. Sample Oxidizer, Intertechnique») с последующим поглощением  $^{14}\text{CO}_2$  или  $^3\text{H}_2\text{O}$  и определением их радиоактивности на сцинцилляционном  $\beta$ -счетчике спектрометров «SL-300 Intertechnique» или «Beckman», применяя в качестве сцинциллятора 2,5-дифенилоксазол в толуоле (4 г/л). Число центров роста (моль/моль V) определяли по

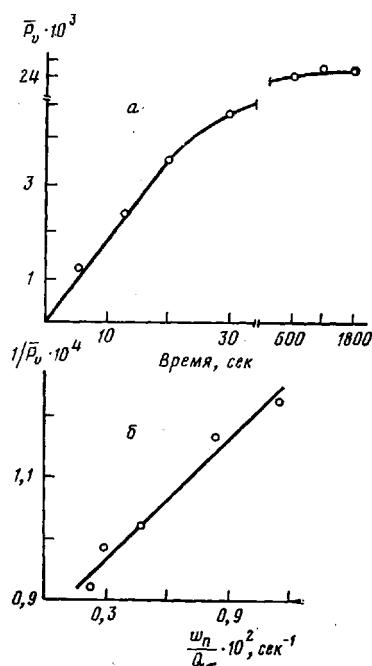


Рис. 1

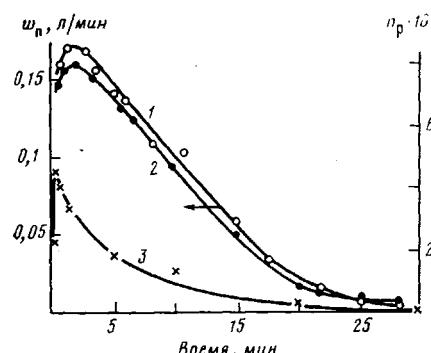


Рис. 2

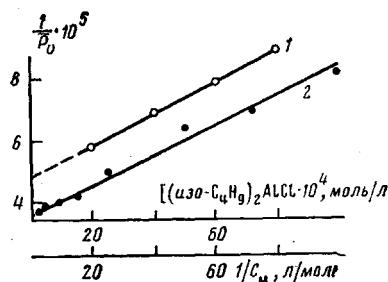


Рис. 3

Рис. 1. Изменение средневязкостной степени полимеризации во времени (а); выполнение зависимости  $1/\bar{P}_v$  от  $w_p/Q_t$  (б). Здесь и на рис. 3, 4: бензол 100 мл; 40°,  $c_{VCl_4}=5 \cdot 10^{-5}$  моль, концентрация этилена 0,04 моль/л, Al/V=10

Рис. 2. Сопоставление скорости полимеризации этилена (1), числа центров роста (2, 3), определенного кинетическим методом по уравнению  $w_p=k_p n_p c_m$  (2) и радиохимическим методом (3)

Рис. 3. Выполнение зависимости  $1/\bar{P}_v$  от  $1/c_m$  (1) и от концентрации  $[(изо-C_4H_9)_2AlCl]$  (2)

уравнению:  $n_p = A Q / q I_{уд} c_V$ , где  $A$  – радиоактивность навески  $q$  (г) полиэтилена, взятого для определения, имп/мин;  $Q$  – количество полиэтилена, образовавшегося ко времени обрыва полимеризации (г),  $I_{уд}$  – удельная активность ингибитора, имп/моль·мин,  $c_V$  – навеска  $VCl_4$ , моль.

Константу скорости роста ( $k_p$ , л/моль·сек) рассчитывали по формуле:  $k_p = w_p / n_p c_m$ , где  $w_p$  – скорость полимеризации в момент обрыва, моль  $C_2H_4$ /моль  $VCl_4$ ·сек,  $c_m$  – концентрация этилена, моль/л.

Как известно, при постоянной температуре, концентрации мономера и компонентов катализатора и в отсутствие реакции ограничения цепи молекулярная масса полимера растет пропорционально длительности полимеризации [5], когда растущие цепи являются «живыми». Для катализитической системы  $VCl_4$  –  $(изо-C_4H_9)_2AlCl$  эти условия выполняются лишь в начальный период полимеризации [3]. Тогда по зависимости  $\bar{P}_v$  от времени реакции  $\tau$  по уравнению

$$d\bar{P}_v/d\tau = \gamma k_p c_m, \quad (1)$$

( $\gamma = \bar{M}_w / \bar{M}_n$  — коэффициент полидисперсности,  $c_m$  — концентрация мономера) можно экспериментально определить константу скорости роста  $k_p$ . Такая оценка для полимеризации этилена при  $40^\circ$  в среде бензола (рис. 1, а) приводит к значению  $k_p^{eff} = 4,4 \cdot 10^3$  л/моль·сек ( $k_p^{eff} = \gamma k_p$ ). По различным данным [6–8] для ванадийсодержащих систем  $\gamma = 1,2–6$ .

Каталитические системы на основе соединений высоковалентного ванадия обладают нестационарным характером действия, что является следствием изменения в ходе полимеризации числа активных центров. Для систем такого типа  $k_p$  более точно может быть определена из уравнения [9]

$$\bar{P}_v = \frac{Q_\tau}{n_p + \int_0^\tau n_p \sum_{j=1}^j k_j c_j^{\alpha_j} d\tau}, \quad (2)$$

где  $Q_\tau$  — количество полимера, образовавшегося во времени  $\tau$ ;  $k_j$  — константа скорости  $j$ -го процесса передачи цепи;  $c_j$  — концентрация соответствующего агента передачи цепи;  $\alpha$  — порядок реакции по  $j$ . Тогда

$$\frac{1}{\bar{P}_v} = \frac{1}{k_p^{eff} c_m} \frac{w_n}{Q_\tau} + \frac{\sum_{j=1}^j k_j c_j^{\alpha_j} d\tau}{k_p^{eff} c_m} \quad (3)$$

В этом уравнении член  $\frac{\sum_{j=1}^j k_j c_j^{\alpha_j} d\tau}{k_p^{eff} c_m}$  в отличие от уравнения (1) отражает

сумму скоростей процессов передачи и кинетического обрыва цепей.

На рис. 1, б приведена зависимость  $1/\bar{P}_v$  от  $w_n/Q_\tau$ , по которой определено  $k_p^{eff} = 7,5 \cdot 10^3$  л/моль·сек, что является величиной, близкой к значению  $k_p^{eff}$ , найденному по уравнению (1). Концентрация активных центров, рассчитанная по уравнению  $w_n = k_p^{eff} n_p c_m$  (рис. 2, кривая 2), не превышает 0,8% от исходной концентрации  $VCl_4$ .

По анализу изменения обратной степени полимеризации от концентрации основных агентов ограничения цепей в системе  $VCl_4$ —(изо- $C_4H_9$ )<sub>2</sub> $AlCl$  (мономера и алюминийорганического соединения) могут быть оценены величины констант ограничения растущих цепей [10]

$$\frac{1}{\bar{P}_v} = \frac{k_0^m c_m + k_0^{Al} c_{Al} + \sum_{i=1}^{j-2} k_{0j-2} c_{0j-2}}{k_p c_m} \quad (4)$$

Такая оценка (рис. 3) приводит к значениям  $k_0^m/k_p = 4,9 \cdot 10^{-5}$  и  $k_0^{Al}/k_p = 3,4 \cdot 10^{-5}$ , а с учетом  $k_p^{eff} = 7,5 \cdot 10^3$  л/моль·сек  $k_0^m = 0,367$  л/моль·сек,  $k_0^{Al} = 0,250$  л/моль·сек.

Использование кинетического метода для определения констант скоростей отдельных реакций и числа центров роста требует целого ряда условных допущений, наиболее существенные из которых сводятся к использованию средневесовой (а вернее, средневискозиметрической) молекулярной массы полимеров вместо среднечисленной. Это приводит к искажениям, с одной стороны, из-за трудностей экспериментального определения  $\gamma$  и его сложных зависимостей от условий полимеризации, а с другой — из-за ошибок в определении характеристической вязкости высокомолекулярных полимеров и их молекулярных масс, а также с произвольным способом пересчета  $[\eta]$  в  $\bar{P}_v$ . Проверить результаты определения  $k_p$  и  $n_p$  кинетическим методом и их надежность представляется возможным независимым радиохимическим методом. Он основан на использовании агентов обрыва растущих цепей, количественно взаимодействующих с центрами роста и при этом молекула-метка, либо часть ее присоединя-

ются к растущей полимерной цепи. Чаще всего для этого используют спирты, меченные тритием в гидроксильной или  $^{14}\text{C}$  в аллоксильной группах. Так, при обрыве реакции полимеризации, катализируемой  $\text{TiCl}_4\text{-Al}\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , с помощью  $\text{CH}_3\text{O}^3\text{H}$  получили радиоактивный полиэтилен, тогда как при использовании  $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$  в качестве ингибитора радиоактивность в полимере не обнаружена [11]. Это свидетельствует о росте полимерной цепи по связи  $\text{Ti}-\text{C}$ , поляризованной следующим образом:  $\text{Kat}^{6+}-{}^6-\text{CH}_2-\text{P}$ , где  $\text{P}$  — полимерная цепь.

Необычные результаты получены при изучении полимеризации пропилена на системе  $\text{VCl}_4-(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$  в среде толуола или гептана

Рис. 4. Радиоактивность полиэтилена как функция времени выдержки катализатора с  $^{14}\text{CO}$ . Удельная радиоактивность оксида углерода 20 мк/моль

Рис. 5. Характер дезактивации активных центров во времени по данным кинетического (1) и радиохимического (2) методов: а — по уравнению (7); б — по уравнению (6). (Данные рис. 4,  $c_{\text{VCl}_4}=5 \cdot 10^{-4}$  моль/л)

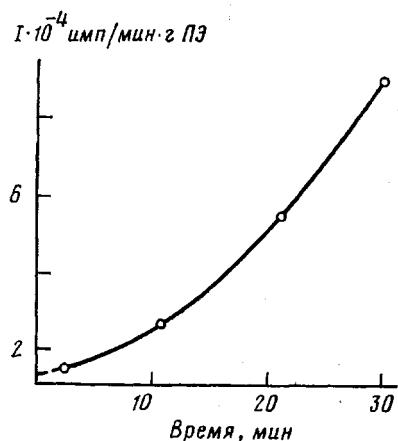


Рис. 4

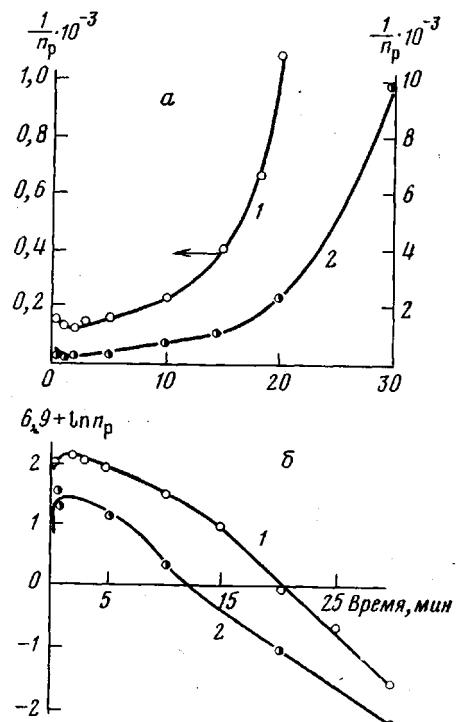


Рис. 5

при  $-78^\circ$  [12]. Было установлено, что ни  $^{14}\text{C}$ , ни  $^3\text{H}$  не входят в образующийся полимер, когда полимеризация обрывалась  $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$  или  $\text{CH}_3\text{O}^3\text{H}$ . Тритий заметно внедрялся в полимер только тогда, когда использовали более кислые бранстедовские кислоты ( $\text{HX}$ ), такие как  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^3\text{H}$  или  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^3\text{H}$ . Эти факты указывают на то, что связь  $\text{V}-\text{C}$  в отличие от  $\text{Ti}-\text{C}$  обладает специфической гидролитической способностью к алкоголизму для протекания которого необходима относительно сильная  $\text{HX}$ . Поэтому в случае слабых  $\text{HX}$  растущая цепь обрывается какой-либо реакцией, отличной от алкоголиза, а частичное внедрение трития в полимер при обрыве реакции полимеризации слабой  $\text{HX}$  в присутствии меченого кумола связывают с гомолитическим расщеплением  $\text{V}-\text{C}$ -связи с одновременным отрывом трития от кумола



Можно было полагать, что эти факты в какой-то степени связаны с экстремальными полимеризационными условиями работы [12], в частности с низкой ( $-78^\circ$ ) температурой полимеризации, и с ограниченной спо-

собностью в этом случае связи V—C к алкоголизу. Поэтому мы провели реакцию обрыва растущих цепей меченным  $\text{CH}_3\text{O}^3\text{H}$  при полимеризации этилена системой  $\text{VCl}_4 - (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$  в температурном интервале 10–40°. Действительно, и в этом случае полученный полиэтилен не обладал радиоактивностью.

Специфическим ингибитором, достаточно подробно изученным в применении к титансодержащим катализаторам для определения числа растущих цепей [13], является  $^{14}\text{CO}$ . Однако недостатком количественного определения  $n_p$  с его применением является возможность внедрения более од-

Таблица 1

Изменение  $n_p$  и  $k_p$  во времени, определенное с помощью  $^{14}\text{CO}$ ,  
при полимеризации этилена системой  $\text{VCl}_4 - (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$   
(40°, бензол,  $C_{\text{C}_2\text{H}_4}=0,04$  моль/л, количество  $\text{VCl}_4=5 \cdot 10^{-5}$  моль,  $\text{Al}/\text{V}=10$ )

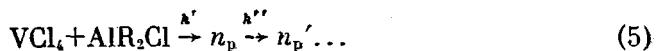
Время до обрыва, сек.	$w_p$ , л/мин	$n_p \cdot 10^3$ , моль/моль	$k_p \cdot 10^3$ , л/моль·сек
5	—	2,21	—
15	—	4,58	—
30	—	4,16	—
60	0,16	3,34	16,3
300	0,15	2,90	18,0
600	0,10	1,41	24,5
1200	0,02	0,34	20,3
1800	0,004	0,10	13,7
Среднее значение $k_p$ $18,5 \cdot 10^3$			

ной молекулы  $^{14}\text{CO}$  по металл-углеродной связи. Так, для катализаторов на основе  $\text{TiCl}_3$  число меток в полиэтилене после выдержки  $^{14}\text{CO}$  в реакционной среде в течение 1 часа увеличивается в 2 раза. В отличие от этого при полимеризации этилена системой  $\text{VCl}_4 - (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$  внедрение  $^{14}\text{CO}$  протекает значительно быстрее: радиоактивность полимера после контакта  $^{14}\text{CO}$  с реакционной средой в течение 30 мин. в 7 раз превышает радиоактивность полимера, определенную экстраполяцией к нулевому времени (рис. 4). Поэтому этот ингибитор может быть применен для рассматриваемой катализитической системы при условии, что время контакта  $^{14}\text{CO}$  с реакционной средой не превышает 2 мин. (рис. 4).

Осуществляя введение  $^{14}\text{CO}$  на разных стадиях полимеризационного процесса, можно непосредственно определить изменение  $n_p$  в ходе полимеризации (рис. 2, 4), рассчитать  $k_p$  и сопоставить эти параметры с полученными кинетическими методами. В табл. 1 приведены значения  $n_p$  и  $k_p$ , определенные с помощью радиохимического метода.

Как видно из табл. 1, катализитическая система  $\text{VCl}_4 - (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$  при полимеризации этилена обладает максимальной активностью (числом центров роста) практически сразу же после смешения компонентов катализатора (на 15 сек.) и за 30 мин. полимеризации  $n_p$  уменьшается в 45 раз, константа скорости роста при этом практически не изменяется и составляет  $(18,5 \pm 5) \cdot 10^3$  л/моль·сек, что лишь в 2 раза превышает значение  $k_p^{\circ}$ , определенное по зависимости  $1/\bar{P}_v$  от  $w_p/Q_v$  (уравнение (3), кинетический метод). Сопоставление характера изменения  $n_p$ , рассчитанного по результатам кинетического и радиохимического методов, приведено на рис. 2 (кривые 2 и 3).

Симбатность в изменении  $w_p$  (рис. 2, кривая 1) и  $n_p$  может свидетельствовать о том, что нестационарность полимеризационного процесса действительно связана лишь с уменьшением  $n_p$ , а не с эволюционными превращениями  $n_p$  в активные центры другого типа, например, по схеме



По-видимому, продукты таких превращений ( $n_p'$ ) не вносят существенного вклада в общую активность катализатора. В свою очередь, ее уменьшение во времени может происходить в результате дезактивации по реакции первого порядка (гомо- и гетеролитический разрыв металлоорганических связей в активном центре), либо за счет их бимолекулярной дезактивации (диспропорционирование  $n_p$ ). В первом случае изменение  $n_p$  во времени описывается уравнением

$$-\frac{dn_p}{d\tau} = k_d n_p \quad \text{и} \quad \ln n_p = -k_d \tau, \quad (6)$$

во втором

$$-\frac{dn_p}{d\tau} = k_d' n_p' \quad \text{и} \quad \frac{1}{n_p} = -k_d' \tau, \quad (7)$$

где  $k_d$  и  $k_d'$  — константы скоростей моно- и бимолекулярной дезактивации активных центров.

Как видно из рис. 5, изменение  $n_p$  не может быть описано одним из законов дезактивации. Можно полагать, что после реакций формирования  $n_p$  (после достижения  $w_{\pi}^{\max}$ ) и до 10–15 мин. процесс сопровождается преимущественной дезактивацией  $n_p$  по реакции второго порядка (рис. 5, a),

Таблица 2

Кинетические параметры полимеризации этилена системой  
 $\text{VCl}_4 - (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$   
(Условия полимеризации как в табл. 1)

Метод определения	$k_p \cdot 10^{-3}$	$k^0 \text{Al}$	$k^0 \text{C}_2\text{H}_4$	$E_a$	$E_a^p$	$\bar{\tau}$ , сек.
	л/моль·сек			ккал/моль		
Кинетический	7,5	0,25	0,37	$3,5 \pm 0,5$	—	80
Радиохимический	18,5	0,65	0,91	—	$1,4 \pm 0,5$	33/γ

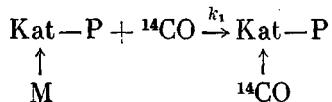
а при больших временах полимеризации — превалирует первый порядок дезактивации  $n_p$  (рис. 5, б). Из линейных участков зависимостей (6) и (7) найдено  $k_d = 2,9 \cdot 10^{-3}$  и  $2,2 \cdot 10^{-3}$  сек $^{-1}$ ,  $k_d' = 1,76 \cdot 10^3$  и  $1,93 \cdot 10^3$  л/моль·сек кинетическим и радиохимическим методом соответственно.

В табл. 2 приведен сопоставительный анализ основных параметров полимеризации этилена системой  $\text{VCl}_4 - (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ , рассчитанных с помощью сопоставляемых методов. Энергия активации роста  $E_a^p$  и эффективная энергия активации полимеризации  $E_a$  определены по аррениусским зависимостям констант скоростей роста и максимальных скоростей полимеризации в интервале температур 10–40°.

Как видно из данных табл. 2, значения параметров, определенные с помощью кинетического и радиохимического методов, отличаются в значительно меньшей степени, чем в случае титанодержащих катализаторов (например, для двуххлористого титана различие в значениях  $\bar{\tau}$  достигает величины 55γ [14]). Полагают [1], что такое расхождение для титанодержащих систем кроме вышеперечисленных допущений может быть следствием того, что в кинетическом методе определение  $n_p$  сводится к определению среднего времени жизни макромолекулы  $\bar{\tau}$ , включающему кроме величины среднего времени роста (сумма времен актов внедрения всех звеньев мономера) также временную обратимую дезактивацию (например, «дремлющие» центры), происходящую с сохранением связи растущей макромолекулы с катализатором и приводящую к уменьшению суммарной скорости полимеризации. Радиохимическим методом определяется среднее время роста материальной цепи. В нашем случае  $\bar{\tau} = \bar{P}_v^{\text{стап}} / k_p^{\phi} c_m$ , опреде-

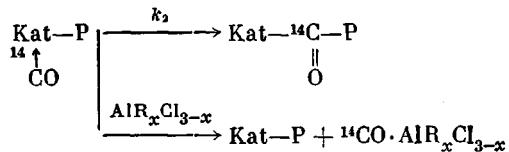
ленное кинетическим (рис. 1, а,  $\bar{P}_v=24\,500$ ) и радиохимическим методами, составляет соответственно 80 и  $33/\gamma\text{ сек}^{-1}$  (табл. 2).

По-видимому, столь существенные различия в применяемых методах для титан- и ванадийсодержащих катализаторов связаны со следующим. Определение  $n_p$  с помощью  $^{14}\text{CO}$  основано на его количественном вхождении в растущую полимерную цепь и протекает в две стадии, первой из которых является химическая адсорбция CO на вакантных координационных центрах с вытеснением мономера M:



На этой стадии, протекающей очень быстро, происходит прекращение актов внедрения мономера в растущую цепь из-за блокировки ингибитором центров координации мономера. Следует также отметить, что CO, как конкурирующий лиганд, вытесняет из координационной сферы не только молекулу мономера, но и соединения, приведшего к временной дезактивации активного центра (если их донорно-акцепторные свойства сопоставимы), и тогда не должно быть существенных различий между числом растущих и «древлющих» центров. Если же координационная способность временно дезактивирующего соединения выше, чем CO, то такие центры должны быть отнесены к дезактивированным в кинетическом и радиохимическом аспектах.

Второй (лимитирующей) стадией является внедрение координированного CO в полимер по связям M-C, протекающее путем премещения молекулы ингибитора в координационной сфере переходного металла (в центре роста). Однако на этой стадии CO может, с одной стороны, внедряться в растущие полимерные цепи (константа скорости такой реакции  $k_2$  уменьшается с увеличением прочности связи CO в активном центре), а с другой стороны, может происходить его десорбция (перекоординирование) с активного центра с помощью  $R_2\text{AlCl}$  или более «кислыми» продуктами, образующимися в реакционном объеме, например  $\text{RAlCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  и др. Реакции обменного перекоординирования типа  $\text{TiCl}_4 \cdot m\text{D} + n\text{AlR}_x\text{Cl}_{3-x} \rightleftharpoons \text{TiCl}_4 + m\text{D} \cdot \text{AlR}_x\text{Cl}_{3-x}$  имеют место в модифицированных комплексных катализаторах [15]. Поэтому



Возможно, с последним связан тот факт, что катализитические системы на основе комплексов переходных металлов с CO в сочетании с  $(изо-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$  проявляют активность в полимеризации этилена [16], а также значительная (до 80%) реактивация систем на основе  $\text{TiCl}_3$  после вакуумирования CO [17]. Таким образом, неколичественный расход координированного CO в направлении внедрения в растущие цепи может быть одной из причин значительно заниженного числа  $n_p$ , определяемого радиохимическим методом. По всей вероятности, ванадий в активном центре образует менее прочные аддукты с CO (хотя бы по той причине, что соединения ванадия менее сильные кислоты Льюиса, чем соответствующие титановые), а природа связи V-C способствует тому, что внедрение CO в полимерную цепь проходит значительно легче, чем в случае титансодержащих катализаторов. Это подтверждается и более быстрым внедрением  $^{14}\text{CO}$  при выдерживании его в реакционном объеме во время полимеризации этилена на системе  $\text{VCl}_4 - (изо-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$  (рис. 4). Результатом этого являются

сравнительно близкие значения кинетических параметров, определенные различными методами, для рассматриваемой катализитической системы.

Авторы благодарят Ф. С. Дьячковского за внимание к работе и ценные дискуссии.

Отделение Института  
химической физики  
Институт химии нефти  
и природных солей АН КазССР

Поступила в редакцию  
12 VII 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. И. Ермаков, В. А. Захаров, Успехи химии, 41, 377, 1972.
2. А. Д. Помогайло, П. Е. Матковский, Г. А. Бейхольд, Высокомолек. соед., A13, 1931, 1971.
3. А. Д. Помогайло, П. Е. Матковский, В сб. Химия нефти и нефтехимический синтез, «Наука», Алма-Ата, 1970, стр. 142.
4. L. N. Tung, J. Polymer Sci., 24, 333, 1957.
5. G. Bier, W. Hoffmann, G. Seydel, Makromolek. Chem., 58, 1, 1962.
6. J. C. W. Chien, J. Polymer Sci., A1, 1839, 1964.
7. D. Breslow, N. Newburg, J. Amer. Chem. Soc., 81, 81, 1959.
8. W. L. Carrick, R. W. Kluiber, E. F. Bonner, L. H. Wartman, F. M. Rugg, J. J. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 82, 3883, 1960.
9. G. Natta, J. Polymer Sci., 34, 21, 1959.
10. И. Н. Мешкова, С. М. Куманькова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1547, 1816, 1961; И. Н. Мешкова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 808.
11. G. F. Feldman, E. Perry, J. Polymer Sci., 46, 217, 1960.
12. A. Zambelli, C. Sacchi, Makromolek. Chem., 175, 2213, 1974.
13. N. B. Chumaevskii, V. A. Zakharov, G. D. Bukatov, G. I. Kuznetzova, Yu. I. Yermakov, Makromolek. Chem., 177, 747, 1976; V. A. Zakharov, N. B. Chumaevskii, G. D. Bukatov, Yu. I. Yermakov, Makromolek. Chem., 177, 763, 1976.
14. В. А. Захаров, Г. Д. Букатов, В. К. Дудченко, Ю. И. Ермаков, Кинетика и катализ, 16, 417, 1975.
15. А. Д. Помогайло, В сб. Химия нефти и нефтехимический синтез, «Наука», Алма-Ата, 1970, стр. 76.
16. В. П. Шадрина, А. Д. Помогайло, В. П. Коновалов, Материалы I Республиканской конференции по нефтехимии, «Наука», Алма-Ата, 1969, стр. 70.
17. J. Mejzlik, M. Lesna, Makromolek. Chem., 178, 261, 1977.

## COMPARISON OF THE KINETIC AND RADIOCHEMICAL METHODS OF THE DETERMINATION OF THE RATE CONSTANTS IN THE POLYMERIZATION OF ETHYLENE BY THE SYSTEM $VCl_4/(iso-C_4H_9)_2AlCl$

Pomogajlo A. D., Bajshiganov E., Mambetov U. A., Khvostik G. M.

### Summary

The number of propagation centers ( $n_p$ ) has been determined and the propagation and chain transfer rate constants and the average life time of the propagating chains ( $\tau$ ) have been calculated for the polymerization of ethylene with the system  $VCl_4/(iso-C_4H_9)_2AlCl$  by the kinetic (on the dependence of  $1/P_o$  on  $w_t/Q_\tau$ ) and radiochemical (with the aid of  $^{14}CO$ ) methods. Nonstationary state of this system is due to the decrease of  $n_p$  with time (45 times less during 30 min). The values of  $k_p$  calculated by kinetic and radiochemical methods are rather close one to another:  $7.5 \cdot 10^3 \text{ l/mol sec}$ ,  $\tau=80$  and  $33/\gamma \text{ sec}$ . For the vanadium-containing systems the  $^{14}CO$  incorporation is relieved as compared with the titanium-containing systems (because of the lower acidity of vanadium centers and specificity of V-C bond).